

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра загальної фізики

На правах рукопису

**Кінетика фотоелектричних параметрів кремнієвих сонячних елементів,
викликана перебудовою пар FeV**

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 курсу
Іван КУЩ

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
професор, професор кафедри загальної фізики
Олег ОЛІХ

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № ____ від « ____ » _____ 2023р.

Завідувач кафедри загальної фізики

проф. Микола БОРОВИЙ

Київ – 2023

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив
кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«_____» _____ 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Іван КУЩ. Кінетика фотоелектричних параметрів кремнієвих сонячних елементів, викликана перебудовою пар FeB

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ – 2023.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор Олег ОЛІХ, професор кафедри загальної фізики.

У роботі представлені результати дослідження кінетики змін фотоелектричних параметрів кремнієвих сонячних елементів (напруги розімкнутого кола, струму короткого замикання, фактору форми та максимальної вихідної потужності), викликаних перебудовою дефектного комплексу FeB. Проведено як моделювання вказаних процесів, так і їхнє експериментальне дослідження. Проаналізована можливість використання кінетичних параметрів до оцінки концентрації рекомбінаційно-активних центрів.

Ключові слова: кремній, сонячний елемент, кінетичні процеси, домішковий комплекс FeB, вольт-амперна характеристика

SUMMARY

Ivan KUSHCH. Kinetics of photoelectric parameters of silicon solar cells caused by the rebuilding of FeB pairs.

Bachelor qualification in specialty 104 Physics and astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, General Physics Department. – Kyiv. – 2023.

Research supervisor: Doctor of Physics and Mathematics, professor Oleg OLIKH, professor at General Physics Department.

The paper presents the results of the study of the kinetics of changes in the photovoltaic parameters of silicon solar cells (open-circuit voltage, short-circuit current, form factor, and maximum output power) caused by the rearrangement of the defective FeB complex. Both modeling of the specified processes and their experimental research were

carried out. The possibility of using kinetic parameters to estimate the concentration of recombination-active centers was analyzed.

Key words: silicon, solar cell, kinetic processes, impurity complex FeB, current-voltage characteristic.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
Розділ 1. Огляд літератури	6
1.1. Загальні властивості дефектів	7
1.2. Властивості дефектів, пов'язаних з домішковим залізом у кремнії ..	9
1.3. Основні параметри сонячних елементів	11
Розділ 2. Методика роботи	15
2.1 Експериментальна установка та зразки	15
2.2 Особливості моделювання кінетики фотоелектричних параметрів ..	17
Розділ 3. Отримані результати	20
3.1 Результати моделювання	20
3.2 Результати експериментального дослідження	25
Висновки	31
Список використаних джерел	32

ВСТУП

Сонячні елементи, або сонячні панелі, є одними з найбільш перспективних альтернативних джерел енергії на теперішній час. Вони забезпечують чисту та відновлювальну енергію, що стає все більш актуальним у зв'язку з погіршенням екологічної ситуації у світі. За останні роки, розвиток технологій сонячної енергетики набув величезного імпульсу, що дозволило знизити вартість сонячних панелей та зробило їх доступними для більш широкого кола споживачів.

Незважаючи на величезний потенціал сонячних панелей, на жаль, існують і певні труднощі пов'язані з їхнім використанням. Зокрема, кремнієві сонячні елементи (КСЕ) мають і свої недоліки, які впливають на їх ефективність фотоелектричного перетворення та тривалість роботи. Один із головних проблем - дефекти в КСЕ, які можуть виникнути в процесі їх виробництва, зберігання та експлуатації. Відомо, що кожен матеріал містить дефекти; ідеальних систем просто не існує. Хоча для створення дефекту може знадобитися енергія, збільшення конфігураційної ентропії при появі відхилень від періодичності сприяє появі певної концентрації дефектів, оскільки це знижує вільну енергію системи. Тому навіть у рівновазі можна очікувати наявності дефектів; а кінетичні обмеження іноді призводять до утворення додаткових дефектів. Зауважимо, що ці міркування не стосуються домішок, які неконтрольовано з'являються під час вирощування кристалів або подальшої обробки. Крім того, домішки часто вводяться навмисно з метою модифікації властивостей матеріалів. Так легування напівпровідників акцепторами і донорами має важливе значення для мікроелектронних пристроїв. Надалі ми будемо використовувати слово «дефект» як загальний термін для позначення як власних дефектів, так і домішкових.

Оскільки дефекти неминучі, необхідно враховувати їхній вплив на властивості матеріалів. Ці ефекти можуть бути значними, аж до визначення функціональності матеріалу. Наприклад, точкові дефекти відіграють ключову роль у процесі дифузії; нерідко дефекти є причиною деградації пристрою. Проте навіть за відсутності деградації дефекти можуть обмежити продуктивність пристрою.

Вивчення дефектів кремнієвих сонячних елементів є важливим кроком для подальшого розвитку сонячної енергетики та покращення її ефективності. Розуміння причин виникнення дефектів вивчення їхніх властивостей допоможуть збільшити ефективність та тривалість роботи сонячних панелей, що сприятиме збереженню навколишнього середовища.

В сонячних елементах загалом зустрічається значна кількість різноманітних дефектів. Наприклад, одними з найпоширеніших з них у КСЕ є мікротріщини. Вони можуть виникнути в процесі виробництва, транспортування або монтажу сонячних панелей. Мікротріщини знижують ефективність сонячних панелей та можуть привести до їх відмови. Металеві прицепітати та дислокації які з'являються під час процесу формування контактів на поверхні сонячних елементів. Їхня поява викликає суттєве підсилення рекомбінаційних процесів та зниження ефективності сонячних панелей, а також може спричинити їхнє повне виведення з ладу. Крім того, так як здешевлення виробництва вимагає спрощення технологічних операцій, у кремній, який використовується у сонячній енергетиці, як правило наявна значна кількість різноманітних домішок, таких як атоми вуглецю, кисню, різноманітних металів. Так, відомо, що у КСЕ однією з найбільш поширених та шкідливих металевих домішок є залізо. Міжвузлові атоми заліза та пари залізо-акцепторна домішка є надзвичайно активними рекомбінаційними центрами, що суттєво впливають на параметри фотоелектричного перетворення. Як наслідок, питання визначення наявної концентрації заліза є надзвичайно важливим. Існуючі широковживані методи (інфрачервона Фур'є спектроскопія, електронно-парамагнітний резонанс, вимірювання часу життя неосновних носіїв заряду, нестаціонарна спектроскопія глибоких рівнів тощо) потребують спеціалізованого обладнання та/або орієнтовані на кристали, а не готові сонячні елементи. З іншого боку, перебудова дефектів, що містять залізо легко реалізується на практиці і впливає на фотоелектричні параметри. Тому метою цієї роботи було вивчення кінетики фотоелектричних параметрів КСЕ, викликаних перебудовою пар FeV, а також оцінка можливості використання таких перехідних процесів для визначення концентрації заліза.

Розділ 1. Огляд літератури

Залізо є однією з найбільш досліджених домішок перехідних металів у кремнії. Ці дослідження почалися наприкінці 1950-х років з роботи Коллінза та Карлсона, де було доведено, що донорний рівень, виявлений у кремнії, забрудненому залізом, насправді є рівнем міжвузольного заліза (Fe_i). Перші експериментальні докази реакції поєднання заліза і бору в кремнії були опубліковані Шепердом і Тернером у 1962 році. Положення акцепторного рівня пари залізо-бор (FeB , $E_c-0,26$ eV) визначили Рейн і Глюнц. Кімерлінг і Бентон [1] представили залежну від рівня Фермі кінетичну модель FeB , побудовану з використанням пов'язаних із залізом енергетичних станів у забороненій зоні кремнію.

Розчинене залізо є однією з найпоширеніших неконтрольованих домішок у кремнії, яка суттєво зменшує час життя нерівноважних носіїв. У разі легування бором відповідний центр може бути присутнім у вигляді міжвузольного заліза або пари залізо-бор, які співіснують при кімнатній температурі. Важливе значення заліза з технологічної точки зору виникає, з одного боку, через існування численних можливих шляхів забруднення залізом під час обробки пластин, а з іншого боку, через шкідливий вплив обох конфігурацій дефектів на продуктивність пристрою навіть при їхній дуже низькій концентрації. У галузі технології кремнієвих пристроїв існує значний інтерес до визначення точних рекомбінаційних властивостей цього дефекту в обох станах, викликаний тим фактом, що найбільш чутлива методика виявлення забруднюючого залізом і визначення його загальної концентрації базується на кількісному аналізі відмінностей властивостей кристалів, які містять або іони Fe_i або пари FeB . Незважаючи на інтенсивні дослідження заліза в минулому, все ще існують певні параметри дефектів, які характеризуються певною невизначеністю.

1.1. Загальні властивості дефектів

Дослідження, проведені з використанням методів нестационарної ємнісної спектроскопії (deep level transient spectroscopy, DLTS) та електронного парамагнітного резонансу, виявили, що з певними дефектами, наприклад з міжвузловими атомами хрому, молібдене, вольфраму чи заліза у кристалах кремнію, можуть бути пов'язані два енергетичні рівні у забороненій зоні, які відповідають двом зарядовим станам домішок. У стаціонарному стані такий дефект присутній у двох зарядових станах одночасно, причому співвідношення відповідних концентрацій залежить від розташування енергетичних рівнів та рівня Фермі.

