

Повышение эффективности кремниевых солнечных элементов легированием никелем

З. Т. Кенжаев^{a*}, Н. Ф. Зикриллаев^a, К. С. Аюпов^a,
К. А. Исмаилов^b, С. В. Ковешников^a, Т. Б. Исмаилов^b

^aТашкентский государственный технический университет, Ташкент, 100095, Узбекистан

^bКаракалпакский государственный университет, Нукус, 230112, Узбекистан

*e-mail: zoir1991@bk.ru

Поступила в редакцию 04.10.2022

После доработки 28.03.2023

Принята к публикации 04.04.2023

Показано, что в приповерхностной области солнечных элементов (СЭ) концентрация атомов никеля выше, чем в объеме, на 2–3 порядка, поэтому скорость геттерирования в данной области больше. Экспериментально определены оптимальные режимы геттерирования кластерами никеля (то есть диффузии никеля – $T = 800–850$ °С, дополнительного термического отжига – $T = 750–800$ °С) и структура кремниевого СЭ, позволяющая повысить его эффективность на 25–30% относительно контрольной. Выявлены физические механизмы влияния процессов диффузии примесных атомов никеля и дополнительного термического отжига на состояние атомов никеля в приповерхностной области и базе СЭ и соответственно на параметры СЭ. Созданы физические модели структуры кластера атомов никеля в кремнии и процесса геттерирования быстро диффундирующих примесей кластерами атомов никеля. Оценена энергия связи $\sim 1,39$ эВ атомов быстро диффундирующих примесей с кластером никеля. Расчет показывает, что легирование никелем может увеличить время жизни неосновных носителей заряда в 2–4 раза, а коэффициент собирания – в 1,4–2 раза. Экспериментально продемонстрировано увеличение времени жизни неосновных носителей заряда до 2 раз и рост эффективности СЭ на 25–30%.

Ключевые слова: кремниевый солнечный элемент, диффузия, кластеры никеля, рекомбинационные центры, геттерирование, энергия связи

УДК 621.315.592

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.3.61>

ВВЕДЕНИЕ

В современном промышленном производстве солнечных элементов (СЭ) наблюдается тенденция [1] увеличения доли СЭ, изготовленных на основе «солнечного кремния», что объясняется его дешевизной. Солнечный кремний имеет меньшее время жизни неосновных носителей заряда (ННЗ), что затрудняет получение высокого коэффициента полезного действия [2].

Для повышения эффективности кремниевых СЭ требуется увеличить коэффициент собирания и время жизни фотогенерируемых носителей заряда [3], а также уменьшить оптические и электрические потери энергии [4]. Увеличение времени жизни неосновных носителей заряда (ННЗ) в СЭ [5, 6] возможно путем геттерирования рекомбинационных центров кластерами никеля.

Процессы комплексообразования и геттерирование сильно зависят от подвижности атомов примеси в решетке и их энергии связи с геттером [7–9]. Поэтому важной задачей является оценка структуры кластеров никеля и энергии связи примесных атомов с кластерами [10–12].

Если кластеры атомов никеля имеют геттерирующие свойства и очищают кристалл от вредных примесей, то они положительно влияют на эффективность СЭ. Исходя из этого предполагается, что дополнительное легирование атомами никеля кремниевых СЭ должно повысить их эффективность за счет увеличения времени жизни ННЗ.

Систематическое исследование влияния кластеров примесных атомов никеля на параметры кремниевых СЭ представляет значительный практический интерес, так как никель имеет большие перспективы в силу технологических особенностей легирования [13–15]. С технологической точки зрения нанесение металлического слоя никеля на поверхность кремния можно осуществлять химическими путем [15] (одновременно на десятки пластин), а диффузию атомов никеля – на открытом воздухе при достаточно низкой температуре ($T = 800–850$ °С). Поэтому метод легирования кремния атомами никеля из химически осажденного слоя может быть легко встроен в существующую промышленную технологию производства СЭ.

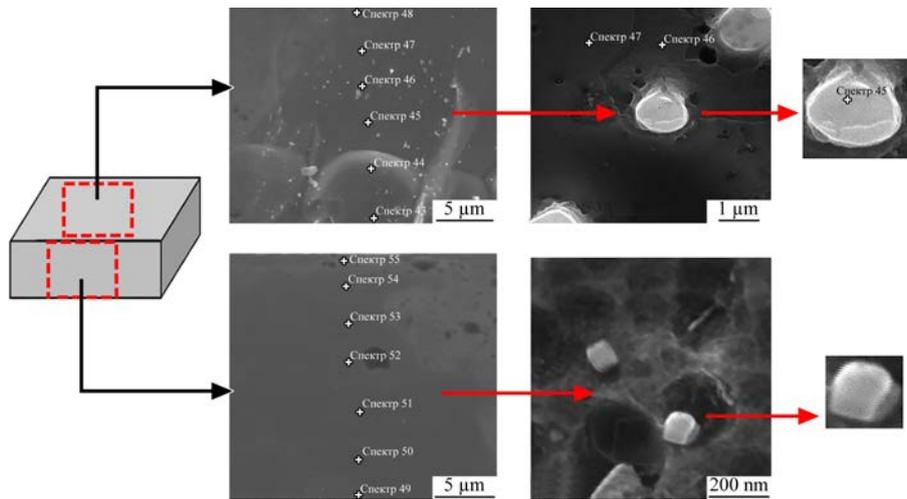


Рис. 1. Изображение исследуемых точек и кластеров атомов никеля в объеме и на поверхности образцов после дополнительного термического отжига при $T_{\text{отжг}} = 800$ °С.

В то же время отсутствуют модели кластеров никеля и неясны физические механизмы влияния кластеров атомов никеля на параметры кремниевых СЭ.

