

06
Геттерирующие свойства никеля в кремниевых фотоэлементах

© М.К. Бахадырханов,¹ З.Т. Кенжаев,² Х.С. Турекеев,¹ Б.О. Исаков,¹ А.А. Усмонов¹

¹Ташкентский государственный технический университет,
100095 Ташкент, Узбекистан

²Каракалпакский государственный университет,
230112 Нукус, Узбекистан
e-mail: zoir1991@bk.ru

Поступило в Редакцию 5 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2021 г.

Принято к публикации 18 апреля 2021 г.

Изучено влияние легирования никелем на параметры кремниевых фотоэлементов, в которых $p-n$ -переход создавался примесями III (B, Ga) и V (P, Sb) групп. Показано, что положительное влияние никеля на эффективность фотоэлемента не зависит от типа исходного кремния и от природы примесей, используемых для получения $p-n$ -перехода, а определяется преимущественно геттерирующими свойствами приповерхностного обогащенного никелем слоя.

Ключевые слова: фотоэлемент, кремний, никель, термоотжиг, кластеры, время жизни, геттерирования, рекомбинационные центры.

DOI: 10.21883/JTF.2021.11.51529.99-21

Введение

В работах [1,2] было показано, что формирование обогащенного никелем слоя в приповерхностной области кремниевых фотоэлементов (ФЭ) приводит к улучшению их параметров. В этих работах $p-n$ -переход был получен с методом диффузии фосфора в кремниевые пластины p -типа.

При диффузионном легировании никель имеет достаточно высокую объемную растворимость $N_S \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а в приповерхностной области формируется обогащенный никелем слой толщиной $2 - 3 \mu\text{m}$, в котором концентрация может достигать $N_S \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [3].

Большая часть растворенных атомов никеля находится в электронейтральном состоянии в междоузлиях и может формировать кластеры [4,5]. Кластеры никеля легко образуются как в процессе проведения диффузии, так и при дальнейшей термообработке, но они практически не влияют на электрические параметры материала в силу малой ($N \sim 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) концентрации электроактивного никеля. Концентрация, размеры и состав кластеров в основном определяются температурой дополнительного отжига и общей концентрацией введенных в кремний атомов никеля [6,7].

Указанные выше кластеры, расположенные в дефектных приповерхностных слоях, на лицевой и тыльной сторонах ФЭ, могут действовать как эффективные центры геттерирования для неконтролируемых рекомбинационных примесных атомов и кислорода [8,9]. Также они могут за счет своей „металлической“ проводимости эффективно уменьшать поверхностное сопротивление лицевого n -слоя ФЭ, что приводит к уменьшению последовательного сопротивления. Кроме того, известно, что

пленки никеля, нанесенные на кремний, имеют хорошие геттерирующие свойства [10,11].

Если кластеры никеля имеют геттерирующие свойства и очищают кристаллы от вредных примесей, то положительное влияние никеля на эффективность ФЭ не должно зависеть от типа исходного кремния и от природы примесей, используемых для получения $p-n$ -перехода.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы было изучение влияния никеля на параметры кремниевых ФЭ, в которых $p-n$ -переход создавался примесями III (B, Ga) и V (P, Sb) групп, а также показать наличие геттерирующих свойств обогащенного никелем приповерхностного слоя.

1. Технология и методика исследования

Для диффузии элементов V группы использовались кремниевые пластины p -типа с удельным сопротивлением $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ (толщиной $380 \mu\text{m}$ и диаметром $d \sim 76 \text{ mm}$), а для элементов III группы — n -типа с удельным сопротивлением $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ (толщиной $300 \mu\text{m}$ и диаметром $d \sim 45 \text{ mm}$).

Диффузия никеля проводилась до создания $p-n$ -перехода аналогично [2]. На лицевую сторону ФЭ в вакууме напылялся тонкий слой чистого никеля толщиной $1 \mu\text{m}$, затем проводилась диффузия в атмосфере воздуха. Диффузия никеля проводилась при условиях $T_{diff} = 850^\circ\text{C}$ в течение $t = 30 \text{ min}$.

После диффузии никеля все пластины разрезались на отдельные образцы размером $1 \times 1 \text{ cm}$.

С учетом коэффициента диффузии Р, В, Ga, Sb в кремний было рассчитано оптимальное время диффузии для каждой температуры [12,13].

Диффузия фосфора проводилась из нанесенного слоя фосфорнокислого аммония на воздухе при $T_{diff} = 1000^\circ\text{C}$ в течение $t = 30 \text{ min}$ (глубина $p-n$ -перехода $x_{p-n} = 0.5-0.7 \mu\text{m}$).