Дефект у кристалічній ґратці може змінювати свій зарядовий стан внаслідок взаємодії з вільними носіями заряду. Наприклад, для дефекту D у додатному зарядовому стані найбільш характерними є наступні процеси [1], [2]:

- 1) захопити електрон, а потім захопити дірку: $D^+ + e^- \rightarrow D^0$; $D^0 + h^+ \rightarrow D^+$
- 2) захопити електрон, а потім випустити електрон: $D^+ + e^- \rightarrow D^0$; $D^0 \rightarrow D^+ + e^-$
- 3) випустити дірку, а потім захопити дірку: $D^+ \rightarrow D^0 + h^+$; $D^0 + h^+ \rightarrow D^+$
- 4) захопити дірку, а потім захопити електрон: $D^+ + h^+ \rightarrow D^{++}$; $D^{++} + e^- \rightarrow D^+$
- 5) захопити дірку, а потім випустити дірку: $D^+ + h^+ \rightarrow D^{++}$; $D^{++} \rightarrow D^+ + h^+$
- 6) випустити електрон, а потім захопити електрон: $D^+ \rightarrow D^{++} + e^-$; $D^{++} + e^- \rightarrow D^+$.

Необхідно зауважити, що рівень енергії дефекту відноситься до енергії, пов'язаної з переходом між різними зарядовими станами. Для кожного з домішкових дефектів, загальна сума концентрацій різних зарядових станів центру залишається сталою: наприклад, для дефекту з $(s + 1)$ зарядовим станом у стаціонарному (нерівноважному чи нерівноважному) стані.

$$N^0 + N^1 + \dots + N^s = N_t,$$

де N^i – концентрація дефекту в i -му зарядовому стані, N_t – загальна концентрація домішки.

Загалом, більшість домішкових дефектів у кремнії є багато валентними, включаючи титан, ванадій, марганець, кобальт, нікель, паладій, платину, кобальт, золото та цинк. Хоча в літературі такі дефектні системи нерідко моделюються за

допомогою двох або більше незалежних рівнів, такі структури загалом повинні моделюватися відповідно до формалізму взаємопов'язаних дефектів, запропонованого Сахом та Шоклі. На відміну від припущення незалежних рівнів, відносна заселеність залежних рівнів залежить від положення рівня Фермі i , таким чином, від рівня легування та інжекції [3].

В кристалі також можуть виникати власні точкові дефекти. Наприклад, це можуть бути вакансії - порожні місця в кристалічній решітці, які виникають внаслідок залишення атомом своєї позиції у гратці. Подібні процеси можуть інтенсивно відбуватися, наприклад при підвищенні температури, оскільки згідно з законом термодинаміки при цьому зростає ймовірність подолати атомом відповідний потенціальний бар'єр. Вакансії також можуть бути утворені внаслідок опромінювання кристалу, наприклад, космічним або радіоактивним випромінюванням.

У напівпровідникових сполуках, домішкові точкові дефекти можуть бути як позитивно зарядженими, так і негативно, залежно від того, місце якого з елементів у гратці вони займають. У кристалах, що складаються з атомів одного типу, заряд дефекта заміщення насамперед залежить від співвідношення валентностей домішкового атому та матричного елемента. У кремнії найпоширенішими домішковими дефектами є міжвузольні атоми кисню та заміщуючі атоми вуглецю. Нерідко також зустрічаються атоми перехідних металів (насамперед, у міжвузольній позиції), атоми азоту та водню, а також різноманітні комплекси.

Точкові дефекти також можуть впливати на поширення електричного заряду в матеріалі, що відіграє ключову роль у роботі сонячних елементів. Наприклад, власні дефекти, такі як вакансії, можуть створювати пастки для носіїв заряду (електронів і дірок), що може знизити ефективність сонячних елементів. Домішкові дефекти, такі як атоми металів, можуть впливати на процеси рекомбінації заряду і формування контактів між елементами.

Крім точкових дефектів, в кристалах кремнію можуть утворюватися і дефекти з вищою розмірністю. Наприклад, дислокації - це дефекти кристалічної структури, які виникають при зміні орієнтації кристалічних площин. Дислокації можуть впливати на механічні властивості матеріалу та рух електронів і дірок.

Крім того, в кремнієвих сонячних елементах можуть утворюватися дефекти внаслідок взаємодії матеріалу з навколишнім середовищем. Наприклад, поверхневі дефекти можуть бути викликані киснем, який може реагувати з поверхнею матеріалу, утворюючи окислені шари. Ці дефекти також можуть вплинути на ефективність і термін служби сонячних елементів.

1.2. Властивості дефектів, пов'язаних з домішковим залізом у кремнії

Завдяки високій рухливості міжвузольні атоми заліза Fe_i здатні дифундувати в решітці кремнію навіть при кімнатній температурі. Залежно від свого заряду Fe_i , утворює пари з негативно іонізованими акцепторами. Насамперед, утворення подібних пар відбувається у зразках р-типу при кімнатній температурі в темряві [2]. Найбільш вивченими є пари FeB , так як бор чи не найчастіше використовується як легуюча акцепторна домішка для кремнію.

У загальноприйнятій моделі FeB положення рівня Фермі визначає здатність Fe_i до асоціації з акцептором: Якщо рівень Фермі розташований між рівнем енергії Fe_i (0,38 eV) та енергетичним рівнем бору (0,045 eV), міжвузольне залізо буде заряджене позитивно (Fe_i^+), а замішуючий атом бору – негативно (B_s^-). Як наслідок, у цьому випадку утворення пари є енергетично вигідним – див. рис. рис.1(a) [4].

Якщо рівень Фермі знаходиться вище рівня Fe_i , тобто рівень, пов'язаний з дефектом, є заповненим і міжвузольне залізо перебуває у нейтральному стані, то утворення зв'язку з B не очікується.

З іншого боку, очікується, що після свого створення пари FeB залишатимуться стабільними доти, поки рівень Фермі не перевищить рівень акцепторний рівень FeB (Ec-0,26 eV [2]). В такому випадку пара FeB захоплює електрон, в результаті чого міжвузольний атом залізо стає нейтральним. Як наслідок, кулонівське притягання зникає, Fe_i^0 від'єднується від атому бору і знову може дифундувати по кристалу кремнію. Умова стабільності для пар FeB як функція положення рівня Фермі зображена заштрихованою областю на рис.1(b).

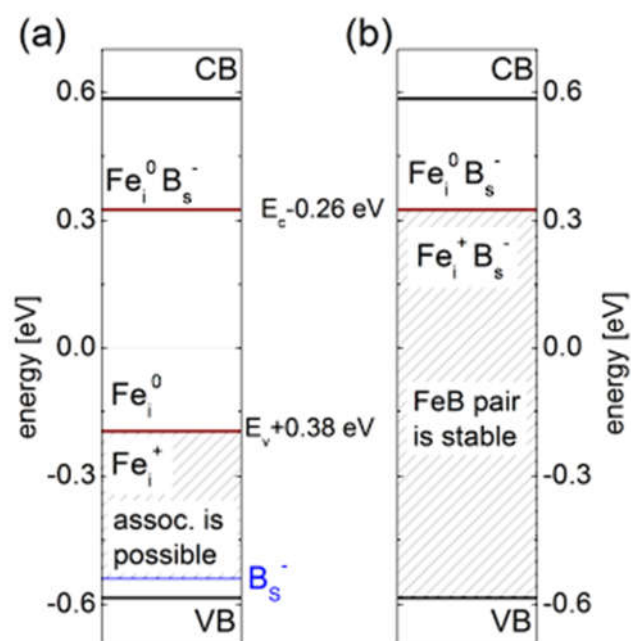


Рис. 1.1 Залежність стабільності пари FeB від положення рівня Фермі. Заштриховані області позначають область рівня Фермі, в якій (а) відбувається асоціація FeB і (b) пари FeB є стабільними. Рисунок взято з [4]

Під час процесу асоціації відбувається динамічна реакція за участю міжвузлового заліза, заміщуючого бору, вільних електронів та дірок, доки не буде досягнуто стійка рівновага між процесами дисоціації FeB та асоціації [1]. Стаціонарні концентрації кожного стану дефекту залежать від концентрації леганту (бору), що визначає густину вільних носіїв заряду та положення рівня Фермі, та температури. Так, для позитивно зарядженого Fe_i можливими є дві реакції. У першому випадку Fe_i захоплює електрон і стає нейтральним (Fe_i^0). В свою чергу, Fe_i^0 може захопити дірку і знову отримати позитивний заряд. Друга можливість – прискорена полем міграції Fe_i до негативно зарядженого заміщуючого атому бору, в околі якого внаслідок кулонівського притягання відбувається формування пари FeB. Знову ж таки, ймовірність реалізації кожного з варіантів залежить від зарядового стану міжвузольного заліза, концентрацій носіїв заряду та атомів бору (при даній температурі) [5].

Процес дисоціації пар FeB внаслідок захоплення електронів розглядався Кімерлінгом і Бентоном. Вони дійшли висновку, що процес захоплення електронів

викликає нейтралізацію Fei , що, в свою чергу, спричинює щезнення кулонівського притягання між атомами заліза та бору. Проте, загалом, виявилось, що такої нейтралізації недостатньо для реалізації просторового розділення компонентів пари при кімнатній температурі, так як значення дифузійного бар'єр для подібного процесу, виявлене експериментально складає величину близько 0,8 еВ [5].

1.3. Основні параметри сонячних елементів

Робота всіх сонячних елементів та батарей, незалежно від особливостей їхньої будови чи матеріалу, використаного для виготовлення, характеризується наступними параметрами (див. Рис .1.2):

- ✓ напруга розімкнутого кола V_{oc} ;
- ✓ струм короткого замикання I_{sc} ;
- ✓ максимальна вихідна потужність P_m ;
- ✓ коефіцієнт заповнення (форми) FF .

Розглянемо ці параметри детальніше.

У спрощеному випадку вольт-амперна характеристика (ВАХ) сонячної батареї є суперпозицією темної діодної вольт-амперної кривої бар'єрної структури та струму, що з'являється внаслідок освітлення [7]. Освітлення спричинює зміщення ВАХ в область від'ємних струмів у четвертий квадрант, який саме і відповідає режиму, коли певну потужність можна отримати з сонячного елемента. Наявність освітлення викликає появу в сонячному елементі струму I_L , що не залежить від прикладеної до структури напруги і не впливає на величину темного струму, як наслідок, ВАХ фотоелектричного перетворювача в межах одnodіодної моделі виглядатиме наступним чином:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] - I_L \quad (1.1)$$

де I_0 – струм насичення через діод при зворотному зміщенні, n – фактор неідеальності діоду.