Цель исследования – показать эффективность введения примеси никеля в пластины кремния, используемые при изготовлении фотоэлектрических преобразователей, а также определить физические механизмы влияния кластеров никеля на параметры кремниевых СЭ и разработать соответствующую физическую модель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения влияния никеля на параметры СЭ (J_{sc} – плотность тока короткого замыкания; V_{oc} – напряжение холостого хода; ξ – коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики (ВАХ); P_{max} – максимальная отдаваемая мощность) и времени жизни ННЗ (τ) в них нами были изготовлены образцы, в которых p - n -переход создавался диффузией фосфора при $T = 1000$ °С в течение $t = 30$ мин в кремниевые пластины p -типа. Пластины были получены методом Чохральского, с удельным сопротивлением 0,5 Ом·см, толщиной 380 мкм, временем жизни ННЗ $\tau > 6$ мкс, содержанием кислорода $N_{O_2} \sim 7 \times 10^{17}$ см⁻³ и плотностью дислокаций $N < 10^2$ см⁻². После получения p - n -перехода пластины разрезались на отдельные образцы размером 1×1 см². Часть образцов оставили для контроля (I группа). На поверхности остальных образцов вакуумным напылением создавали тонкий слой чистого металлического никеля (II группа) толщиной 1 мкм и проводилась диффузия в интервале температур $T = 750$ –1250 °С в течение $t = 3$ –30 мин. После диффузии атомов никеля все образцы проходили дополнительный термоотжиг при $T = 600$ –1100 °С в течение $t = 30$ мин с

целью активации процесса геттерирования [16, 17] неконтролируемых рекомбинационных примесей.

После каждого технологического этапа проводилась химическая обработка, чтобы снять остатки металлического никеля и оксид кремния с поверхности (10% HCl, затем 10% HF), и очистка поверхности (перекисно-аммиачным раствором).

Омические контакты СЭ создавались напылением никеля. На тыльной стороне напылялся сплошной контакт, а на лицевой – через трафарет с шириной полосок 0,5 мм и шагом 2 мм. Просветляющее покрытие на поверхности элементов отсутствовало.

Измерение вольт-амперных характеристик и времени жизни ННЗ СЭ проводилось по методикам [13–15].

Для исследования образования кластеров никеля в кремнии и их параметров образцы легированного никелем кремния (СЭ без контактов) были исследованы с помощью инфракрасного микроскопа ИНФРАМ-И и сканирующего электронного микроскопа (СЕМ). Элементный состав кластеров никеля в образцах исследовался сканирующим электронным микроскопом TESCAN MIRA3 в режиме рентгеновского микроанализа. Измерения проводились на лицевой поверхности и на изломе образца. Торцы (изломы) образцов сканировали с шагом 0,5 мкм, начиная с лицевой стороны (сторона, легированная никелем).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Параметры и состав кластеров атомов никеля

Ранее [13] распределение атомов никеля после диффузии в приповерхностном слое кремния измерялось с помощью масс-спектрометра марки CAMECA IMS-6f Magnetic

Sector SIMS. Обнаружено, что поверхностная концентрация никеля достигает $n_s \approx (2-4) \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, толщина обогащенного слоя составляет $d \sim 2-3 \text{ мкм}$, а по объему никель практически однородно распределен с концентрацией $n_{\text{Ni}} \approx 10^{16}-7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что подтверждает результаты [18].

На сканирующем электронном микроскопе марки TESCAN MIRA 3 измерялись размеры кластеров атомов никеля в полученных образцах (рис. 1).

На основе имеющихся результатов (ИК-микроскоп, СЭМ и SIMS) обнаружено, что поверхностная плотность кластеров никеля составляет $\sim 5 \times 10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$ на лицевой поверхности и $\sim (4-5) \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ в объеме. Распределение кластеров в объеме практически однородно, и их размер меньше, чем 0,5 мкм (примерно 20–100 нм). Это подтверждает результаты работ [19–21]. Следует отметить, что такие результаты наблюдались при всех исследованных температурах диффузии и в диапазоне температур отжига $T = 800-900 \text{ }^\circ\text{C}$. Исходя из полученных данных рассчитаны концентрации кластеров (n_k), составляющие $\sim 10^{11}-10^{13} \text{ см}^{-3}$ в объеме образца и $\sim 10^{13}-10^{15} \text{ см}^{-3}$ в приповерхностной, обогащенный никелем области.

Обнаружены изменения размера и состояния кластеров атомов никеля в кремнии после дополнительного термического отжига, который в интервале температур $T = 650-800 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к укрупнению кластеров никеля, а при $T > 900 \text{ }^\circ\text{C}$ идет распад кластеров.

Измерение состава кластеров показало, что кластеры на поверхности кремния состоят в основном из атомов кремния $\sim 84-86 \%$ и никеля $\sim 13-15\%$, но в них также имеются примеси атомов Cu, Fe, Cr и других элементов [15]. Тем самым доказано эффективное геттерирование кластерами никеля вредных примесей, которые действуют как центры рекомбинации в кремнии. Это может привести к значительному увеличению времени жизни ННЗ, в первую очередь за счет формирования кластеров никеля в приповерхностных слоях.

Тем же методом нами был определен состав кластеров никеля после дополнительной термообработки ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ мин}$). Установлено, что после отжига в составе кластера увеличивается концентрация атомов никеля на $\sim 40-60\%$, кислорода – на $\sim 30-35\%$ и быстродиффундирующих примесей (БДП) – на $\sim 30-50\%$ относительно величин до термоотжига. Тем самым происходит эффективное геттерирование неконтролируемых примесей кластерами никеля в процессе дополнительного термического отжига.

Исследование технологии и механизмов геттерирования кремниевых солнечных элементов кластерами атомов никеля

По мере увеличения температуры диффузии растворимость атомов никеля в кремнии увеличивается [18], что приводит к повышению концентрации кластеров [20], при этом концентрация рекомбинационных центров (C_r) уменьшается [16]. Однако, как правило, с повышением температуры и длительности диффузии C_r увеличивается [6, 22], следовательно, время жизни ННЗ уменьшается, а это ухудшает КПД СЭ.

Кроме того, для формирования лицевого $p-n$ -перехода СЭ диффузия проводится обычно в интервале температур $T = 900-1050 \text{ }^\circ\text{C}$, что всегда приводит к увеличению C_r и уменьшению τ в несколько раз [2]. Поэтому необходимо оптимизировать технологические условия геттерирования рекомбинационных дефектов кластерами никеля.

Ранее было показано [23], что легирование лицевой стороны СЭ с глубоким $p-n$ -переходом атомами никеля приводит к увеличению его эффективности. Установлено [24], что оптимальное для геттерирования формирование кластеров атомов никеля происходит при температуре дополнительного термоотжига $T = 750-800 \text{ }^\circ\text{C}$. В образцах СЭ, имеющих обогащенную никелем область на лицевой стороне $p-n$ -перехода, коэффициент заполнения ВАХ вырос в среднем на 10% [13, 24].