Диффузия сурьмы — из газовой фазы, в вакууммированных ампулах при $T_{diff} = 1200^\circ\text{C}$ в течение $t = 20 \text{ min}$ ($x_{p-n} = 1-1.2 \mu\text{m}$).

Диффузия бора проводилась на воздухе при $T_{diff} = 1050^\circ\text{C}$ в течение $t = 30 \text{ min}$ ($x_{p-n} = 1-1.2 \mu\text{m}$), в качестве источника использовался нитрид бора.

Диффузия галлия проводилась из газовой фазы, в запаянных ампулах при $T_{diff} = 1170^\circ\text{C}$ в течение $t = 5 \text{ min}$ ($x_{p-n} = 1.5-1.7 \mu\text{m}$).

Контрольные образцы изготавливались по той же технологии, только пленка никеля не наносилась.

После получения $p-n$ -перехода все образцы ФЭ проходили дополнительный термоотжиг при $T_{ann} = 700-800^\circ\text{C}$ в течение $t = 30 \text{ min}$ с целью активации процесса геттерирования рекомбинационных примесей [14,15].

После каждого технологического этапа проводилась химическая обработка, чтобы снять остатки никеля, оксида кремния и стекол с поверхности образцов (10% HCl, затем 10% HF) и очистка поверхности в перекисно-аммиачном растворе.

Омические контакты создавались вакуумным напылением пленки никеля при температуре 350°C толщиной около $1 \mu\text{m}$ с последующим лужением припоем ПОСК-18. На тыльной стороне напылялся сплошной контакт, а на лицевой — через трафарет с шириной полосок 0.5 mm и шагом 2 mm . Просветляющее покрытие на поверхности элементов отсутствовало.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) ФЭ измерялась при освещении галогенной лампой накаливания, питающейся от стабилизатора напряжения, с плотностью мощности излучения около 150 mW/cm^2 . Все измерения проводились в практически идентичных условиях. Температура образцов в 25°C поддерживалась пассивным водяным термостатом с точностью ± 1 градуса. Чтобы уменьшить изменение температуры во время измерения, образцы освещались импульсами с периодом 15 s и длительностью 1 s .

Из ВАХ ФЭ определены параметры — напряжение холостого хода V_{oc} и плотность тока короткого замыкания J_{sc} , максимальная отдаваемая мощность P_{max} и коэффициент заполнения ВАХ ξ .

Время жизни НЗ (τ) измерялось в полученных структурах методом [16]. Время жизни в структурах ФЭ соответствует времени восстановления обратной проводимости $p-n$ -перехода, которое измерялось с использованием затухающих колебаний резонансного LC-контра, ошибка измерений не превышала 10%.

2. Полученные результаты

В табл. 1 представлены основные параметры образцов фотоэлементов, в которых $p-n$ -переход формировался диффузией фосфора.

В образцах, легированных никелем, наблюдается заметное улучшение параметров. При этом среднее значение V_{oc} по отношению к контролю увеличивается на 2.5%, а J_{sc} увеличивается на 20.3%. P_{max} возрастает на 29.1%.

В табл. 2 представлены основные параметры ФЭ, в которых $p-n$ -переход формировался диффузией другого элемента V группы — сурьмы. И в этом случае легиро-

Таблица 1. Средние значения параметров ФЭ, полученных диффузией фосфора

Параметры ФЭ	Контроль	Легированные никелем
$J_{sc}, \text{mA/cm}^2$	32	38.5
V_{oc}, mV	590	605
ξ	0.64	0.67
$P_{max}, \text{mW/cm}^2$	12.08	15.61
$\Delta P_{max}/P_{max}$	—	+29.15%

Таблица 2. Средние значения параметров ФЭ, полученных диффузией сурьмы

Параметры ФЭ	Контроль	Легированные никелем
$J_{sc}, \text{mA/cm}^2$	18.0	21.5
V_{oc}, mV	530	550
ξ	0.63	0.66
$P_{max}, \text{mW/cm}^2$	6.01	7.80
$\delta P_{max}/P_{max}$	—	+29.85%

Таблица 3. Средние значения параметров ФЭ, полученных диффузией бора

Параметры ФЭ	Контроль	Легированные никелем
$J_{sc}, \text{mA/cm}^2$	32.5	38
V_{oc}, mV	580	600
ξ	0.64	0.68
$P_{max}, \text{mW/cm}^2$	12.06	15.50
$\Delta P_{max}/P_{max}$	—	+28.51%