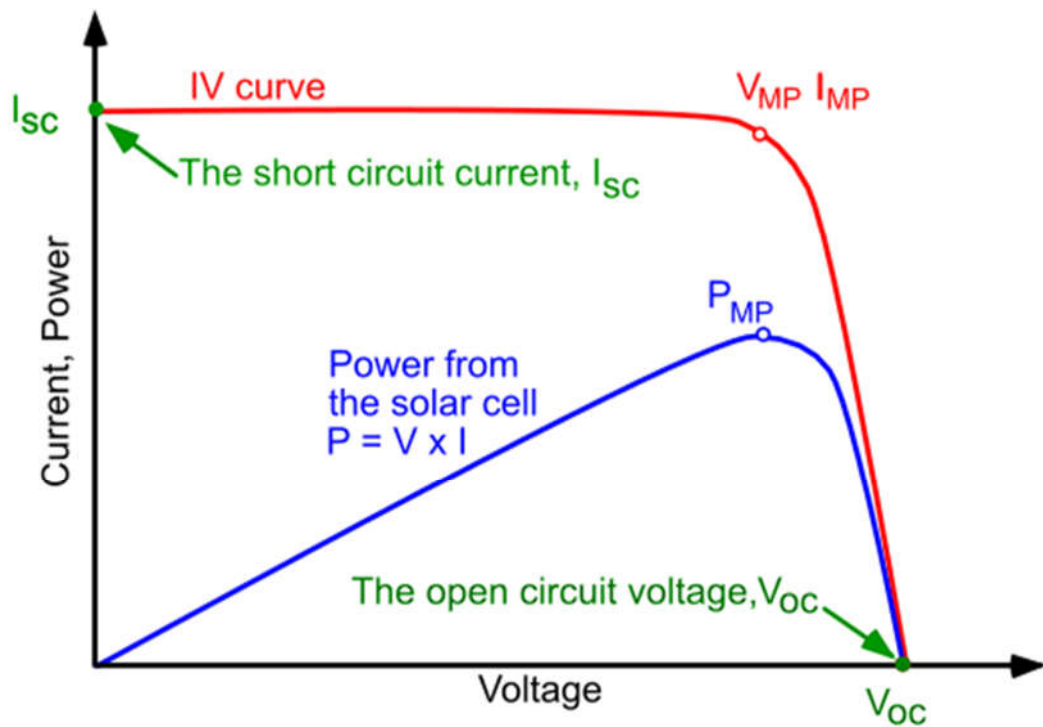


Рис.1.2 Залежності струму сонячного елемента (верхня лінія) і вихідної потужності (нижня лінія) від прикладеної напруги. На рисунку також показано точки, що відповідають струму короткого замикання (I_{sc}), напрузі розімкнутого кола (V_{oc}) та максимальній потужності (координати V_{mp} та I_{mp} на вольт-амперній залежності та P_m на залежності $P = f(V)$). Графік взято за адресою <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/iv-curve>.

Струм короткого замикання — це струм через сонячний елемент, коли напруга на сонячному елементі дорівнює нулю (тобто, коли контакти сонячного елемента закорочені між собою). Зазвичай він записується як I_{sc} і відповідає ординаті точки перетину ВАХ з віссю струмів. У випадку, коли послідовним та шунтуючими опорами елемента можна знехтувати, $I_{sc} \approx I_L$.

При порівнянні ефективності сонячних елементів, виготовлених з однакового матеріалу, одним з найважливіших параметром матеріалу є дифузійна довжина неосновних носіїв заряду та ступінь пасивації поверхні [7]. У елементі з ідеально пасивованою поверхнею та рівномірною генерацією нерівноважних носіїв, вираз для густини струму короткого замикання може бути наближено записаний наступним чином:

$$J_{sc} = qG(L_n + L_p) \quad (1.2)$$

де G – швидкість генерації носіїв, а L_n та L_p – довжини дифузії електронів і дірок відповідно.

Напруга розімкнутого кола V_{oc} , є максимальною напругою, яка може бути отримана за допомогою сонячної батареї, що відбувається за умови рівності нулеві загального струму – абсциса точки перетину ВАХ та осі напруг. Напруга розімкнутого кола відповідає величині прямого зміщення сонячного елемента, при якому прямий струм діоду за величиною збігається з фотогенерованим [7,8]:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (1.3)$$

У кремнієвих сонячних елементах напруги розімкнутого кола залежить від наявності дефектів і домішок у кристалічній структурі матеріалу, а також від умов виробництва елементів. Зокрема, наявність дефектів може знизити ККД елемента і зменшити напругу холостого ходу[6]. Як видно з формули (1.3), іншим важливим фактором, що впливає на величину напруги розімкнутого кола, є рівень освітлення, що визначає величину фотоструму. Коли сонячний елемент освітлюється, то поглинання фотонів спричинює появу певної кількості електронів і дірок, які рухаються в протилежних напрямках. Цей рух носіїв викликає появу струму, який можна використовувати для зарядки акумулятора або живлення електричних пристроїв.

Струм короткого замикання та напруга розімкнутого кола є максимальними струмом та напругою, відповідно, які можна отримати від сонячної батареї. Однак в обох цих робочих точках потужність $P = I V$, що отримується від сонячної батареї, дорівнює нулю. Коефіцієнт заповнення FF — це параметр, який у поєднанні з V_{oc} та I_{sc} визначає максимальну потужність сонячної батареї. FF визначається як відношення максимальної потужності сонячної батареї до добутку V_{oc} та I_{sc} :

$$FF = \frac{P_{MP}}{I_{sc} V_{oc}}$$

Для кремнієвих сонячних елементів FF можна збільшити шляхом зниження рівня рекомбінації в області р-п переходу. Цього можна досягти шляхом змен-

шення концентрації дефектів у кристалічній структурі кремнію, зокрема за допомогою процесу ультразвукової обробки. Додатковою стратегією збільшення FF є нанесення тонких плівок, які знижують відбиття світла, на верхню поверхню сонячної батареї. Зменшення відбиття збільшує кількість фотонів, яку може поглинути сонячний елемент, а отже і концентрацію надлишкових носіїв заряду, що при цьому утворюються.

Розділ 2. Методика роботи

2.1 Експериментальна установка та зразки

В роботі визначання фотоелектричних параметрів КСЕ проводилося на основі аналізу світлових ВАХ за методикою, описаною в розділі 1.3. Вимірювання ВАХ здійснювалося за допомогою експериментальної установки, схема якої наведена на рис.2.1.

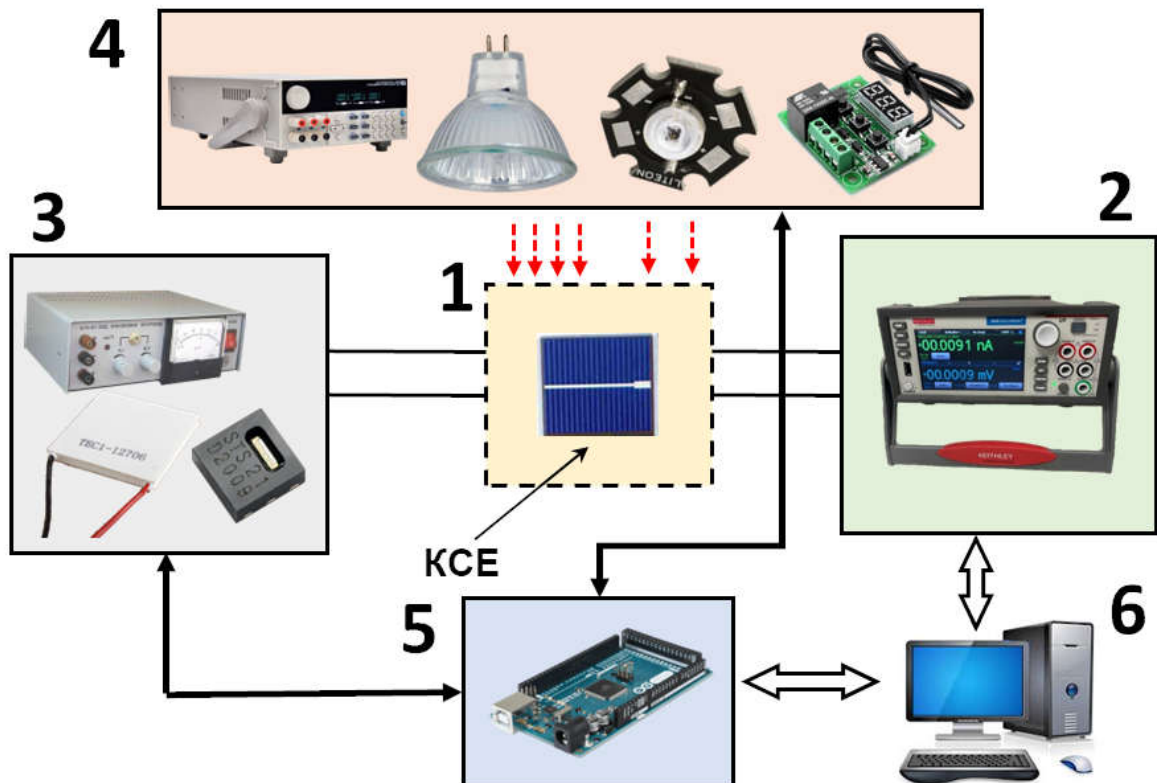


Рис.2.1 Схема експериментальної установки. 1 – камера зі зразком, 2 – блок вимірювання ВАХ, 3 – блок контролю та встановлення температури, 4 – блок освітлення, 5 – комутатор сигналів, 6 – персональний комп'ютер

Зразок КСЕ розміщувався у екрановану камеру, де підтримувалася постійна температура. Сталість температури досягалася з використанням пропорційно-інтегро-диференційного контролера: вхідні дані отримувалися від датчика температури NTU21D, який розміщувався на поверхні КСЕ; регулюючими пристроями виступали елементи Пельтьє TEC1-12706, що живилися від керованого джерела

струму ДЗ0-06-01А. Система дозволяла підтримувати температуру зразка на протязі робочого дня з точністю 0,05 К. В роботі експерименти проводилися при температурі зразка 340 К.

