

В.Г. ЛИТОВЧЕНКО

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680; e-mail: lvq@isp.kiev.ua)**ДОСЛІДЖЕННЯ РЕКОМБІНАЦІЙНИХ
ПАРАМЕТРІВ СОНЯЧНОГО КРЕМНІЮ МЕТОДОМ
СПЕКТРОСКОПІЇ ПОВЕРХНЕВОЇ ФОТО-ЕРС**

УДК 539

Методом комбінованої поверхневої спектроскопії фото-ерс $V_{sc}(\lambda)$ досліджено фундаментальні рекомбінаційні параметри фоточутливого сонячного кремнієвого матеріалу. Запропонований метод проаналізовано на прикладі 4-х типових кремнієвих структур: 1) пластини промислового фоточутливого кремнію з хімічно травленою (реальною) поверхнею; 2) структури з імплантованою рекомбінаційно-активною домішкою (Fe^+); 3) структури SiO_2-Si з фронтальним інверсним каналом; 4) структури з дифузійним $p-n$ -переходом. Проведено порівняння з формулами для різних актуальних випадків, а саме для спектрів прямих та зворотних фото-ерс V_{sc} , $1/V_{sc}$ в координатах прямого та оберненого коефіцієнта поглинання k та $1/k$. Розраховано наступні рекомбінаційні характеристики сонячного кремнію: швидкості поверхневої та об'ємної рекомбінації S та V_v ; координаційна залежність приповерхневих рекомбінаційно-активних домішок та структурних технологічних домішок та дефектів в області приповерхневого просторового заряду.

Ключові слова: метод комбінованої поверхневої спектроскопії фото-ерс, сонячний кремній, поверхневий просторовий заряд.

1. Вступ

Параметри об'ємної рекомбінації фоточутливого кремнієвого матеріалу, а також кремнієвих сонячних елементів (СЕ) раніше досліджувались багатьма лабораторіями, використовуючи, зокрема, фотовольтаїчну спектроскопію [1–11]. В сучасних СЕ з фронтально розташованими бар'єрами поверхнева рекомбінація зменшена завдяки її екрануванню сильно легованими тонкими шарами, які формують рекомбінаційний бар'єр для фотонів.

Поверхнева рекомбінація виявляється більш критичною в низці інших випадків, а саме для новітніх тильно-бар'єрних СЕ (в Свенсонівській конструкції, для багатошарових структур та ін.), тобто тих СЕ, в яких на освітлюваний поверхневий бар'єр впливає старіння та інші зовнішні фактори. В той же час дослідження приповерхневої області таких приладів, а також сонячного кремнієвого матеріалу, є недостатнім, зокрема, стосовно впливу поверхневого легованого шару, дефектів від технологічної обробки, визначення товщинного та енергетичного розподілу пасток поблизу поверхні, ролі поверхневого просторового заряду (ППЗ)

та ін. У цій роботі особливий акцент робиться на розгляді короткохвильової частини спектрів фото-ерс, де поверхневі ефекти проявляються найбільш яскраво.

2. Експеримент

Для отримання узагальнених результатів було досліджено чотири типи зразків:

1. Кремнієві пластини p -типу з товщиною 400 мкм, з хімічно травленою (CP-4) "реальною" поверхнею, яка характеризується відносно малою густиною поверхневих станів $N_{ts} \geq 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $S \sim 10^2-10^3 \text{ см/с}$.

2. Той самий матеріал, але легований Fe методом іонної імплантації до концентрації $N_{ts} \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (див. рис. 1). Імплантація використовувалась для створення моделі зразка з заданим поблизу поверхні розподілом (доза 10^{15} см^{-3} , енергія іонів $E_i = 10^5 \text{ eV}$).

3. Зразок СЕ з $p-n$ переходом формувался стандартною дифузією донорних домішок.