Для уточнения механизма влияния никеля на коэффициент заполнения ВАХ экспериментально измерялось поверхностное сопротивление образцов II группы (легированных никелем при $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$) после дополнительного отжига в интервале температур $T = 600-1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что с уменьшением температуры отжига ниже $T < 900 \text{ }^\circ\text{C}$ заметно уменьшается поверхностное сопротивление (ρ_s) лицевого слоя, поэтому увеличиваются основные параметры СЭ (рис. 2).

Также измерялись темновые ВАХ СЭ II группы после дополнительного термического отжига. Из ВАХ можно определить интерполяцией ток насыщения (I_0) и по углу наклона прямых участков ВАХ – коэффициент неидеальности $p-n$ -перехода. При анализе ВАХ определено, что при температурах отжига $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и $800 \text{ }^\circ\text{C}$ значение I_0 значительно меньше (то есть время жизни ННЗ больше). Это означает, что в интервале температур отжига $T = 700-800 \text{ }^\circ\text{C}$ кластеры никеля существенно улучшают параметры СЭ. Отжиг при температуре $T \geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$ заметно увеличивает ток насыщения

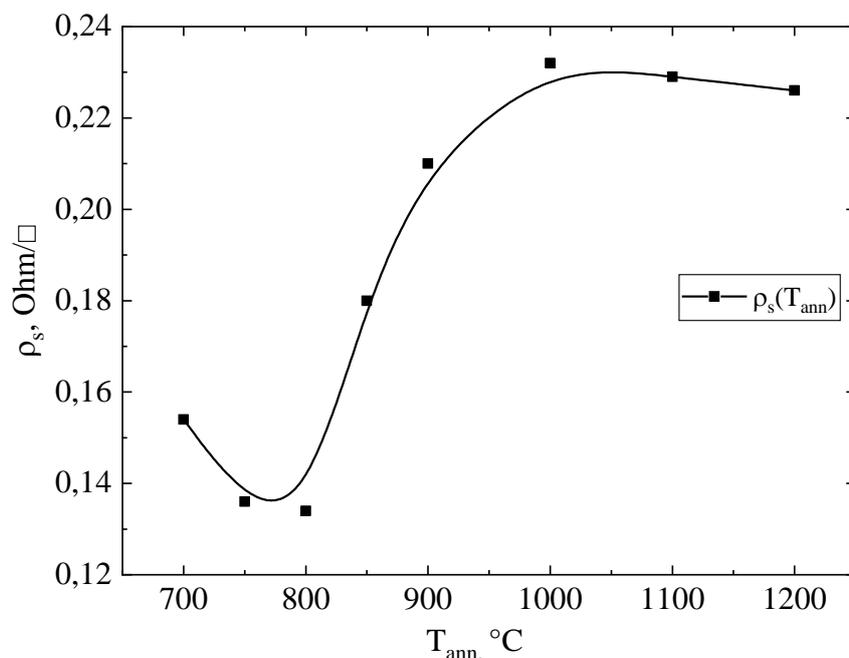


Рис. 2. Изменение поверхностного сопротивления лицевого слоя кремниевого СЭ, легированного никелем, в зависимости от температуры термоотжига.

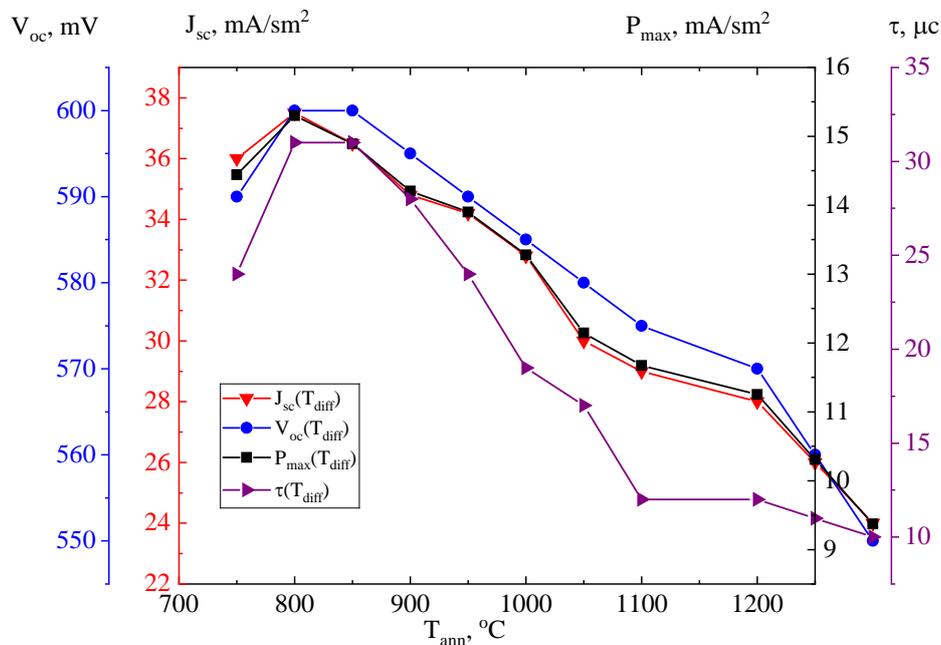


Рис. 3. Зависимости параметров СЭ от температуры диффузии атомов никеля после дополнительного термического отжига в интервале температур $T_{отжг} = 750\text{--}800^\circ\text{C}$.

p - n -перехода. Это говорит о процессах реактивации быстро диффундирующих примесей при этих температурах отжига.

На рис. 3 показаны параметры СЭ, полученного на основе кремния, легированного примесными атомами никеля после создания p - n -перехода, в зависимости от температуры диффузии. Результаты показывают, что с понижением температуры диффузии атомов никеля параметры СЭ и время жизни НЗ увеличиваются, достигая максимального значения при $T = 800\text{--}850^\circ\text{C}$ ($P_{max} = 15,3 \text{ мВт}/\text{см}^2$), а затем начинают уменьшаться.