Безпосередні вимірювання ВАХ проводилися за допомогою чотирьох-квантанта джерела-вимірювача Keitley 2450. Під час вимірювань КСЕ освітлювався монохроматичним світлом, джерелом якого слугував світло-випромінюючий діод SN-NPIR940nm-1W, максимум випромінювальної здатності якого припадає на 940 нм. Під час вимірів температура діоду підтримувалася сталою (22°C) з точністю 0,3°C за допомогою резистивного нагрівача та термостату W1209, а живлення з постійною силою струму (45 мА) здійснювалося за допомогою спеціально розробленої схеми з позитивним зворотнім зв'язком та цифровим керуванням. Як показали вимірювання, здійснені за допомогою цифрового вимірювача оптичної потужності та енергії THORLABS PM100D, потужність освітлення зразка за цих умов складала 510 мкВт.

Установка є автоматизованою та має комп'ютерне керування. Узгодження роботи різних частин установки здійснюється комутатора сигналів, реалізованого з використанням мікроконтролерної плати Arduino Mega 2560.

Для світло-індукованої дисоціації пар FeB використовувалась галогенова лампа Osram 64653 HLX ELC (24 В, 250 Вт), живлення якої здійснювалося за допомогою регульованого джерела ITECH IT6332B. При цьому оптична потужність освітлення зразка досягала 700 мВт при струмі через лампу 9,1 А.

Експерименти були проведені на зразках КСЕ дифузійно-польового типу, структура яких показана на рис.2.2. Вони були виготовлені з монокристалічних пластин кремнію товщиною 380 мкм, легованих бором з концентрацією близько $1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Бор також використовувався для створення ізотипного переходу. Випрямляючий перехід реалізовано внаслідок дифузії фосфору. На фронтальній площині також сформовано два просвітлюючі шари – див.рис. Омічні контакти (суцільний та сітковий) створено шляхом магнетронного розпилення алюмінію. Розмір використаних зразків - $1,52 \times 1,52 \text{ см}^2$.

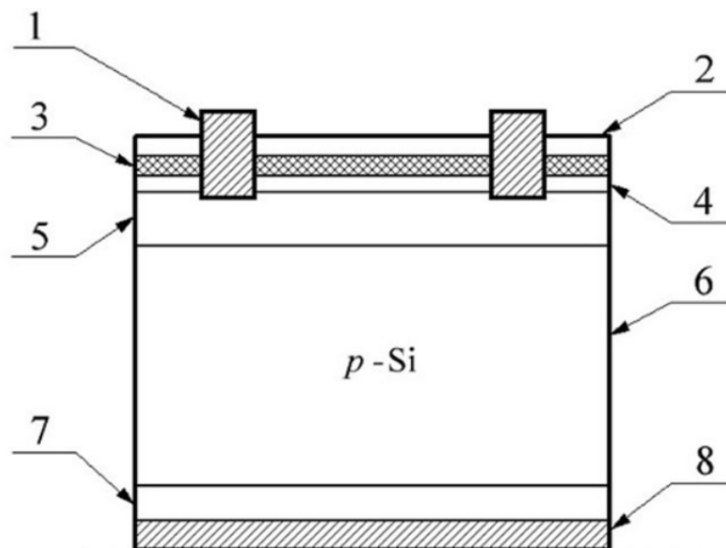


Рис.2.2 Схема використаного сонячного елемента. 1 – фронтальний сітчастий електрод (алюміній), 2 – шар Si_3N_4 (40 нм), 3 – шар SiO_2 (30 нм), 4 – індукований n^{++} шар, 5 – дифузійний n^+ шар (0,7 мкм), 6 – квазінейтральна область бази (380 мкм), 7 – дифузійний p^+ шар (0,6 мкм), 8 – тилловий суцільний контакт (алюміній)

2.2 Особливості моделювання кінетики фотоелектричних параметрів

Вольт-амперні характеристики кремнієвих сонячних елементів розраховувалися за допомогою програмного пакету одномірного моделювання SCAPS 3.3.10 [10]. При цьому розглядалася структура, максимально наближена до експериментальних зразків, описаних у попередньому параграфі. А саме, розглядалася кремнієва n^+p-p^+ система з базою товщиною 380 мкм, що рівномірно легована бором з концентрацією $1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Профілі легування n^+ емітера та тилового p^+ шару вважалися таким, як це запропоновано використовувати для моделювання КСЕ в роботі [11], причому максимальна концентрація донорів дорівнювала $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а акцепторів - $4,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Вважалося, що причинами рекомбінації носіїв є власна рекомбінація (пов'язана з Оже-процесами та випромінювальна міжзонна), а також рекомбінація Шоклі-Рід-Хола, причому остання відбувається лише на дефектах, пов'язаних з домішковим залізом (міжвузольних атомах Fe_i та парах FeB), тобто можливою

наявністю інших дефектів було знехтувано. Розрахунки проводилися у припущенні, що домішкові атоми заліза рівномірно з концентрацією $N_{\text{Fe,tot}}$ розподілені в базі та p^+ шарі (впливом на рекомбінацію відповідних дефектів в n-Si можна знехтувати), а співвідношення між концентраціями міжвузольних атомів N_{Fe} та комплексів N_{FeB} ($N_{\text{Fe}} + N_{\text{FeB}} = N_{\text{Fe,tot}}$) залежить від положення рівня Фермі в конкретній точці структури та від часу після закінчення вимушеної дисоціації пар та її ступеня – див. далі.

Моделювання ВАХ проводилося в діапазоні напруг від 0 до напруги розімкненого кола з кроком 10 мВ для температури 340 К за припущення, що здійснюється монохроматичне освітлення системи з довжиною хвилі 940 нм (напівширина лінії 5 нм) та потужністю $4 \cdot 10^{-4}$ Вт/см².

На жаль, SCAPS в автоматичному режимі враховує температурні залежності самого загального вигляду лише для досить обмеженого кола параметрів матеріалу. Тому при створенні вихідного файлу для SCAPS, який описує структуру, враховувалися:

- величина і температурна залежність коефіцієнту поглинання світла кремнієм відповідно до даних роботи [12];
- температурна залежність ефективних мас вільних носіїв [13];
- температурна залежність теплових швидкостей носіїв [14];
- ширина забороненої зони відповідно до формули Пасслера [15];
- звуження забороненої зони внаслідок легування [16];
- температурна залежність густини станів поблизу границь дозволених зон [17];
- рухливості електронів та дірок за теорією Классена [18];
- температурні та концентраційні залежності коефіцієнта міжзонної випромінювальної рекомбінації [19] та коефіцієнтів Оже-рекомбінації [20];
- параметри дефектних рівнів (положення в забороненій зоні, поперечні перерізи захоплення носіїв), пов'язаних з Fe_i та FeB, відповідно до [21].

Для отримання кінетичних залежностей використовувався наступний підхід. Вважалося, що в певний початковий момент часу $t = 0$ зупиняється процес

вимушеної дисоціації пар FeB і проводилося моделювання низки ВАХ, які відповідали різним моментам часу t . З кожної ВАХ визначалися величини густини струму короткого замикання J_{sc} , напруги розімкнутого кола V_{oc} , питомої максимальної вихідної потужності P_m (на одиницю площі елемента) та коефіцієнта форми FF , що дозволяло отримати часові залежності цих параметрів фотоелектричного перетворення.

При цьому використовувалася відома часова залежність концентрації міжвузольних атомів заліза після розпаду пар [22,23]

$$N_{Fe}(t) = N_{Fe,0} \exp(-t / \tau_{ass}) + N_{Fe,eq}, \quad (2.1)$$

де $N_{Fe,0}$ – концентрація міжвузольних атомів, утворених в результаті розпаду; $N_{Fe,eq}$ – та частина міжвузольних атомів заліза з $N_{Fe,tot}$, які залишаються неспареними в рівноважному стані, відповідно до [23]:

$$N_{Fe,eq} = \frac{N_{Fe,tot}}{\left[1 + N_B 10^{-23} \exp\left(\frac{0,582 \text{ eV}}{kT}\right)\right] \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - 0,394 \text{ eV}}{kT}\right)\right]}, \quad (2.2)$$

де N_B – концентрація легуючих атомів бору (в нашому випадку в базі ця величина дорівнювала $1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, в p^+ шарі залежала від конкретної точки), 0,582 eV - енергія зв'язку пари, E_F – положення рівня Фермі, 0,394 eV – енергія донорного рівня, пов'язаного з міжвузольним залізом;

τ_{ass} – характерний час асоціації комплексу, який залежить від концентрації бору та температури [24,25]:

$$\tau_{ass} = 5,7 \cdot 10^5 \frac{T}{N_B} \exp\left(\frac{0,65 \text{ eV}}{kT}\right), \quad (2.3)$$

де 0,65 eV – енергія міграції атомів заліза. При моделюванні вважалося, що дисоціація пар може бути неповною, для кількісної характеристики її ступеня використовувався показник η , тобто вважалося, що

$$N_{Fe,0} = \eta \cdot (N_{Fe,tot} - N_{Fe,eq}). \quad (2.4)$$

Розрахунки проводилися для різних значень η та $N_{Fe,tot}$.