4. Сонячний елемент з індукованим поверхневим каналом (Шотткі шар), покритий сітчастим Al контактом (формувався вакуумним напылен-

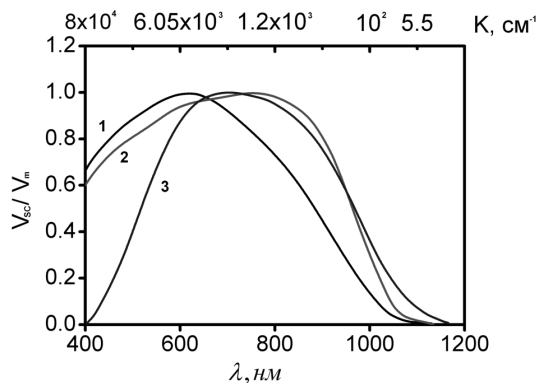


Рис. 1. Фотовольтаїчні спектри $V_{SC}(\lambda)$ для пластин сонячного кремнію: 1, 2 – реальна поверхня (хімічно травлена), 3 – для поверхні, імплантованої іонами Fe^+

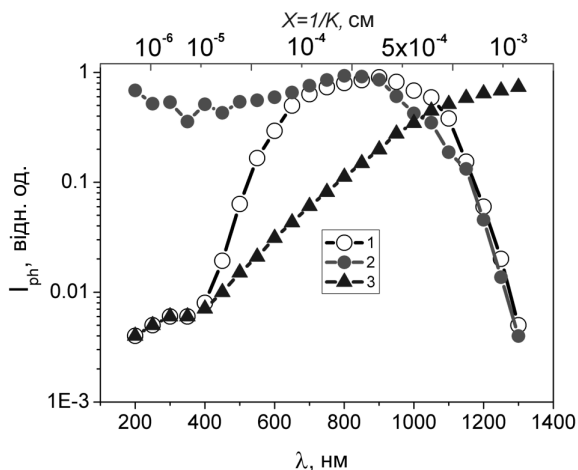


Рис. 2. Спектри фотоструму $I_{ph}(\lambda)$ для зразків сонячного кремнію з наступними бар'єрами: 1 – дифузійно виготовлений $p-n$ -бар'єр; 2 – поверхневий бар'єр SiO_2-Si ; 3 – спектр оберненої $1/I_{ph}(1/k)$ для дифузійного сонячного елемента з $p-n$ -переходом

ням). У цьому випадку пластини окислювались за MIS технологією при відносно низьких температурах (800–900 °C) щоб запобігти збільшенню рекомбінаційних втрат та легування об'єму [8, 9]. Вбудований в SiO_2 -шар заряд досягав величин $(1-5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, що спричиняє формування досить великого виснаженого чи інверсного поверхневих каналів та незначних $p-n$ -переходів з глибиною $\sim 10^{-5} \text{ см}$ (рис. 2).

У всіх випадках зразки були леговані домішкою В з концентрацією $p \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (питомий опір $\sim 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, дифузійна довжина неосновних носіїв $L_D \sim 20-300 \text{ мкм}$).

Спектральні характеристики вимірювались за допомогою стандартного спектрометра SMP-3 при низьких рівнях освітлення в діапазоні $10^{12}-10^{14} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{с}$ у видимому та УФ діапазонах, та при більших інтенсивностях $10^{14}-10^{16} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{с}$ у ближній ІЧ спектральній області.

3. Теоретичний аналіз та обговорення

Спектральні характеристики всіх розглянутих типів зразків наведено на рис. 1 та 2 – як функції довжини хвилі λ та коефіцієнта поглинання k . Як видно з рисунків, у всіх випадках у діапазоні 500–800 нм спостерігається насичення величини фотоерс, що типово для кремнієвого матеріалу. Права частина спектра демонструє плавний спад, звідки, застосовуючи формулу (1), можна розрахувати дифузійну довжину нерівноважних носіїв струму L_D , а також визначити ступінь її однорідності по поверхні.