Показано, что положительный эффект влияния дополнительного легирования никелем слабо зависит от последовательности проведения процессов диффузии никеля и создания рабочего p - n -перехода [13]. Введение примесных атомов никеля до формирования p - n -перехода в кремнии практически не усложняет технологию изготовления, но повышает эффективность СЭ на их основе (P_{max} растет с $15,3 \text{ мВт}/\text{см}^2$ до $15,61 \text{ мВт}/\text{см}^2$).

В [15] показано, что в повышении эффективности СЭ существенную роль играет именно обогащенная атомами никеля лицевая приповерхностная область СЭ. Также показано, что

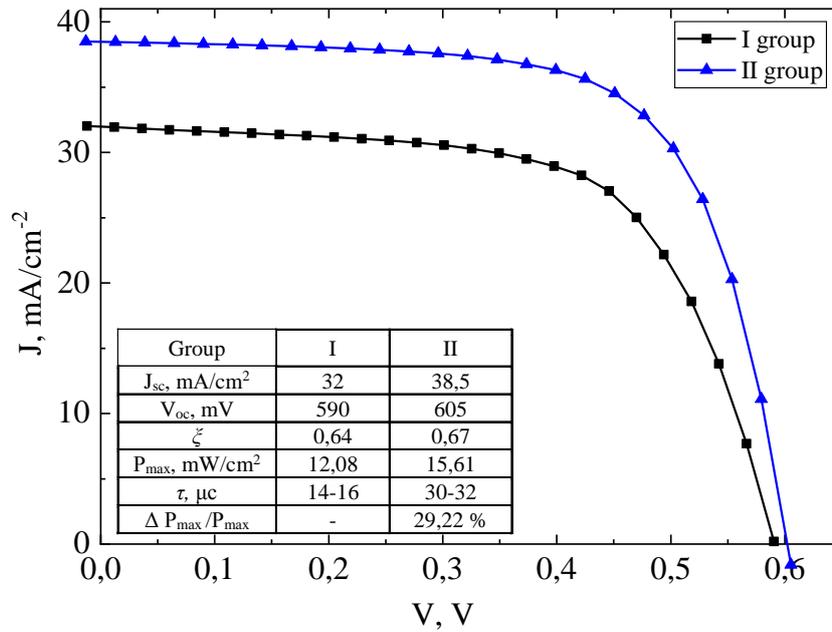


Рис. 4. ВАХ СЭ I и II групп после дополнительного термоотжига при $T_{отж} = 750-800$ °C ($\Delta P_{max}/P_{max}$ – относительное изменение максимальной мощности по сравнению с контролем).

легирование СЭ атомами никеля увеличивает время жизни ННЗ независимо от метода его введения (то есть легирование никелем до или после создания $p-n$ -перехода СЭ) и при оптимальных условиях позволяет увеличить время жизни ННЗ СЭ до 30–32 мкс (до 2 раз относительно контрольного СЭ – 14–16 мкс).

На рис. 4 представлены ВАХ СЭ I и II групп (диффузия никеля проведена до создания $p-n$ -перехода), полученные при оптимальных технологических условиях. В этом случае эффективность кремниевого СЭ, легированного атомами никеля, увеличивается на $\sim 29\%$ относительно контрольного СЭ (P_{max} растет с 12,08 мВт/см² до 15,61 мВт/см²).

Таким образом, экспериментально определены оптимальные условия геттерирования кластерами атомов никеля (условия диффузии никеля – $T = 800-850$ °C в течение $t = 30$ мин, дополнительный термический отжиг – $T = 750-800$ °C в течение $t = 30$ мин), позволяющие повысить эффективность кремниевых СЭ на 25–30%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физическая модель структуры кластера атомов никеля

В процессе охлаждения после диффузии атомы никеля в кремнии образуют зародыши кластеров, а дополнительный термический отжиг активизирует процессы образования и роста размеров кластеров [19]. Кластеры никеля, согласно нашим измерениям [13], состоят преимущественно из атомов кремния и содержат до $\sim 15\%$ атомов никеля. Учитывая высокую

лабильность [20–22] никеля в кластерах, можно считать, что в кластерах атомы никеля находятся в межузельных состояниях (Ni_i) и не образуют силицидов. Электронейтральные атомы никеля в кластерах находятся в ближайших эквивалентных межузельных положениях, образуя кубическую никелевую подрешетку, частично или полностью заполненную.

Конфигурация Ni_i с наименьшей энергией находится в тетраэдрическом межузельном положении [18] с очень небольшим изменением постоянной решетки (смещение четырех ближайших Si соседей наружу). Расстояние Ni_i -Si составляет 2,438 Å, а расстояние между атомами решетки в идеальном кристалле Si – 2,367 Å. Населенность перекрытия в связях типа Ni-Si очень мала [5, 18], что соответствует незначительным ковалентным взаимодействиям атомов Ni_i -Si. Следовательно, силы связи между решеткой кремния и межузельными атомами никеля невелики и решетка практически не влияет на взаимодействие никель-никель в кластере. Наиболее вероятно, что связи между атомами никеля в кластере имеют преимущественно металлическую природу. Металлическая связь объясняет оптическую непрозрачность кластеров [17, 20–22] и их высокую проводимость [12, 25].

Оценим расстояние между атомами никеля в кластерах R_{Ni-Ni} (рис. 5) исходя из геометрии решетки кремния (постоянная решетки кремния – $a = 5,43$ Å, расстояние между атомами кремния – $R_{Si-Si} = 2,34$ Å, угол – $\alpha = 109^\circ$ [26]):

$$R_{Ni-Ni} = a \times \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ или}$$

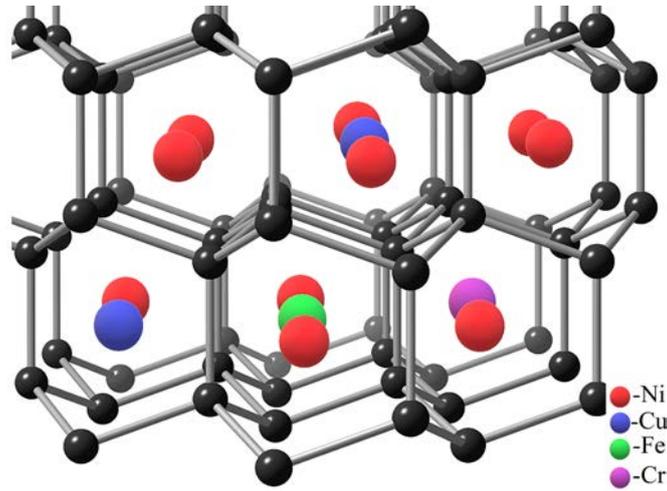


Рис. 5. Структурная модель кластера атомов никеля с металлической связью в решетке кремния.