Таблица 4. Средние значения параметров ФЭ, полученных диффузией галлия

Параметры ФЭ	Контроль	Легированные никелем
$J_{sc}, \text{mA/cm}^2$	30	36
V_{oc}, mV	565	585
ξ	0.64	0.67
$P_{max}, \text{mW/cm}^2$	10.85	14.11
$\Delta P_{max}/P_{max}$	—	+30.07%

Таблица 5. Времена жизни ННЗ солнечных элементов

Тип ФЭ	I _p	Π _{Ni+P}	I _{Sb}	Π _{Ni+Sb}	I _B	Π _{Ni+B}	I _{Ga}	Π _{Ni+Ga}
τ, мс	14–16	30–32	4–5	7–8	12–14	26–28	5–6	8–10

Примечание: I группа — контроль, II группа — легированные никелем.

вание никелем ФЭ приводит к заметному улучшению параметров. При этом среднее значение V_{oc} по отношению к контролю увеличивается на 3.8%, J_{sc} увеличивается на 19.4%, а P_{max} увеличивается на 29.8%.

Основные параметры ФЭ, в которых $p-n$ -переход формировался диффузией бора, представлены в табл. 3. В ФЭ, легированных никелем, среднее значение V_{oc} по отношению к контролю увеличивается на 3.44%, J_{sc} — на 16.92%, а P_{max} увеличивается на 28.5%.

Исследование показали, что в ФЭ, легированных никелем, в которых $p-n$ -переход формировался диффузией галлия, также происходит улучшение параметров относительно контрольных ФЭ.

Эти данные представлены в табл. 4. Среднее значение V_{oc} по отношению к контролю увеличивается на 3.54%, J_{sc} увеличивается на 20%. P_{max} увеличивается на 30%.

Во всех образцах ФЭ, легированных никелем, наблюдается увеличение коэффициента заполнения ВАХ примерно на 4.5–5% относительно контрольных ФЭ.

Таким образом, мы можем считать, что легирование никелем ФЭ приводит к заметному улучшению параметров независимо от природы примеси, формирующей $p-n$ -переход. Этот эффект мы связываем с влиянием обогащенного никелем слоя в приповерхностной области ФЭ.

Полученные данные позволяют утверждать, что улучшение параметров ФЭ не связано с особенностями взаимодействия атомов никеля с исследованными легирующими примесями — фосфором, сурьмой, бором и галлием.

3. Обсуждение результатов

Известно [2,3], что концентрация никеля в приповерхностных областях образца при диффузии в кремнии очень высока ($N_S \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). В объеме концентрация практически постоянна и относительно невелика ($N \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). После формирования $p-n$ -перехода, а также дополнительного термоотжига при $T_{ann} = 700–800^\circ\text{C}$, характер распределения никеля мало меняется. Введенные атомы никеля легко формируют кластеры как в приповерхностной области, так и в объеме [1]. Эти кластеры действуют как геттерирующие центры [17,18] для различных неконтролируемых примесей (O, Cu, Fe, Au) и других дефектов различной природы. Геттерирующие свойства кластеров в приповерхностной области будут очень заметными из-за высокой концентрации атомов никеля.

Измерения показали, что легирование атомами никеля с образованием кластеров позволяет увеличить время жизни ННЗ в базе ФЭ до 2 раз (табл. 5). Рост времени жизни ННЗ ФЭ мы связываем геттерирующими свойствами кластеров атомов никеля.

Таким образом, показано, что дополнительное легирование никелем кремниевых пластин независимо от их типа проводимости и природы примеси, формирующей $p-n$ -переход, является очень доступным и технологичным решением для повышения эффективности кремниевых ФЭ. Наличие геттерирующих свойств кластеров никеля позволяет использовать технологию легирования никелем для улучшения технологической стабильности практически любых кремниевых материалов в процессе термообработки.

Удобство и доступность предлагаемой технологии заключается в том, что:

- нанесение металлического слоя никеля на поверхность кремния можно осуществлять химическими путем [19,20] (одновременно на десятки пластин с различного диаметра);

- диффузию никеля можно проводить на воздухе при достаточно низкой температуре ($T_{diff} = 850^\circ\text{C}$ в течение 30 min);

- при легировании никелем практически не происходит изменений электрических параметров материала, что позволяет использовать его для всех видов электронных приборов на основе кремния.

Заключение

Таким образом, на основе полученных результатов можно утверждать, что введение атомов никеля является эффективным методом геттерирования рекомбинационных центров в кремнии.