В нормалізованому вигляді відносно плато V_{SC}^m формула для фотоерс має вигляд [1–4]:

$$V_{SC}(k) = V_{SC}^m \left[1 - \frac{\exp[-k L_{SC}]}{1 + k L_D} \right] = V_{SC}^m \frac{k L_D}{1 + k L_D}, \quad (1a)$$

$$(V_{SC}/V^m)^{-1} = \frac{k L_D + 1}{1 + k L_D - \exp[-k, L_{SC}]} \approx \approx 1 + 1/k L_D. \quad (1b)$$

Останнє співвідношення задає фотоерс в оберненому масштабі.

Приведене співвідношення є узагальненою формулою Гартнера [1–3]: вона враховує вплив об'ємної рекомбінації та рекомбінації в області просторового заряду (ОПЗ) через довжину дифузії та товщину ОПЗ відповідно $L_D = [\tau D]^{0.5}$ та L_{SC} . Вплив додаткової рекомбінації в ОПЗ описується від'ємним доданком $-\exp(-k L_{SC})$, який зменшує нормовану $1/V_{SC}$ до 1 (мінімального значення) не при $k^{-1} = 0$, а при певній величині, що визначається рівнянням $\exp(-k L_{SC}) = k L_D$, як це видно з рис. 3. Отже, з цих двох співвідношень стає можливим визначити ці два параметра: довжину дифузії та товщину екранування, які для типового сонячного кремнію виявились такими: $(2-10) \cdot 10^{-3} \text{ см}$ та $(1-0,1) \cdot 10^{-4} \text{ см}$ відповідно, що якісно узгоджується з електричними вимірами.

Наступними розрахованими параметрами були швидкості поверхневої S та об'ємної V_v рекомбінації, які визначались за формулами $S = D/L_{DS}$ (в іншому наближенні $S \approx 1/k_s \tau_s$), $V_v = D/L_D$, де поверхнева довжина дифузії оцінюється з нахилу початкової ділянки спадаючої ділянки правої гілки спектра фото-ерс, тобто з ефективної довжини дифузії L_D^* (рис. 3):

$$1/L_D^{2*} = 1/L_{DV}^2 + 1/L_{DS}^2.$$

Отже, з рис. 3, лінія 1, маємо: $S = 10^3$ см/с, $V_v = 10^4$ см/с. Для всіх інших типових структур сонячного кремнію визначальною також є об'ємна рекомбінація.

Розглянемо тепер третю, найбільш короткохвильову частину спектра фото-ерс, де спостерігається значний спад величини фото-ерс по мірі наближення збудження до поверхні (рис. 1, 2). Тут співвідношення вже також не виконується, спостерігається спад, а при найменших довжинах хвиль знову спостерігається насичення. Раніше ця ділянка спектра фото-ерс не аналізувалась у зв'язку з недостатніми експериментальними даними.

Однією з причин зменшення величини фото-ерс може бути методична причина, а саме – порушення режиму лінійності (малосигнальності):

$$V_{SC} = \text{const } \Delta n/n_0, \quad (2)$$

коли поверхневий бар'єр змінюється по логарифмічному закону

$$V_{SC} = \text{const } \ln(1 + \exp[-Y_S] \Delta n/n_0). \quad (3)$$

Для інверсного бар'єра величина V_{SC} може досягати максимуму аж до величини забороненої зони:

$$\Delta Y_S = 2U_B - \ln \Delta n \approx 2U_B = \text{const}. \quad (4)$$

Така зміна бар'єра, як уже відзначалось, може включити нові рекомбінаційно-активні рівні і викликати різкий спад фото-ерс. Однак паралельно впливає ефект протилежної дії, а саме – в зменшеному бар'єрі зменшується поле ОПЗ, а, отже, і вплив рекомбінації в ОПЗ. Такий режим зі зміною рівня збудження є типовим для приладів СП, однак при вимірюванні спектральних характеристик $V_{SC}(\lambda)$ зберігається лінійний (малосигнальний) режим.