$$R_{\text{Ni-Ni}} = 2R_{\text{Si-Si}} \times \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 3,84 \text{ \AA}, \quad (1)$$

Нами также было определено расстояние от межузельного атома никеля до атомов кремния в решетке – $R_{\text{Si-Ni}}$:

$$R_{\text{Si-Ni}} = \sqrt{\left(\frac{R_{\text{Si-Si}}}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} \times R_{\text{Ni-Ni}}}{2}\right)^2} = 3,2 \text{ \AA}. \quad (2)$$

Установлено, что в одной элементарной ячейке кремния находятся четыре межузельных атома никеля ($N_{\text{Ni}} = 4$) и восемь атомов кремния ($N_{\text{Si}} = 8$), тогда предельно возможная концентрация атомов никеля (C_{lim}) в кластерах составляет:

$$C_{\text{lim}} = C_{\text{Si}} \times \frac{N_{\text{Ni}}}{N_{\text{Si}}} = 2,5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}, \quad (3)$$

где C_{Si} – концентрация атомов кремния в 1 см^{-3} ($5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$) [26].

Для оценки стабильности образованных в решетке кремния кластеров нами была оценена энергия связи Ni–Ni в кластерах (ΔE_k) разными методами:

1. Используем уравнение Аррениуса при температуре образования кластеров (температура дополнительного отжига $T = 600\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$).

Концентрация (растворимость) атомов никеля в решетке кремния [5, 18] может быть оценена с помощью формулы:

$$C = C_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT_{\text{ann}}}\right). \quad (4)$$

Для никеля в кремнии $C_0 = 1,227 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$ и $E_a = 1,68 \text{ эВ}$.

В то же время атомы никеля в решетке кремния находятся в равновесии с кластерами, тогда концентрацию (растворимость) атомов никеля в решетке кремния можно определить по следующей формуле:

$$C = C_{\text{lim}} \times \exp\left(-\frac{\Delta E_{k_1}}{kT_{\text{ann}}}\right). \quad (5)$$

Из (4) и (5) определим энергию связи атомов никеля с кластером ΔE_{k_1} :

$$\Delta E_{k_1} = E_a - kT_{\text{ann}} \times \ln\left(\frac{C_0}{C_{\text{lim}}}\right), \quad (6)$$

где $k = 8,6 \times 10^{-5} \text{ эВ/К}$ – постоянная Больцмана.

Расчет показывает, что энергия связи атомов никеля с кластером никеля при $T = 1073 \text{ К}$ составляет $\Delta E_{k_1} \approx 1,32 \text{ эВ}$. В интервале температур отжига $T = 873\text{--}1173 \text{ К}$ энергия связи принимает значения в диапазоне 1,26–1,34 эВ.

2. Также можно оценить ΔE_k , используя удельную теплоту испарения атомов никеля ($\Delta E_t = 3,92 \text{ эВ}$) [27]. Для этого рассчитаем граничную энергию связи атомов никеля в кластере (ΔE_{k_2}), учитывая изменение расстояния между атомами никеля в кластере по сравнению с чистым металлом (считаем потенциал взаимодействия квадратичным):

$$\Delta E_{k_2} = \Delta E_t \times \left(\frac{R'_{\text{Ni-Ni}}}{R_{\text{Ni-Ni}}}\right)^2 \approx 1,66 \text{ эВ}, \quad (7)$$

где $R'_{\text{Ni-Ni}}$ – расстояние Ni–Ni в решетке никеля (2,5 \AA [27]), $R_{\text{Ni-Ni}}$ – расстояние Ni–Ni в кластере никеля (3,84 \AA).

3. Еще один способ основывается на вычислении поверхностной энергии кластера никеля (поверхностная энергия $\sigma = E/S$, где E – энергия связи адсорбата на поверхности материала, $S = 4\pi R^2$ – площадь взаимодействия атома с поверхностью материала, $R = 1,25 \text{ \AA}$ – радиус атома никеля [26]) и составляющей по [28] $\sigma_{\text{Ni}} = 2280 \text{ эрг/см}^2 = 1,42 \times 10^{15} \text{ эВ/см}^2$. Тогда энергия связи единичного атома никеля с решеткой никеля будет равна:

$$\Delta E_{Ni} = \sigma_{Ni} \times S \approx 2,79 \text{ эВ.} \quad (8)$$

Учитывая аналогичное изменение межатомных расстояний в кластере, получаем энергию связи единичного атома никеля (адсорбата) с кластером никеля в решетке кремния:

$$\Delta E_{k_3} = \Delta E_{Ni} \times \left(\frac{R'_{Ni-Ni}}{R_{Ni-Ni}} \right)^2 \approx 1,18 \text{ эВ.} \quad (9)$$

Рассчитаем среднее значение энергии связи атомов никеля с кластером никеля, используя данные, найденные разными методами:

$$\Delta E_k = \frac{\Delta E_{K_1} + \Delta E_{K_2} + \Delta E_{K_3}}{3} \approx 1,39 \text{ эВ.} \quad (10)$$

Воспользовавшись полученным значением энергии связи и уравнением Аррениуса, можно найти концентрацию атомов никеля в кластерах:

$$C = C_k \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{kT_{ann}}\right), \quad (11)$$

где C_k – концентрация атомов никеля в кластерах; C – остаточная концентрация никеля в решетке кремния (вне кластеров).

Отсюда легко можно рассчитать отношение концентраций атомов никеля в кластерах и в решетке кремния:

$$\frac{C_k}{C} = \exp\left(\frac{\Delta E_k}{kT_{ann}}\right). \quad (12)$$

В зависимости от температуры термоотжига $T = 873\text{--}1173$ К соотношение C_k/C равняется $\sim 10^6\text{--}10^8$. Следовательно, большинство атомов никеля после дополнительного термического отжига находятся в кластерах.