Розділ 3. Отримані результати

Насамперед зауважимо, що для апроксимації кінетичних залежностей фотоелектричних параметрів, як модельованих, так і експериментальних, використовувався вираз

$$X(t) = A_X \exp(-t / \tau_X) + X_{eq}, \quad (3.1)$$

де X – один з параметрів (I_{sc} , V_{oc} , P_m або FF), A_X – амплітуда зміни параметру внаслідок повного або часткового розпаду пар FeB , τ_X – характерний час відновлення параметру; X_{eq} – величина параметру, що відповідає рівноважному стану утворення пар. Вибір саме такого апроксимаційного виразу зумовлений, насамперед, тим, що за подібним законом відбувається зміна кількості міжвузольних атомів заліза (див. формулу (2.1)) та комплексів залізо-бор.

3.1 Результати моделювання

Для системи, описаної в розділі 2.2, було проведено моделювання кінетики змін величин струму короткого замикання, напруги розімкнутого кола, максимальної вихідної потужності та коефіцієнта форми для інтервалу 40-2940 с після закінчення дисоціації пар FeB з кроком 100 с. При цьому розглянуті випадки, коли загальна концентрація домішкових атомів заліза $N_{Fe,tot}$ становила 10^{11} , 10^{12} , 10^{13} та 10^{14} см^{-3} , а ступінь дисоціації η дорівнювала 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 та 1. Типові отримані результати представлені на рис.3.1. Видно, що перехід заліза з відокремленої міжвузольної позиції у зв'язаний стан з легуючим заміщуючим атомом викликає підвищення всіх фотоелектричних параметрів, тобто у всіх випадках величини A_X від'ємні. Це цілком збігається з очікуваннями, так як відомо, що рекомбінаційна активність Fe_i вища, ніж для комплексу FeB і тому зростання відносної концентрації N_{Fe} негативно відбивається на ефективності фотоелектричного перетворення. Загалом, часові залежності змін фотоелектричних параметрів залишаються схожими незалежно від загальної концентрації домішкових атомів і тому на рисунках наведено лише по одному сімейству кривих (які відповідають різним зна-

ченням η) для кожної з характеристик фотоелектричного перетворення. На рисунку також наведені апроксимаційні криві, які, як видно, достатньо добре описують отримані залежності: у всіх випадках коефіцієнти детермінації R^2 перевищують 0,999. Це, в свою чергу, свідчить про доцільність застосування вибраної апроксимаційної формули (3.1).

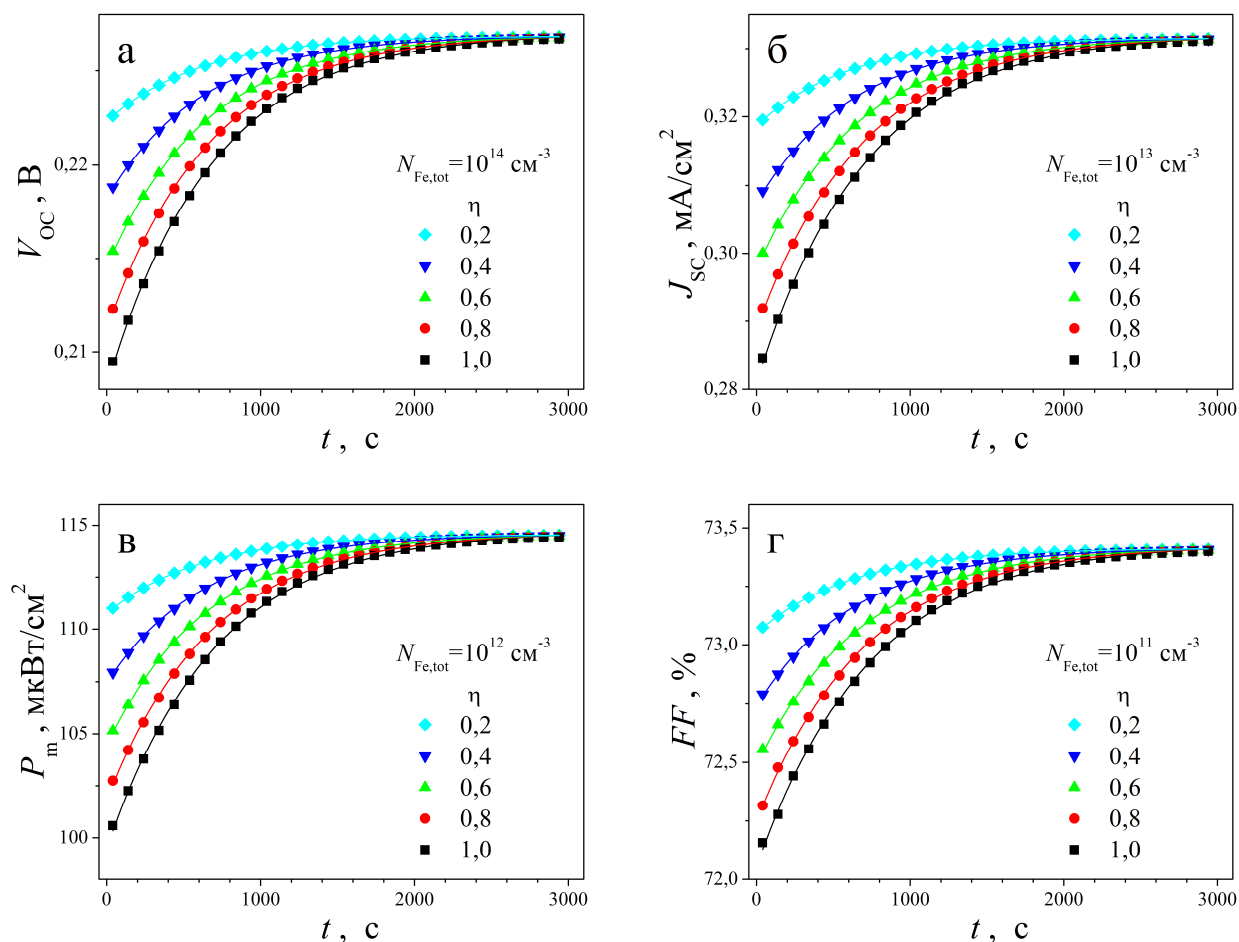


Рис.3.1 Результати моделювання кінетики змін напруги розімкнутого кола (а), густини струму короткого замикання (б), питомої максимальної вихідної потужності (в) та коефіцієнта форми (г) в результаті утворення пар FeВ. Різні за формою точки відповідають різним ступеням початкової дисоціації пар. Точки – результати моделювання, лінії – апроксимація за формулою (3.1)

Кількісні результати апроксимації зведені в табл.3.1. Зауважимо, що в ній для скорочення наведено значення модулів амплітуд змін параметрів: самі вони всі є від’ємними величинами. Похибки визначення апроксимаційних параметрів були менші, ніж наведена в таблиці точність, і тому в ній не вказані.

Табл.3.1 Результати апроксимації модельованих кінетичних залежностей фотоелектричних параметрів відповідно до формули (3.1)

$N_{\text{Fe,tot}},$ см^{-3}	η	Параметр											
		Voc			Jsc			Pm			FF		
		$ A_{\text{Voc}} ,$ мВ	$\tau_{\text{Voc}},$ с	$V_{\text{oc,eq}},$ В	$ A_{\text{Jsc}} ,$ мА· см^{-2}	$\tau_{\text{Jsc}},$ с	$J_{\text{sc,eq}},$ мА· см^{-2}	$ A_{\text{Pm}} ,$ мкВт· см^{-2}	$\tau_{\text{Pm}},$ с	$P_{\text{m,eq}},$ мкВт· см^{-2}	$ A_{\text{FF}} ,$ %	$\tau_{\text{FF}},$ с	$\text{FF}_{\text{eq}},$ %
10^{11}	0,2	1,37	579	0,376	3,39	591	583	2,31	599	161	0,363	618	73,4
	0,4	2,80	572	0,376	6,68	597	583	4,47	611	161	0,670	652	73,4
	0,6	4,26	568	0,376	9,87	602	583	6,50	623	161	0,932	688	73,4
	0,8	5,76	564	0,376	13,0	608	583	8,47	628	161	1,18	704	73,4
	1,0	7,30	560	0,376	16,0	613	583	10,3	637	161	1,38	737	73,4
10^{12}	0,2	3,11	613	0,329	10,4	609	489	3,82	614	115	0,201	617	71,3
	0,4	5,84	638	0,329	19,7	631	489	7,15	640	115	0,376	640	71,3
	0,6	8,26	662	0,329	28,0	652	489	10,2	658	115	0,586	585	71,3
	0,8	10,5	681	0,329	35,6	672	489	12,9	683	115	0,744	631	71,3
	1,0	12,5	699	0,329	42,6	691	490	15,3	707	115	0,864	684	71,3
10^{13}	0,2	3,58	609	0,283	12,9	614	332	3,51	617	64	0,26	612	68,3
	0,4	6,85	623	0,283	24,2	640	332	6,57	640	64	0,53	559	68,3
	0,6	9,75	648	0,283	34,2	665	332	9,23	670	64	0,76	602	68,3
	0,8	12,4	672	0,283	43,1	689	332	11,6	699	64	0,95	652	68,3
	1,0	14,5	693	0,283	51,2	711	332	13,7	727	64	1,12	685	68,3
10^{14}	0,2	4,59	614	0,227	9,98	622	171	2,04	624	24,4	0,40	585	62,9
	0,4	8,64	635	0,227	18,4	655	171	3,77	655	24,4	0,89	548	62,9
	0,6	12,4	649	0,227	25,6	687	171	5,21	694	24,4	1,22	623	62,9
	0,8	15,8	668	0,227	31,2	717	171	6,46	730	24,5	1,53	672	63,0
	1,0	18,9	687	0,227	37,6	746	171	7,57	761	24,5	1,87	666	63,0

Як видно з наведених даних, визначені шляхом апроксимації величини параметрів X_{eq} , що відповідають рівноважному стану цілком очікувано не залежать від ступеня дисоціації пар. Водночас, зі збільшення величини $N_{Fe,tot}$ всі X_{eq} зменшуються, що пов'язано з підсиленням рекомбінації на дефектах. Зауважимо, що чутливість параметрів, які розглядалися, до наявності домішкового заліза різна: як показують розрахунки, збільшення $N_{Fe,tot}$ на три порядки спричинює зменшення фактору форми та напруги розімкненого кола всього на 14% та 40%, відповідно, тоді як для струму короткого замикання та максимальної вихідної потужності спостерігається падіння в 3,4 та 6,6 разів, відповідно. Тобто, використання саме двох останніх параметрів виглядає більш перспективним для оцінки концентрації домішки.