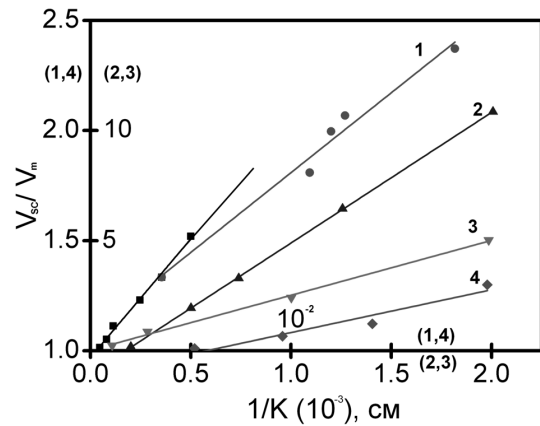


Рис. 3. Залежність оберненої фото-ерс від оберненого коефіцієнта поглинання. Зразки 1, 3 – леговані залізом. Зразки 2, 4 – з хімічно травленою поверхнею

Розглянемо далі вираз для оберненої фото-ерс, який є більш зручним для виділення різних механізмів формування короткохвильового спектра фото-ерс в координатах оберненої товщини збудження нерівноважних носіїв заряду $x = 1/k(\lambda)$:

$$\frac{V_{SC}^{\max}}{V_{SC}(\lambda)} = C V_{SC}^{-1} = C \frac{e}{kT} \frac{L_D}{J_L} \frac{n_0(x) R_t(x)}{e^{-Y_S} - 1}, \quad (5)$$

$$C = V_{SC}^{\max} = \frac{kT}{e} J_L \frac{(q_S + 1) (e^{-Y_S} - 1)}{n_0^m R^m} \times \left(1 - \frac{\exp(-k^m L_{SC})}{1 + k^m L_D} \right), \quad (6)$$

де $k(\lambda)$ – експериментально визначена функція, V_{SC}^m – плато на залежності $V_{SC}(\lambda)$, $R(x)$ – рекомбінаційний темп, J_L – інтенсивність генерації носіїв в одиниці об'єму за одиницю часу, $n(x)$ – концентрація рівноважних носіїв в об'ємі, $x = 1/k$ – глибина генерації носіїв, L_{SC} – ефективна товщина області поверхневого просторового заряду (типово $L_{SC} \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ см), k – коефіцієнт поглинання світла, L_D – об'ємна дифузійна довжина збуджених носіїв, I – генерація фото носіїв в см²/с, q_S – фактор прилипання збуджених носіїв.

Сумарний темп рекомбінації включає рекомбінаційну ймовірність об'єму $1/\tau_v$, поверхні $1/\tau_s$ та рекомбінацію в приповерхневому шарі $1/\tau_t(x)$:

$$R = \sum \frac{1}{\tau_i} = \frac{S}{L_D} + \frac{1}{\tau_v} + \frac{1 + L_{SC}}{\tau_t(x)}, \quad (7)$$

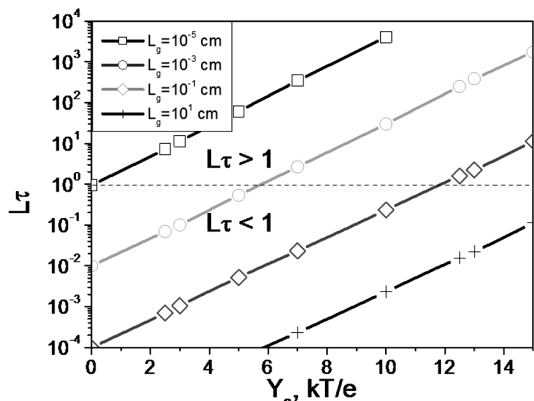


Рис. 4. Залежність величини L_τ від вигину зон Y_S для різних величин довжини дифузії