Расчеты показывают, что максимальная концентрация атомов никеля, участвующих в формировании кластера, равна $C_k \approx 3 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ при $T = 1073$ К. Эта концентрация близка к максимальной теоретически возможной растворимости (3) атомов никеля в кластере C_{lim} , что говорит о правильности вычисления величины энергии связи.

Таким образом, энергия связи атомов никеля с кластером составляет $\Delta E_k \approx 1,39$ эВ, а концентрация атомов никеля в кластерах на 6–8 порядков выше остаточной концентрации (растворимости) никеля в решетке кремния.

Можно определить максимальный радиус кластеров никеля [29]:

$$R_k = \left[\frac{3}{4\pi n_k} \times \frac{C_{0(Ni)} - C}{C_{lim} - C} \right]^{1/3}, \quad (13)$$

где $C_{0(Ni)}$ – растворимость атомов никеля ($\sim 10^{16}\text{--}10^{18} \text{ см}^{-3}$) в объеме монокристаллического

кремния. Учитывая неизменность общего количества никеля в объеме решетки кремния, размер кластеров изменяется в диапазоне от 20 нм до 1 мкм в зависимости от концентрации кластеров в диапазоне n_k от 10^{10} до 10^{16} см^{-3} . Это подтверждает результаты нашего эксперимента и результаты, полученные авторами работ [10, 11, 19–21].

Необходимо учитывать, что размер и концентрация кластеров, а также концентрация атомов никеля в кластерах зависит от степени дефектности кристалла, механических напряжений в нем, а также температуры, времени и скорости охлаждения после диффузии и дополнительного термического отжига, поэтому вышеприведенные оценки концентрации кластеров сугубо ориентировочные.

Физическая модель геттерирования кластерами атомов никеля

Из анализа экспериментальных результатов установлено [13–17, 21–22], что образование электронейтральных кластеров никеля уменьшает концентрацию центров рекомбинации C_r , то есть кластеры никеля геттерируют неконтролируемые рекомбинационные примеси и очищают кристаллическую решетку кремния.

Механизм геттерирования кластерами никеля мы связываем со следующими принципами:

- геттерирующие свойства кластеров никеля определяются силами металлической связи, действующими в них. Так как силы металлической связи зависят в основном от концентрации электронов (атомов металла) [18, 30], то все металлические неконтролируемые примесные атомы имеют энергии связи, близкие к $\Delta E_k \approx 1,39$ эВ;

- на поверхности всегда имеется большое количество макродефектов, что приводит к интенсивной преципитации никеля. Преципитаты являются практически чистым металлом и имеют повышенную энергию связи с быстродиффундирующими примесями (БДП) (до $\sim 2,7$ эВ для монокристаллического никеля [28]), поэтому у преципитатов лучшие геттерирующие свойства, чем у кластеров;

- в приповерхностной области концентрация атомов никеля больше, чем в объеме, на 2–3 порядка [18], поэтому скорость геттерирования в приповерхностной области выше за счет большего количества образованных кластеров и преципитатов [13–16, 23–25];

- скорость геттерирования в объеме СЭ ниже из-за меньшей концентрации кластеров никеля и малого числа преципитатов. Однако следует учитывать высокий коэффициент диффузии быстродиффундирующих примесей, приводящий

к быстрому достижению равновесия во всем объеме СЭ. БДП могут легко переместиться на лицевую и тыльную поверхности СЭ, где больше концентрация преципитатов и кластеров никеля, а также выше энергия связи атомов БДП;

– процесс геттерирования кластерами никеля усиливается при дополнительном термическом отжиге, который ускоряет достижение равновесия, однако слишком высокая температура отжига приведет к распаду кластеров и преципитатов [20–23] никеля. Поэтому существует оптимальная температура, при которой наблюдается максимум геттерирования БДП;

– геттерирующие свойства кластеров могут усиливаться, если неконтролируемые примесью атомы образуют интерметаллические соединения с никелем, так как при этом энергия связи с атомами БДП увеличивается.

Для определения влияния концентрации кластеров на геттерирование было вычислено соотношение концентрации атомов БДП в кластерах и в решетке кремния после дополнительного термического отжига:

$$\frac{C_r}{C_{rk}} = \exp\left(\frac{\Delta E_r}{kT_{ann}}\right), \quad (14)$$

где C_{rk} – концентрация БДП, таких как Cu, Fe, Cr и др., в кластерах; C_r – остаточная концентрация БДП в решетке кремния (вне кластеров); T_{ann} – температура термического отжига. В зависимости от температуры термоотжига в интервале $T = 873–1173$ К соотношение C_r/C_{rk} изменяется от 10^6 до 10^8 соответственно.

Увеличение времени жизни неосновных носителей заряда в кремниевых СЭ

Концентрация центров рекомбинации в СЭ, легированных атомами никеля, после термического отжига определяется из следующего уравнения:

$$C_r = C_{r_0} - \Delta C_r, \quad (15)$$

где C_{r_0} – исходная концентрация БДП в решетке кремния; C_r – остаточная концентрация БДП в решетке кремния (вне кластеров); ΔC_r – уменьшение концентрации БДП за счет геттерирования кластерами никеля.

Из уравнения (15) можно определить изменение концентрации рекомбинационных центров:

$$\frac{C_r}{C_{r_0}} = 1 - \frac{\Delta C_r}{C_{r_0}}. \quad (16)$$

В зависимости от исходной концентрации БДП ($C_{r_0} \approx 10^{11}–10^{13}$ см⁻³) соотношение концен-

траций атомов БДП в кластерах и в решетке кремния (составляющих $C_r/C_{rk} \approx 10^6–10^8$ см⁻³) и в условиях дополнительного термического отжига ($T = 873–1173$ К) изменение концентрации рекомбинационных центров (C_r/C_{r_0}) оценивается в пределах 0,3–0,5.

Таким образом, легирование атомами никеля и формирование кластеров в кремнии уменьшает концентрацию неконтролируемых рекомбинационных примесей на 50–70% относительно исходной, что соответствует изменению концентрации БДП (C_{r_0}/C_r) в 2–4 раза.

Используя изменение концентрации рекомбинационных центров, можно рассчитать изменение объемного времени жизни ННЗ (τ):

для контрольных (без никеля) СЭ –

$$\tau_0 = \frac{1}{C_{r_0} v_{th} \sigma}, \quad (17)$$

для СЭ, легированного атомами никеля, –

$$\tau_{Ni} = \frac{1}{C_r v_{th} \sigma}, \quad (18)$$

где v_{th} – тепловая скорость носителей; σ – сечение захвата рекомбинационных центров.