Данный метод в отличие от других существующих методов имеет следующие преимущества:

1. Метод геттерирования рекомбинационных примесей кластерами никеля является эффективным, технологичным и дешевым методом.

2. Введение никеля позволяет достичь повышения эффективности кремниевого ФЭ на 20–25%.

3. При легировании никелем практически не происходит изменений электрических параметров материала, что позволяет использовать для всех видов электронных приборов на основе кремния.

Благодарности

Авторы выражают благодарность старшему преподавателю С.В. Ковешникову за участие в обсуждении результатов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта ОТ-Ф2-50 „Разработка научных основ формирования элементарных ячеек $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$ в решетке кремния — новый подход в получении перспективных материалов для фотоэнергетики и фотоники“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.K. Bakhadyrkhanov, S.B. Isamov, Z.T. Kenzhaev, D. Melebaev, Kh.F. Zikrillayev, G.A. Ikhtiyarova. *Appl. Solar Energy*, **56** (1), 13 (2020). DOI: 10.3103/S0003701X2001003X
- [2] М.К. Бахадырханов, З.Т. Кенжаев. *ЖТФ*, **91** (6), 979 (2021). DOI: 10.21883/ЖТФ.2021.11.51529.99-21
- [3] J. Lindroos, D.P. Fenning, D.J. Backlund, E. Verlage, A. Gorgulla, S.K. Estreicher, H. Savin, T. Buonassisi. *J. Appl. Phys.*, **113**, 204906 (2013). DOI: 10.1063/1.4807799
- [4] И.В. Бажин, О.А. Лещева, И.Я. Никифоров. *ФТТ*, **48** (4), 726 (2006).
- [5] M.K. Bakhadyrkhanov, B.K. Ismaylov, S.A. Tachilin, K.A. Ismailov, N.F. Zikrillaev. *SPQEO*, **23** (4), 361 (2020).
- [6] С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин. *Письма в ЖЭТФ*, **89** (7), 425 (2009).
- [7] В.М. Самсонов, И.В. Талызин, М.В. Самсонов. *ЖТФ*, **86** (6), 149 (2016).
- [8] V.L. Mazalova, O.V. Farberovich, A.V. Soldatov. *J. Phys.: Conf. Series*, **640**, 012025 (2015). DOI:10.1088/1742-6596/640/1/012025
- [9] Sh. Hashimoto, R. Yokogawa, Sh. Oba, Sh. Asada, T. Xu, M. Tomita, A. Ogura, T. Matsukawa, M. Masahara, T. Watanabe. *J. Appl. Phys.*, **122**, 144305 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4999195>
- [10] А.С. Астащенко, Д.И. Бринкевич, В.В. Петров. *Доклады БГУИР*, **8** (38), 37 (2008).
- [11] H. Long, H. Long, Sh. Mao, Y. Liu, Z. Zhang, X. Han. *J. Alloys Compounds*, **743**, 203 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.224>
- [12] D.J. Fisher. *Diffusion in Silicon. 10 Years of Research* (Scitec Publications., 2010)
- [13] V.V. Hung, P.T.T. Hong, B.V. Khue. *Proc. Natl. Conf. Theor. Phys.*, **35**, 73 (2010).
- [14] В.И. Орлов, Н.А. Ярыкин, Е.Б. Якимов. *ФТП*, **53** (4), 433 (2019).
- [15] И.Б. Чистохин, К.Б. Фрицлер. *Письма в ЖТФ*, **46** (21), 11 (2020). DOI: 10.21883/ЖТФ.2021.11.51529.99-21
- [16] В.В. Тогатов, П.А. Гнатюк. *ФТП*, **39** (3), 378 (2005).
- [17] V.L. Mazalova, O.V. Farberovich1, A.V. Soldatov. *J. Phys.: Conf. Series*, **640**, 012025 (2015). DOI:10.1088/1742-6596/640/1/012025
- [18] M.I. Hossain, A.K. Mahmud Hasan, W. Qarony, Md. Shahiduzzaman, M.A. Islam, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, N. Amin, Di. Knipp, Md. Akhtaruzzaman, Y.H. Tsang. *Small Methods*, **20**, 2000454 (2020). DOI: 10.1002/smtd.202000454
- [19] А.С. Кондратьева, С.Е. Александров. *ЖПХ*, **9** (89), 1108 (2016).
- [20] A. Alberti, C. Bongiorno, C. Mocuta, T. Metzger, C. Spinella, E. Rimini. *J. Appl. Phys.*, **105**, 093506 (2009). DOI: 10.1063/1.3122140