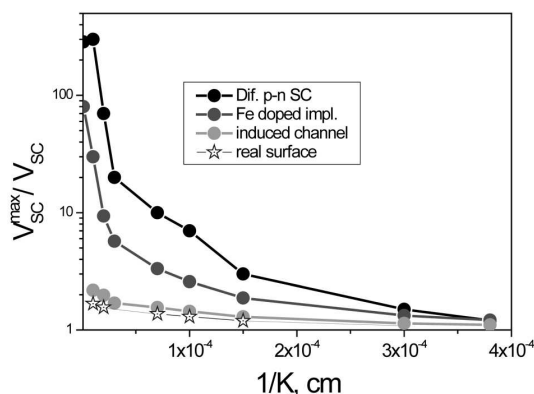


Рис. 5. Залежність оберненої фото-ерс $1/V_{SC}$ від глибини поглинання світла $1/k$ для різних зразків (нумерація кривих – знизу вгору): 1, 2 – реальна (хімічно травлена) поверхня, 3 – поверхня, імплантована іонами Fe^+ , 4 – дифузійний сонячний фотоелемент

$$L_- = \frac{I}{L_D} \int_0^{L_{SC}} \exp(-Y(x)) dx, \quad (8)$$

$$L_\tau^{SC} = \frac{\tau_v}{L_D} \int_0^{L_{SC}} \exp(-Y(x)) / \tau(x) dx, \quad (9)$$

де Y_S – поверхневий вигин зон в одиницях kT/e , L_- , L_t^{SC} – фактор додаткової рекомбінації в ОПЗ, S – поверхнева рекомбінація, $S \sim 10^2-10^3$ см/с, яка відносно об’ємної $V_v = 10^3-10^4$ є малою.

Деякі з цих величин в типових випадках сонячного кремнію не залежать від режиму вимірювання (як n , I), але інші залежать від параметрів

приладу. Отже, нижче розглянемо такі характеристики:

1. S – швидкість поверхневої рекомбінації.
2. $N_t(x)$ – легування поблизу поверхні сонячного елемента, що визначається специфікою технології.
3. L_τ^{SC} збільшує величину V_{SC} завдяки просторовому заряду.
4. Технологічні фактори: механічні та хімічні обробки.

4. Аналіз експериментальних даних та обговорення

В типових умовах сонячного кремнію реалізуються такі основні механізми рекомбінації, які визначають параметри фото-ерс: об’ємна рекомбінація (описується швидкістю рекомбінації $V_v = L_D/\tau_v$); поверхнева рекомбінація $S = (D/\tau)^{1/2} = L_{DS}/\tau_s$; рекомбінація в ОПЗ, описується L_- ; глибше за $x > L_D$ величина $V_v = \text{const}$, а S та L_- будуть зменшуватись до нуля. Але поблизу поверхні $\tau_{(x)}$ може змінюватись під дією електричного поля ОПЗ та дифузії носіїв. Це є наслідком сегрегації та дифузії домішок (як імплантованих, так і фонових), наявності механічних напружень, які приводять до генерації/релаксації дефектів різних типів під час технологічних обробок [10–12]. Ці процеси також суттєво залежать від вихідного матеріалу [13].

У деяких публікаціях ці приповерхневі фактори замінювались феноменологічною поверхневою швидкістю рекомбінації, яка у обчисленнях приймала неприродно великі значення ($\sim 10^7-10^9$ см/с) [7, 8]. Більш прийнятним можна вважати неоднорідність поблизу поверхні завдяки розподілу в приповерхневому шарі додаткових рекомбінаційних центрів та вплив поля ОПЗ [1–4, 9, 14].

Розглянемо ці фактори детальніше. Рекомбінація в ОПЗ проілюстрована на рис. 4. Вона стає істотною для досить великих величин згинів зон $Y_{S0} > U_B$ (U_B – рівень Фермі в об’ємі). Ця величина була оцінена теоретично за формулами (8), (9) і наведена на рис. 4. Як уже відзначалось, для приладів СЕ типовим є значні інтенсивності освітлення $I \sim (0,1-10)I_{SOC}$, що відповідає рівням інжекції $\sim \Delta n = I_v \tau_v \sim 10^{15}$ см $^{-3}$, тобто відповідає нелінійному режиму ($\Delta n/n_0 \sim 1$). Отже, в типовому режимі роботи сонячного елемента рекомбінація в ОПЗ буде неістотною, (див. рис. 3, крива 1).