Используя (17) и (18), определяем соотношение:

$$\frac{\tau_{Ni}}{\tau_0} = \frac{C_{r_0}}{C_r}. \quad (19)$$

Таким образом, время жизни ННЗ в базе СЭ после легирования атомами никеля и дополнительного термического отжига должно увеличиваться в 2–4 раза. Эти данные также подтверждаются результатами, полученными в [16, 17, 22].

Экспериментально показано, что время жизни ННЗ в базе СЭ, легированного атомами никеля, увеличивается до 2 раз относительно контрольного [15]. Это подтверждает правильность предложенной модели геттерирования и проведенных расчетов.

Расчет изменения коэффициента сбора в СЭ, легированных атомами никеля, проводился на основе следующих уравнений [3, 31]:

$$Q = \frac{j_f}{e\Phi_0}, \quad (20)$$

$$J_{sc} = -J_f, \quad (21)$$

$$J_{sc} = q \int IQE(\lambda) \times \Phi(\lambda) \times D\lambda, \quad (22)$$

$$IQE \approx \left(1 + \frac{1}{\alpha L_{diff}}\right), \quad (23)$$

где Q – коэффициент сбора; Φ_0 – поток излучения; J_f – фототок; IQE – внутренняя кван-

товая эффективность; α – коэффициент поглощения; L_{diff} – диффузионная длина носителей заряда ($L_{diff} = \sqrt{D\tau}$), D – коэффициент диффузии носителей заряда.

Плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) СЭ можно определить из уравнений (22–23):

$$J_{sc} \approx qG_{ph}L_{diff} \quad (24)$$

или для оценки можно написать в виде [32]:

$$J_{sc} \propto L_{diff}. \quad (25)$$

Используя зависимость $L_{diff} = \sqrt{D\tau}$ и (17), (20), (21), (25), получим выражение для коэффициента собирания СЭ в виде:

$$Q \propto \sqrt{\tau} \quad (26)$$

или для оценки изменения можно записать как:

$$\frac{Q_{Ni}}{Q_0} = \sqrt{\frac{\tau_{Ni}}{\tau_0}} = \sqrt{\frac{C_{r_0}}{C_r}}. \quad (27)$$

Таким образом, геттерирование кластерами атомов никеля может увеличить коэффициент собирания СЭ в 1,4–2 раза.

При расчете учитывалось только изменение концентрации рекомбинационных центров, а другие факторы (оптические, контактные и др.) в расчет не включались. Прирост эффективности солнечных элементов, легированных атомами никеля, может несколько ослабляться за счет этих факторов. Экспериментально показано, что при оптимальных технологических условиях легирования атомами никеля происходит увеличение эффективности СЭ до 26–29%.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определены оптимальные режимы геттерирования кластерами никеля (то есть диффузии никеля – $T = 800–850$ °С, дополнительного термического отжига – $T = 750–800$ °С) и структура кремниевого СЭ, позволяющая повысить эффективность кремневых СЭ на 25–30% относительно исходного образца.

2. Созданы физические модели структуры кластера атомов никеля в кремнии и процесса геттерирования БДП кластерами атомов никеля. Оценена энергия связи атома никеля с кластером никеля – $\Delta E_k \sim 1,39$ эВ, что позволяет рассчитать изменение времени жизни неосновных носителей заряда.

3. Расчет показывает, что легирование никелем может увеличить время жизни ННЗ в 2–4 раза, а коэффициент собирания – в 1,4–2 раза. Эксперимент показал увеличение времени

жизни ННЗ до 2 раз и рост эффективности на 25–30%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность академику М.К. Бахадырханову за ценные советы и участие в обсуждении результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта SI-1493/21 «Получение нового типа высокоэффективных фотоэлементов с кластерами примесных атомов никеля».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Green, M., Dunlop, E., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., et al., Solar cell efficiency tables (Version 58), *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2021., vol. 29, p. 657. <https://doi.org/10.1002/pip.3444>
- Schmidt, J., Lim, B., Walter, D., Bothe, K., et al., Impurity-related limitations of next-generation industrial silicon solar cells., *IEEE J. Photovolt.*, 2013, vol. 3, no. 1, p. 114. doi: 10.1109/pvsc-vol2.2013.6656779
- Panaïotti, I.E. and Terukov, E.I., A study of the effect of radiation on recombination loss in heterojunction solar cells based on single-crystal silicon, *Tech. Phys. Lett.*, 2019, vol. 45, no. 3, p. 193. <https://doi.org/10.1134/S106378501903012X>
- Richter, A., Müller, R., Benick, J., Feldmann, F., et al., Design rules for high-efficiency both-sides-contacted silicon solar cells with balanced charge carrier transport and recombination losses, *Nature Energy*, 2021, vol. 6, p. 429. doi: 10.1038/s41560-021-00805-w
- Yatsukhnenko, S., Druzhinin, A., Ostrovskii, I., Khooverko, Yu., et al., Nanoscale conductive channels in silicon whiskers with nickel impurity, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, vol. 12, no. 78. p. 1.
- Shihua Huang, Ding, Y., Zhou, L., et al., Simulation of silicon solar cells with passivation contact of tunnel oxide layer, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, no. 57, p. 607.
- Saltas, V., Chroneos, A. and Vallianatos, F., Thermodynamic modelling of fast dopant diffusion in Si, *J. Appl. Phys.*, 2018, vol. 123, art. ID 161527. <https://doi.org/10.1063/1.5001755>
- Lozhkina, D.A., Astrova, E.V., Sokolov, R.V. and Kirilenko, D.A., Formation of silicon nanoclusters in disproportionation of silicon monoxide, *Semiconductors*, 2021, vol. 55, no. 4. p. 423.
- Якимов, Ю.А., Климанов, Е.А. Моделирование процессов геттерирования генерационно-рекомбинационных центров в кремнии при