Амплітуди змін параметрів A_X збільшуються зі зростанням η , що узгоджується з очікуваннями та побічно свідчить на користь правильності моделі, використаної для моделювання. Абсолютне значення A_{Voc} монотонно зростає зі збільшенням повної концентрації домішкового заліза, змінюючись для випадку повної дисоціації від 7 мВ (2% від значення напруги розімкнутого кола в рівновазі) при $N_{Fe,tot} = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ до 19 мВ (8%) при $N_{Fe,tot} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Ці особливості (монотонність змін та вимірюваність (не надто малі значення) A_{Voc}) дозволяють розглядати даний параметр як такий, що може бути використаний для оцінки концентрації заліза на практиці.

Як видно з наведених у таблиці даних, монотонне збільшення величини A_{Jsc} припиняється при переході від $N_{Fe,tot} = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ до $N_{Fe,tot} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Це пов'язано з суттєвим зменшенням $J_{sc,eq}$ зі зростанням концентрації домішки, яке компенсує зростання амплітуди зміни внаслідок збільшення кількості дефектів, які змінюють свій стан. Подібна ситуація спостерігається і для A_{Pm} , проте відхилення від монотонності має місце вже при менших концентраціях заліза. У зв'язку з цим більш доцільним для оцінки наявної домішки видається використання не абсолютних значень A_{Jsc} чи A_{Pm} , а відносних змін

$$\varepsilon_X = \frac{|A_X|}{X_{eq}}, \quad (3.2)$$

які монотонно залежать від $N_{\text{Fe,tot}}$. Крім того, для вибраного способу освітлення генерація електронно–діркових пар переважно відбувається у базі КСЕ і для струму короткого замикання буде справедливим наступне співвідношення [17]

$$J_{\text{sc}} \sim W_{ph} \frac{\alpha_{ph} L_n}{1 + \alpha_{ph} L_n}, \quad (3.3)$$

де W_{ph} – потужність освітлення, α_{ph} - коефіцієнт поглинання світла, L_n - довжина дифузії електронів в p -області, яка залежить від рекомбінаційних процесів і буде залежати від часу, що пройшов після дисоціації пар. Як видно з (3.3), використання ε_{isc} дозволить позбутися залежності параметру, який застосовується для оцінки концентрації заліза, від інтенсивності освітлення, вимірювання якої потребує наявності додаткового обладнання. Щодо ε_{pm} , то повністю позбутися впливу W_{ph} в даному випадку не вдасться, так як $P_m \sim I_{\text{sc}} \cdot V_{\text{oc}}$, а залежність напруги розімкнутого кола від інтенсивності світла не пропорційна.

Нарешті, при $\eta = 1$ ε_{isc} та ε_{pm} змінюються від 3% до 22% та 6% до 31%, відповідно, при варіації $N_{\text{Fe,tot}}$ від 10^{11} до 10^{14} см^{-3} , що більше ніж відповідні величини для напруги розімкнутого кола, а отже використання цих параметрів більш доцільне.

Щодо A_{FF} , то ця величина в найкращому випадку не перевищує двох відсотків, а отже її точне визначення на практиці потребує надзвичайно високої точності вимірювань ВАХ. Крім того, зміни цієї величини, як і ε_{FF} , немонотонні при збільшенні концентрації заліза. Все це робить практичне використання змін коефіцієнта форми для оцінки $N_{\text{Fe,tot}}$ недоцільним.

Як вже зазначалося, відновлення параметрів відбувається внаслідок асоціації комплексу FeВ, причому характерний час цього процесу τ_{ass} для системи, що розглядається, становить близько 600 с (відповідно до формули (2.3)). Проте характерні часи відновлення параметрів τ_X не збігаються з τ_{ass} – єдиними винятком,

до певної міри, є кінетика струму короткого замикання при найменших з розглянутих концентраціях заліза. Більше того, значення τ_{χ} не однакові для різних параметрів та залежать від ступеня дисоціації. Зокрема, τ_{Voc} , τ_{Jsc} та τ_{Pm} зростають зі збільшенням η (за винятком випадку $N_{Fe,tot} = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ для напруги розімкнутого кола). Щодо фактору форми, то в цьому випадку залежність $\tau_{FF}(\eta)$ немонотонна. Зі збільшенням концентрації заліза процес відновлення максимальної потужності та струму короткого замикання сповільнюється, і, відповідно, значення τ_{Jsc} та τ_{Pm} теоретично можуть слугувати індикаторами кількості домішкових атомів металу. Щодо τ_{Voc} , то проведене моделювання показує, що його величина практично не міняється для діапазону $N_{Fe,tot} = (10^{12} \div 10^{14}) \text{ см}^{-3}$. Порівнюючи швидкості відновлення Voc , Jsc та Pm між собою можна бачити, що найбільш повільно повертається до рівноважного значення напруга розімкнутого кола, найшвидше – максимальна потужність, проте величини τ_{Jsc} та τ_{Pm} відрізняються не суттєво.

3.2 Результати експериментального дослідження

Експериментальні дослідження проводилися за допомогою установки, описаної в розділі 2.1. Вимірювання вольт-амперних характеристик під час відновлення фотоелектричних параметрів проводилося при температурі зразка 340 K за умов монохроматичного освітлення в діапазоні напруг $0 \div 0,6 \text{ В}$ з кроком 10 мВ. Дисоціація пар проводилася за рахунок освітлення. Відомо [24,25], що темп дисоціації пар FeV при світло-індукованому розпаді залежить від темпу генерації носіїв G

$$R_d \sim G^2, \quad (3.4)$$

де G залежить від інтенсивності освітлення. Тому на експерименті різні значення ступеня дисоціації пар досягалися шляхом варіювання струму через галогенову лампу (від 7,1 до 8,2 А) та часу освітлення (від 3 до 80 с). Оцінка концентрації дисоційованих пар проводилася за методикою, описаною в роботі [27]. За цією ж методикою було проведена оцінка загальної концентрації домішкового заліза в

дослідженому сонячному елементі $N_{\text{Fe,tot}}^{\text{exp}}$, яка показала, що ця величина становить $(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Вимірювання кінетики відновлення фотопараметрів проводилося для близько 25 значень η в діапазоні від 0,22 до 1,0.

Типові результати вимірювань представлені на рис. 3.2. На рисунку також наведені результати апроксимації і коефіцієнти детермінації R^2 . Як видно з наведених даних, зміни в результаті дисоціації пар FeV для напруги розімкнутого кола досягають 20 мВ (що складає близько 7% рівноважного значення), для струму короткого замикання - 40 мА (20%), максимальної потужності - 9 мкВт (28%), коефіцієнта форми - 1,8% (3%), що, загалом, збігається з даними табл.3.1 для випадку

$$N_{\text{Fe,tot}}^{\text{exp}} \approx N_{\text{Fe,tot}}.$$

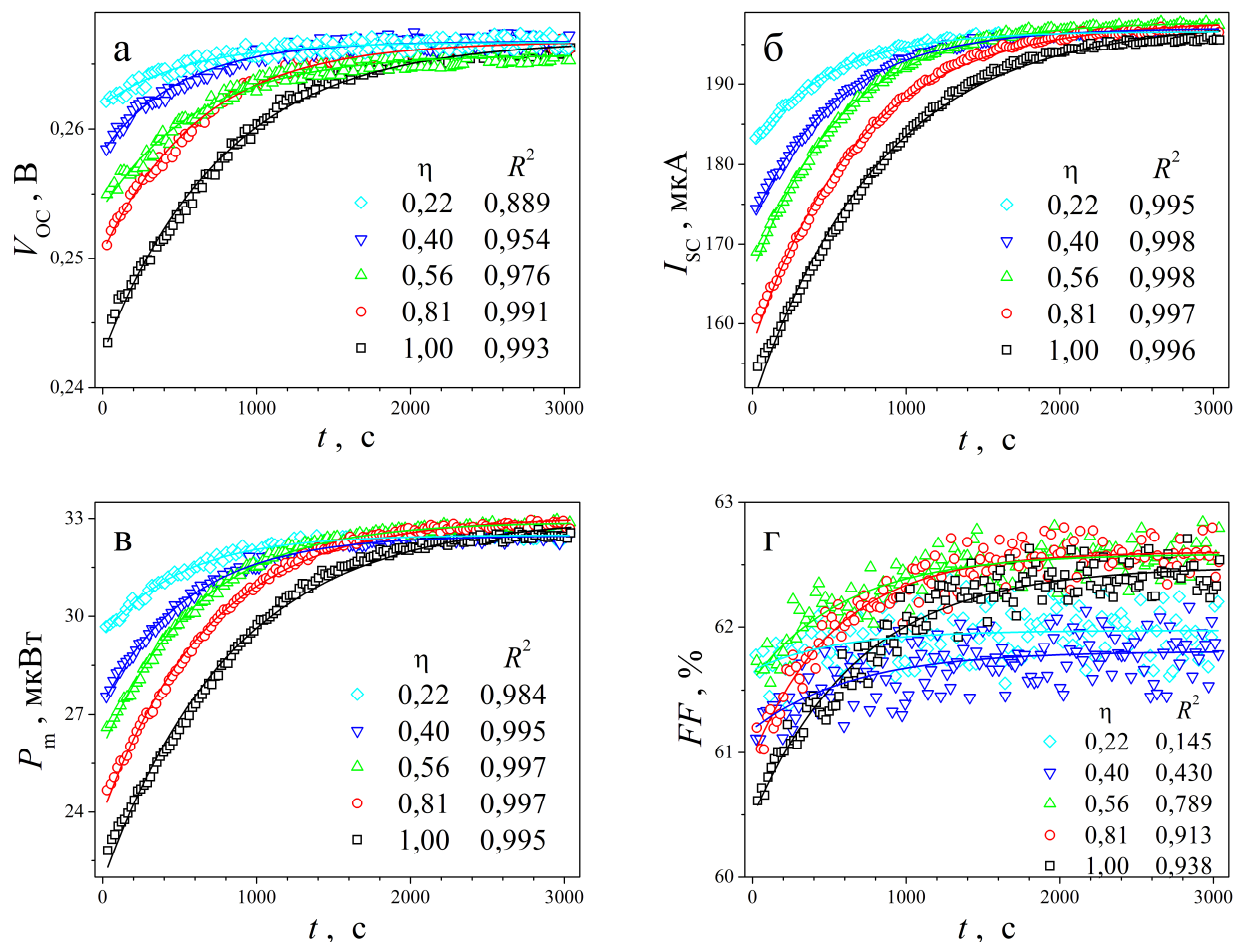


Рис.3.2 Результати вимірювання кінетики змін напруги розімкнутого кола (а), густини струму короткого замикання (б), питомої максимальної вихідної поту-