Отже, для типового сонячного кремнієвого матеріалу та fotocутливого p - n -переходу (дані проілюстровано на рис. 1, 2, 5) типовим є домінування об'ємних рекомбінаційних процесів та рекомбінації у вузькому приповерхневому шарі, при цьому останній поширюється навіть глибше, ніж товщина ОПЗ ($x \geq 3$ мкм).

На рис. 5 наведено дані по оберненим спектрам фото-ерс, розраховані в масштабі обернених координат для всіх досліджених типів зразків. Для зразків, легованих Fe, спостерігалось помірковане виснаження з вигином зон $Y_{S0} \sim -U_B \sim 7kT/e$ та розподілом введеного заліза з густиною $N \sim \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, товщиною проникнення $\sim 10^{-5} \text{ см}$, що якісно узгоджується з передбаченням за програмою імплантації.

Ще глибше спостерігається "хвіст" до $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ см}^2$, який ми пов'язуємо з швидкокодифундуючими дефектами вздовж границь мультикристалічного матеріалу [15–17].

Для нелегованих зразків спостерігалось невелике виснаження з вигином зон $Y_{S0} \leq 7kT/e$, а слабкий спад V_{SC} , ймовірно, зумовлений впливом поверхневих домішок, що типово для низькотемпературного окислення кремнію [5], рис. 5.

На тому самому рисунку показано різку зміну оберненої V_{SC} від товщини проникнення світла для стандартного дифузійного p - n -переходу, коли сигнал V_{SC} в короткохвильовій області зменшується більш ніж на два порядки, рис. 5. Сильний спад на товщині ($\sim 10^{-5} \text{ см}$) відбувається завдяки поверхневому легуванню, середній спад – завдяки рекомбінації в розвиненому ОПЗ p - n -переходу, а довгий "хвіст" – завдяки порушеній частині об'єму, локалізованого поблизу поверхні приладу.

5. Висновки

Використовуючи узагальнюючу теорію спектрів оберненої поверхневої фото-ерс, яка враховує низьку важливих факторів (поверхневу та об'ємну рекомбінації, дифузійну довжину L_D , просторовий розподіл рекомбінаційних центрів поблизу поверхні $N_t(x)$, параметри рекомбінації в області приповерхневого заряду, вигин зон Y_S та товщину ОПЗ, коефіцієнт поглинання світла k та глибину його поглинання $x = 1/k$), запропоновано метод розрахунку електричних параметрів кремнієвого матеріалу та структур, виготовлених з сонячно-

го кремнію: тонкоплівкової структури, тестові приладні структури МОН та з дифузійним каналом, іонно-леговані структури.

Висловлюю подяку В.А. Скришевському, В.Г. Попову та В.П. Мельнику за корисне обговорення даної статті.

Роботу підтримано Проєктами III-5-II та III-10-15 НАН України.