- диффузии фосфора и бора, *Прикладная физика*, 2015, № 15, с. 15.
10. Гафнер, Ю.Я., Гафнер, С.Л., Энтель П., Формирование икосаэдрической структуры при кристаллизации нано-кластеров Ni, *ФТТ*, 2004, т. 46, № 7, с. 1287.
 11. Бажин, И.В., Лещева, О.А., Никифоров, И.Я., Электронная структура наноразмерных металлических кластеров, *ФТП*, 2006, т. 48, № 4, с. 726.
 12. Galashev, A. and Vorob'ev, A., Electronic properties and structure of silicene on Cu and Ni substrates, *Materials*, 2022, vol. 15, p. 3863.
 13. Bakhadyrkhanov, M.K. and Kenzhaev, Z.T., Optimal conditions for nickel doping to improve the efficiency of silicon photoelectric cells, *Tech. Phys.*, 2021, vol. 66, no. 7, p. 851. <https://doi.org/10.1134/S1063784221060049>
 14. Бахадырханов, М.К., Кенжаев, З.Т., Турекеев, Х.С., Исаков, Б.О., et al., Геттеризирующие свойства никеля в кремниевых фотоэлементах, *ЖТФ*, 2021, т. 91, № 11, с. 1685.
 15. Bakhadyrkhanov, M.K., Kenzhaev, Z.T., Koveshnikov, S.V., Ayupov, K.S., et al., Effect of nickel on the lifetime of charge carriers in silicon solar cells, *Semiconductors*, 2022, vol. 56, no. 1, p. 101.
 16. Асташенков, А.С., Бринкевич, Д.И., Петров, В.В., Свойства кремния, легированного примесью никеля методом диффузии, *Доклады БГУИР*, 2008, т. 38, № 8, с. 37.
 17. Bakhadyrkhanov, M.K., Ismaylov, B.K., Tachilin, S.A., Ismailov, K.A., et al., Influence of electrically neutral nickel atoms on electrical and recombination parameters of silicon, *SPQEO*, 2020, vol. 23, no. 4, p. 361.
 18. Lindroos, J., Fenning, D.P., Backlund, D.J., Verlage, E., et al., Nickel: A very fast diffuser in silicon, *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, art. ID 204906. <https://doi.org/10.1063/1.4807799>
 19. Mil'vidskii, M.G. and Chaldyshev, V.V., Nanometer-size atomic clusters in semiconductors – a new approach to tailoring material properties, *Semiconductors*, 1998, vol. 32, no. 5, p. 457.
 20. Бахадирханов, М.К., Исамов, С.Б., Зикриллаев, Н.Ф., Илиев Х.М., и др., Функциональные возможности кремния с нанокластерами атомов марганца, *ЭОМ*, 2020, т. 56, № 2, с. 14.
 21. Tanaka, Sh., Ikari, T. and Kitagawa, H., In-diffusion and annealing processes of substitutional nickel atoms in dislocation-free silicon, *Japan. J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 40, p. 3063.
 22. Зайнабидинов, С.З., Курбанов, А.О., Кластеры атомов примеси никеля и их влияние на рекомбинационные свойства кремния, *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 2 с. 81.
 23. Bakhadyrkhanov, M.K., Isamov, S.B., Kenzhaev, Z.T. and Koveshnikov, S.V., Studying the effect of doping with nickel on silicon-based solar cells with a deep $p-n$ -junction, *Tech. Phys. Lett.*, 2019, vol. 45, no. 10, p. 959. <https://doi.org/10.1134/S1063785019100031>
 24. Bakhadyrkhanov, M.K., Isamov, S.B., Kenzhaev, Z.T., Melebaev, D., et al., Silicon photovoltaic cells with deep $p-n$ junction, *Appl. Sol. Energy*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 13.
 25. Imran, M., Coskun, H., Khan, N.A. and Ouyang, J., Role of annealing temperature of nickel oxide (NiO_x) as hole transport layer in work function alignment with perovskite, *Appl. Phys. A*, 2021, vol. 127, p. 117. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04283-5>
 26. Эмсли, Дж., *Элементы, Справочник*, М.: Мир, 1993. 256 с.
 27. Kondrateva, A.S. and Alexandrov, S.E., Fundamental physicochemical regularities of the chemical vapor deposition of nickel oxide layers, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016. vol. 89, no. 9, p. 1402.
 28. Егоров, С.Н., Расчет поверхностной энергии металлов в твердом состоянии, *Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*, 2003, № 3, с. 132.
 29. Бабич, В.М., Блецкан, Н.И., Венгер, Е.Ф., *Кислород в монокристаллах кремния*. Київ: Интерпрес ЛТД, 1997, 240 с.
 30. Xiaoxuan, Li and Aimin, Liu, Carrier transmission mechanism-based analysis of front surface field effects on simplified industrially feasible interdigitated back contact solar cells, *Energies*, 2020, vol. 13, no. 20, p. 5303. <https://doi.org/10.3390/en13205303>
 31. Фукс, Б.И., Повышение эффективности кремниевых солнечных элементов, *ФТП*, 2014, т. 48, № 12, с. 1704.
 32. Glunz, S.W., High-efficiency crystalline silicon solar cells, *Adv. OptoElectron.*, 2007, vol. 2007, art. ID 97370. <https://doi.org/10.1155/2007/97370>

Summary

It is shown that in the near-surface region of the solar cells (SCs) the concentration of nickel atoms is higher than in the bulk by 2–3 orders of magnitude, therefore, the gettering rate in the near-surface region is higher. Optimal modes of gettering by nickel clusters (i.e., nickel diffusion – $T = 800–850$ °C, additional thermal annealing – $T = 750–800$ °C) and the structure of a silicon SC were experimentally determined, which makes it possible to increase the efficiency of silicon SCs by 25–30% relative to the control. The physical mechanisms of the influence of the processes of diffusion of impurity nickel atoms and additional thermal annealing on the state of nickel atoms in the near-surface region and the SCs base and, accordingly, on the parameters of the SC are revealed. Physical models of the structure of a cluster of nickel atoms in silicon and the process of fast diffusing impurities gettering by clusters of nickel atoms are created. The binding energy of fast dissolving impurities atoms with a nickel cluster is estimated to be ~ 1.39 eV. The calculation shows that doping with nickel can increase the lifetime of minority charge carriers by 2–4 times, and the collection coefficient by 1.4–2 times. The experiment showed an increase in the minority charge carriers lifetime up to 2 times and an increase in efficiency by 25–30%.

Keywords: silicon solar cell, diffusion, nickel clusters, recombination centers, gettering, binding energy