жності (ν) та коефіцієнта форми (γ) в результаті утворення пар FeВ. Різні за формою точки відповідають різним ступеням початкової дисоціації пар. Точки – експеримент, лінії – апроксимація за формулою (3.1)

Найкращий збіг експериментальних та апроксимуючих кривих (найбільші значення R^2) спостерігається для Pm та Isc, хоча й для напруги розімкнутого кола, особливо для великих значень ступеня дисоціації, доцільність використання вибраної апроксимаційної формули не викликає сумніву. Щодо фактору форми, то розкид отриманих значень нерідко перевищує зміни цього параметру, що відбуваються внаслідок розпаду комплексів – що особливо яскраво спостерігається для $\eta < 0,6$. Це підтверджує зроблений у попередньому розділі висновок про невисокі прогностичні можливості даного параметру для оцінки концентрації заліза.

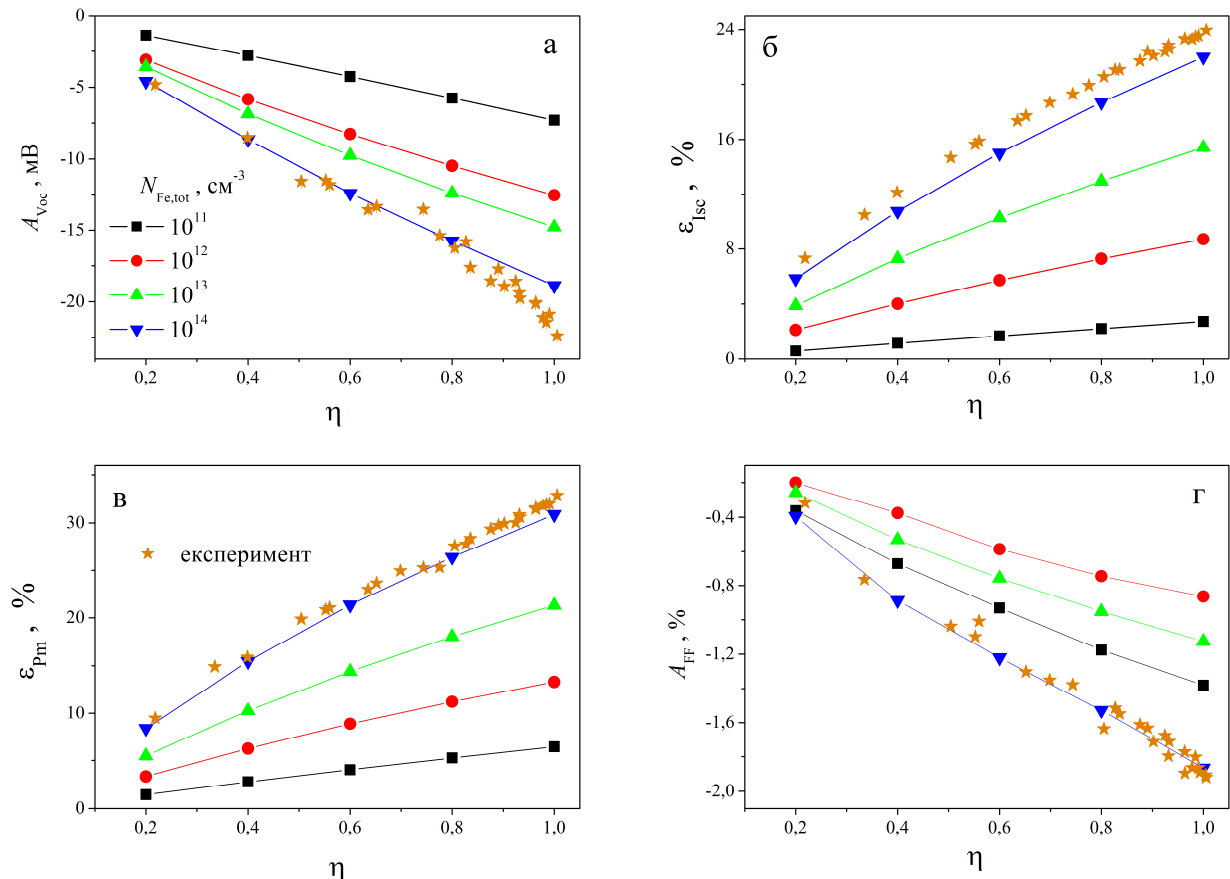


Рис.3.3 Залежності амплітуд зміни напруги розімкнутого кола (а) та максимальної вихідної потужності (в) і відносних змін струму короткого замикання (б) та

коефіцієнта форми (γ) від ступеня дисоціації пар FeB. Зірки відповідають експериментальним результатам, решта кривих отримані в результаті моделювання структур з різною концентрацією заліза

Порівняння результатів щодо амплітуд змін параметру, отриманих в шляхом моделювання та експериментальних досліджень, наведено на рис.3.3. Зазначимо, що відповідно до висновків, зроблених у попередньому розділі, для R_m та I_{sc} на рисунку наведено відносні зміни параметрів. Насамперед зауважимо, що дані свідчать про залежність темпу зростання змін всіх фотоелектричних параметрів зі збільшенням ступеня дисоціації пар від загальної концентрації заліза (нахил змодельованих кривих залежить від $N_{Fe,tot}$). Це є важливим для можливості практичного використання значень A_{Voc} , ϵ_{Isc} чи ϵ_{Pm} для оцінки вмісту домішки, так як вказані параметри визначаються не лише кількістю розбитих пар $N_{Fe,0}$, але й залежать від $N_{Fe,tot}$. Наприклад, для випадку $\eta = 0,2$ та $N_{Fe,tot} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ концентрація дисоційованих пар $N_{Fe,0} \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (якщо знехтувати величиною $N_{Fe,eq}$), а для ситуації $\eta = 1$ та $N_{Fe,tot} = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ це значення менше (близько 10^{13} см^{-3}). Водночас моделювання показало, що для цих ситуацій A_{Voc} рівна -4,6 мВ та -14,8 мВ, відповідно; для ϵ_{Isc} – 5,8% та 15,4%, а для ϵ_{Pm} – 8,4% та 21,2%, тобто зростання $N_{Fe,0}$ не обов'язково веде до збільшення амплітуди змін параметрів. Водночас визначення амплітуди зміни фотоелектричних параметрів після розпаду пар при декількох значеннях η , а отже дані щодо похідної залежності $A_{Voc} = f(\eta)$ (або $\epsilon_{Isc} = f(\eta)$ чи $\epsilon_{Pm} = f(\eta)$) дасть додаткову можливість визначення повної концентрації заліза. При світло-індукованому розпаді пар ступінь дисоціації можна контролювати варіюючи інтенсивність та час освітлення (див. вираз (3.4)) не знаючи повну концентрацію заліза.

Також звернемо увагу на достатньо високий ступінь збігу кривих $A_X(\eta)$, розрахованих для $N_{Fe,tot} = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ та експериментально виміряних для $N_{Fe,tot}^{exp} = (9,2 \pm 0,5) \text{ см}^{-3}$. Це стосується як величини змін (абсолютних та відносних) всіх параметрів, так і нахилів залежностей. Збіг спостерігається навіть для випадку фактору форми вольт-амперної характеристики незважаючи на малі

зміни цього параметру і та значення коефіцієнту детермінації R^2 – див.рис.3.2,г. Це свідчить на користь можливості використання викликаних розпадом пар FeV амплітуд зміни фотоелектричних параметрів для оцінки концентрації домішкового заліза у кремнієвих сонячних елементах.

На рис.3.4 зведено результати, отримані для характерного часу відновлення параметрів. З представлених даних видно, що, по-перше, нахил залежностей $\tau_X(\eta)$ є поганим показником загальної концентрації заліза (окрім, можливо, найменш її значень), та, по-друге, спостерігається суттєві відмінності розрахованих та поміряних величин характерних часів відновлення параметрів.