1. W. Gartner, Phys. Rev. **105**, 823 (1957).
2. V.A. Zuev and V.G. Litovchenko, Phys. Stat. Solidi (a), **16**, 751 (1966); V.A. Zuev, V.G. Litovchenko, and V.V. Antoshchuk, Surf. Sci. **32**, 365 (1972).
3. N.L. Dmitruk, Yu V. Kryuchenko, V.G. Litovchenko, V.G. Popov, and M. A. Stepanova, Phys. Stat. Sol. A **124**, 183 (1991).
4. А.П. Горбань, В.Г. Литовченко, В.Г. Попов, А.А. Серба, Физ. Техн. Полупр. **11**, 1400 (1977).
5. В.Г. Литовченко, А.П. Горбань, *Основы физики микроразлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник* (Наукова думка, Киев, 1978).
6. L. Kronik and Y. Shapira, Surf. Sci. Rep. **37**, 1 (1999).
7. А.П. Горбань, В.П. Костылев, А.В. Саченко, А.А. Серба, В.В. Черненко, Оптоелектр. Полупров. Техн. **37**, 61 (2002).
8. A.V. Sachenko, V.P. Kostylev, and V.G. Lytovchenko, Ukr. J. Phys. **58**, 142 (2013).
9. V.G. Litovchenko, V.M. Naseka, and A.A. Evtukh, Ukr. J. Phys. **57**, 71 (2012).
10. D. Krüger, H. Rücker, B. Heinemann, V. Melnik, R. Kurps, D. Bolze, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 455 (2004).
11. B. Romanjuk, V. Klado, V. Melnik, V. Popov, V. Yukhymchuk, A. Gudymenko, Y. Olikh, G. Weidner, D. Krüger, Mat. Sci. Semicond. Process. **8**, 171 (2005).
12. O. Oberemok, V. Klado, V. Litovchenko, B. Romanyuk, V. Popov, V. Melnik, A. Sarikov, O. Gudymenko, J. Vanhellefont, Semicond. Sci. Techn. **29**, 055008 (2014).
13. В.Г. Литовченко, Б.М. Романюк, В.Г. Попов, В.П. Мельник, О.С. Оберемок, В.П. Кладько, І.П. Лісовський, В.В. Стрельчук, В.В. Черненко, В.О. Шаповалов, Металлофизика и новейшие технологии **33**, 873 (2011).
14. В.Г. Литовченко, В.М. Стріха, *Сонячна енергетика: порядок денний для світу й України* (К.І.С., Київ, 2015).
15. O. Korotchenko, A. Podolian, V. Kuryliuk, B. Romanyuk, V. Melnik and I. Khatsevich, Journal of Applied Physics **111**, 063501 (2012).
16. O. Nichiporuk, A. Kaminski, M. Lemiti, A. Fave, S. Litvinenko, and V. Skryshevsky, Thin Solid Films **511–512**, 248 (2006).
17. O. Nichiporuka, A. Kaminskia, M. Lemitia, A. Favea, and V. Skryshevsky, Solar Energy Materials & Solar Cells **86** 517 (2005).

Одержано 17.07.15

В.Г. Литовченко

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ
ПАРАМЕТРОВ СОЛНЕЧНОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ
СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ФОТО-ЭДС

Резюме

Методом комбинированной поверхностной спектроскопии фото-эдс $V_{sc}(\lambda)$ исследованы фундаментальные рекомбинационные параметры фоточувствительного солнечного кремниевого материала. Предложенный метод проанализирован на примере 4-х типовых кремниевых структур: 1) пластины промышленного фоточувствительного кремния с химически травленной (реальной) поверхностью; 2) структуры с имплантированной рекомбинационно-активной примесью (Fe^+); 3) структуры SiO_2 -Si с фронтальным инверсным каналом; 4) структуры с диффузным p - n -переходом. Проведено сравнение с формулами для различных актуальных случаев, а именно для спектров прямых и обратных фото-эдс V_{SC} , $1/V_{SC}$ в координатах прямого и обратного коэффициентов поглощения k и $1/k$. Рассчитаны следующие рекомбинационные характеристики солнечного кремния: скорости поверхностной и объемной рекомбинаций S и V_v ; координационная зависимость приповерхностных рекомбинационных активных примесей и стру-

ктурных технологических примесей и дефектов в области приповерхностного пространственного заряда.

V. G. Lytovchenko

SURFACE PHOTOVOLTAGE
SPECTROSCOPY RESEARCH OF SOLAR
SILICON RECOMBINATION PARAMETERS

S u m m a r y

Fundamental recombination parameters of a photosensitive solar silicon material have been studied using the surface photovoltage spectroscopy. The method proposed is analyzed on the basis of photosensitive silicon structures of four types: industrial photosensitive Si wafers with the chemically etched (real) surface, structures with the implanted recombination-active Fe^+ impurity, SiO_2 -Si structures with the surface-induced inversion channel, and structures with the diffused p - n junction. A comparison with the formulas obtained for the spectra of direct, V_{SC} , and inverse, $1/V_{SC}$, photovoltages in terms of the absorption coefficient k and its reciprocal quantity $1/k$ is carried out. The surface and bulk recombination rates and the distributions of recombination-active impurities, structural technological impurities, and defects in the near-surface charge region of solar silicon are calculated.