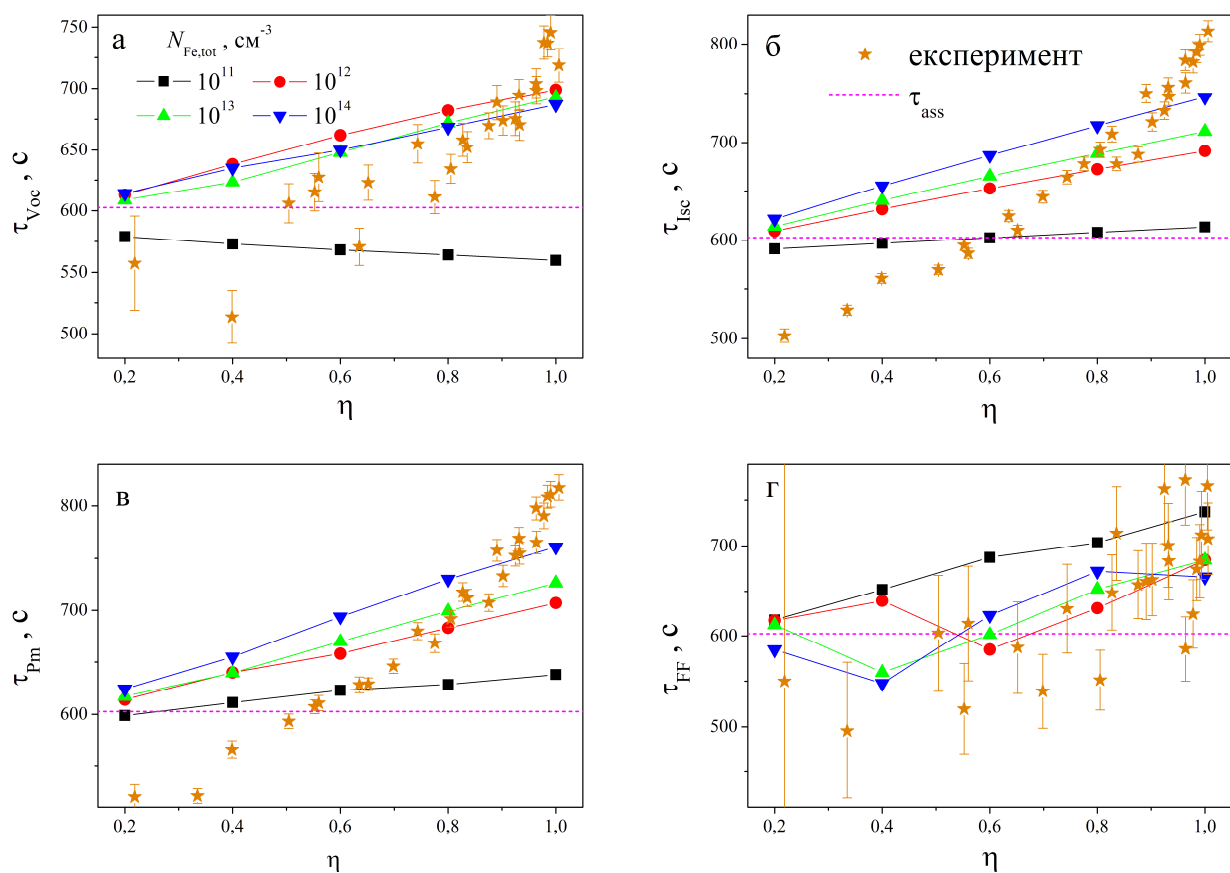


Рис.3.4 Залежності характерного часу відновлення напруги розімкнутого кола (а), густини струму короткого замикання (б), питомої максимальної вихідної потужності (в) та коефіцієнта форми (г) від ступеня дисоціації пар FeV. Зірки відповідають експериментальним результатам, решта кривих отримані в результаті моделювання структур з різною концентрацією заліза

Проте деякі з передбачень моделювання підтверджуються експериментом. А саме 1) має місце сповільнення процесів відновлення фотоелектричних параметрів при збільшенні ступеню дисоціації пар (збільшення τ_x при зростанні η); 2) значення τ_{voc} менші ніж τ_{isc} та τ_{pm} ; 3) час релаксації фактору форми навряд чи може бути використаний для оцінки концентрації заліза через невизначеність своєї поведінки на значні похибки визначення.

Висновки

1. Проведено моделювання та експериментальне дослідження кінетики змін напруги розімкнутого кола, струму короткого замикання, максимальної вихідної потужності та фактору форми кремнієвих сонячних елементів, викликаних утворенням пар залізо-бор з міжвузольних атомів заліза.
2. Виявлено, що характерний час відновлення фотоелектричних параметрів, пов'язаного з утворенням комплексу FeV, відрізняється від характерного часу перебудови дефектної підсистеми та зростає за збільшенням ступеня попередньої дисоціації пар.
3. Показано в результаті моделювання та підтверджено експериментально, що викликані розпадом пар FeV абсолютна амплітуда зміни напруги розімкнутого кола та відносні амплітуди змін струму короткого замикання та максимальної вихідної потужності можуть бути використані для оцінки концентрації домішкового заліза у кремнієвих сонячних елементах.

Список використаних джерел

- [1] S.Rein and S.W. Glunz. Electronic properties of interstitial iron and iron-boron pairs determined by means of advanced lifetime spectroscopy //JOURNAL OF APPLIED PHYSICS – 2005 – Vol.98 - P.113711
- [2] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel and A. Janotti, First-principles calculations for point defects in solids : Düsseldorf, Germany : REVIEWS OF MODERN PHYSICS , 28 March 2014 253 - 299 p
- [3] F. E. Rougieuxa,C. Sunb , D. Macdonald , Determining the charge states and capture mechanisms of defects in silicon through accurate recombination analyses//Solar Energy Materials and Solar Cells - 2018 – Vol.187 , P. 263-272
- [4]C. Moller, T.Bartel, F. Gibaja, and K. Lauer.Iron-boron pairing kinetics in illuminated p-type and in boron/phosphorus co-doped n-type silicon// JOURNAL OF APPLIED PHYSICS – 2014 – Vol.116 - P. 024503
- [5]A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber , Iron and its complexes in silicon : Berkeley , USA : Applied Physics A Materials Science & Processing , 26 May 1999 , P.13-44
- [6] K. Lauer, C. Möller, D. Debbih , M. Auge and D. Schulze , Determination of activation energy of the iron acceptor pair association and dissociation reaction: Erfurt, Germany , Solid State Phenomena , 23 October 2015 , 230-234 pages
- [7]C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer . First-principles calculations for point defects in solids// REVIEWS OF MODERN PHYSICS – 2014 – Vol.86 - P.253-306
- [8]A. Alkauskas, Matthew D. McCluskey, and Chris G. Van de Walle. Tutorial: Defects in semiconductors—Combining experiment and theory/ JOURNAL OF APPLIED PHYSICS – 2016 – Vol.119 – P.181101
- [9]B. Paviet-Salomon , J. Levrat , V. Fakhfouri , Y. Pelet , N. Rebeaud , M. Despeisse and C. Ballif//PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS/“New guidelines for a more accurate extraction of solar cells and

- modules key data from their current–voltage curves”/ Switzerland / . DOI: 10.1002 / Dat- 2017/ Pages 623 – 625
- [10] Burgelman M. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells / M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 527-532.
- [11] Andreas Fell, Input Parameters for the Simulation of Silicon Solar Cells in 2014/A.Fell , R.Keith , P.Pietro // IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS. - 2015 – Vol. 5 - P.1250 – 1264.
- [12] Schinke C. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon/ Schinke C., P. Christian Pees , Jan Schmidt // AIP ADVANCES - 2015 – Vol. 5 – P.067168
- [13] O'Mara W.C. Handbook of semiconductor silicon technology / W.C. O'Mara, R.B. Herring, L.P. Hant. – New Jersey, USA: Noyes Publications, 1990. – 795 p.
- [14] Green M. A. Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon / M.A. Green // J. Appl. Phys.. – 1990. – Vol. 67. – P. 2944-2954.
- [15] Passler R. Dispersion-related description of temperature dependencies of band gaps in semiconductors / R. Passler // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – P. 085201.
- [16] Yan D. Empirical determination of the energy band gap narrowing in p⁺ silicon heavily doped with boron / D. Yan, A. Cuevas // Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 116. – P. 194505.
- [17] Couderc R. Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon / R. Couderc, M. Amara, M. Lemiti // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. – P. 093705.
- [18] Klaassen D.B.M. A unified mobility model for device simulation - I. Model equations and concentration dependence / D.B.M. Klaassen // Solid-State Electron. – 1992. – Vol. 35. – P. 953-959.
- [19] T. Niewel . Reassessment of the intrinsic bulk recombination in crystalline silicon / T. Niewelt a,b, B. Steinhauser , A. Richter , B. Veith-Wolf // Solar Energy Materials and Solar Cells – 2022 - Vol.235 - P.111467

- [20] Lachlan E. Black , Daniel H. Macdonald . On the quantification of Auger recombination in crystalline silicon // Solar Energy Materials and Solar Cells – 2022 – Vol.234 - P.111428
- [21] Rougieux, F. E. Determining the charge states and capture mechanisms of defects in silicon through accurate recombination analyses: A review / F. E. Rougieux, C. Sun, D. Macdonald // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. — 2018. — Vol. 187. — P. 263–272.
- [22] The effect of oxide precipitates on minority carrier lifetime in p-type silicon / J. D. Murphy, K. Bothe, M. Olmo et al. // J. Appl. Phys. — 2011. — Vol. 110 — P. 053713.
- [23] Wijaranakula, W. The Reaction Kinetics of Iron–Boron Pair Formation and Dissociation in P–Type Silicon / W. Wijaranakula // J. Electrochem. Soc. —1993. — Vol. 140. — P. 275–281.
- [24] Iron-boron pairing kinetics in illuminated p-type and in boron/phosphorus co-doped n-type silicon / C. Moller, T. Bartel, F. Gibaja, K. Lauer // J. Appl. Phys. — 2014. — Vol. 116. — P. 024503.
- [25] Dissociation and Formation Kinetics of Iron–Boron Pairs in Silicon after Phosphorus Implantation Gettering / N. Khelifati, H.S. Laine, V. Vahanissi et al. // Phys Status Solidi A. — 2019. — Vol. 216. — P. 1900253.
- [26] Фаренбрух, А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент / А. Фаренбрух, Р. Бьюб. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 280 с.
- [27] Oleg Olikh. Intensification of iron–boron complex association in silicon solar cells under acoustic wave action / Oleg Olikh , Vitaliy Kostylyov , Victor Vlasiuk , Roman Korkishko and Roman Chupryna // J Mater Sci: Mater Electron – 2022 – Vol.33 – P.13133-13142