Огляд літератури

Залізо є однією з найбільш досліджених домішок перехідних металів у кремнії. Це дослідження почалося наприкінці 1950-х років з роботи Коллінза та Карлсона.Вони довели, що рівень донора, виявлений у кремнії, забрудненому залізом, справді є рівнем інтерстиціального заліза (Fei). Перші експериментальні докази реакції сполучення заліза і бору в кремнії були опубліковані Шепердом і Тернером у 1962 році.Акцепторний рівень пари залізо-бор (FeB) визначили Рейн і Глюнц до Eв-0,26 еВ. Кімерлінг і Бентон представили залежну від рівня Фермі кінетичну модель FeB,на основі пов’язаних із залізом енергетичних станів у забороненій зоні кремнію[3].

Розчинене залізо є одним із найпоширеніших забруднювачів кремнію, які вбивають протягом життя. У разі легування бором він може бути присутнім у вигляді міжвузлового заліза -Fei-або пари залізо-бор - FeB-, які співіснують при кімнатній температурі. Технологічне значення заліза виникає, з одного боку, через численні джерела забруднення залізом під час обробки пластин, а з іншого боку, через шкідливий вплив обох конфігурацій дефектів на продуктивність пристрою навіть при дуже низьких концентраціях. У технології кремнієвих пристроїв значний інтерес до точних рекомбінаційних властивостей двох дефектних станів виникає через той факт, що найбільш чутлива методика виявлення забруднення залізом і визначення його загальної концентрації базується на кількісному аналізі добре встановленої різниці в низька рекомбінаційна сила Fei Іонів і пар FeB.Незважаючи на інтенсивні дослідження заліза в минулому, все ще існують відповідні параметри дефектів, які мають високу невизначеність.

**Виділене залізо як дефект кремнію**

**МОДЕЛЬ ПАРУВАННЯ ЗАЛІЗО-БОР**

*Традиційна модель з’єднання FeB*

авдяки високій рухливості Fei Здатні дифундувати через решітку кремнію при кімнатній температурі. Залежно від заряду Fei утворює пари з негативно іонізованими акцепторами. Утворення пари відбувається для зразка p-типу, залишеного при кімнатній температурі в темряві[2].У звичайній моделі FeB положення рівня Фермі визначає здатність Fei для з’єднання з акцептором: Якщо рівень Фермі розташований між Fei рівнем енергії (0,38 еВ) та рівенем енергії бору (0,045 еВ5), інтерстиціальне залізо заряджене позитивно (Feþi) і під інституційний бор негативно (BС-). Як наслідок, спаровування відбувається (рис.1(а))[4]

Якщо рівень Фермі перевищує Fei Рівень енергії,

інтерстиціальне залізо стає нейтральним і не очікується зв'язку з В.

Очікується, що після створення пари FeB залишатимуться стабільними, доки рівень Фермі не перевищить рівень акцептора[2] FeB при Eв-0,26 еВ.Тепер FeþБ-захоплює електрон, який нейтралізує інтерстиціальне залізо. Кулонівський атракціон i зникає і Fe0i від’єднується від B-Сі знову можна дифундують через кристал кремнію.Умова стабільності для пар FeB як функція положення рівня Фермі зображена заштрихованою областю на рис.1(b).[4]

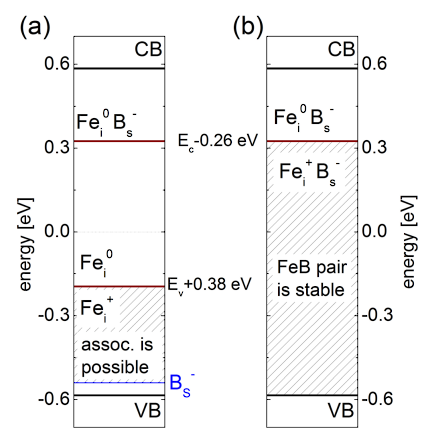


РИС. 1.

*Динамічна модель пари FeB*

Під час процесу асоціації відбувається динамічна реакція між міжвузловим залізом, електронами, дірками та бором, доки не буде досягнуто стійкий стан між дисоціацією FeB та асоціацією[1]. Стаціонарний стан залежить від щільності допанту бору, щільності носіїв заряду та температури. Для позитивно зарядженого Fei, можливі дві реакції: у першому випадку Fei фіксує ,електрон і стає нейтральним (Fe0i). Fe0 може захопити отвір і стає Feі знову.Друга можливість – поле сприяє міграції Fei До негативно зарядженого замісного бора B- внаслідок кулонівського притягання і FеіВ відбувається формування пари.Який шлях реакції Fe попередньо відбудется , залежить від його зарядового стану, концентрації носіїв заряду і атомів бору (при даній температурі)[5].

Процес дисоціації пар FeB шляхом захоплення електронів обговорювався Кімерлінгом і Бентоном.Вони дійшли висновку, що процес захоплення електронів призводить до нейтралізації Feі , що призводить до знімання кулонівської сили між Fe0i та Бором . Проте цієї нейтралізації недостатньо , аби призвести до просторової дислокації при кімнатній температурі , бо експериментально дифузійний барьер було виявлено E = 0.8еВ[3].

**Визначення енергії активації асоціації акцепторної пари заліза і реакція дисоціації**

Спостереження асоціації акцепторної пари заліза в кремнії n-типу та під освітленням з електронним квазірівнем Фермі вище межвузлового енергетичного рівня заліза призвело до розширення моделі спарювання залізо-акцептор Кімерлінга та Бентона[4] . динамічним підходом . Причина неточності моделі Кімерлінга та Бентона полягає в тому, що квазірівні Фермі можуть бути використані для опису розподілу носіїв у нерівноважній забороненій зоні лише в обмежених випадках . Інтерстиціальна заліза не відноситься до цих обмежених випадків[2].

Реакція пари акцепторів заліза контролюється за допомогою вимірювань часу життя носіїв заряду. Досліджено зразки, леговані бором. Швидкості реакції дисоціації, а також реакції асоціації отримують із розв’язку рівняння швидкості, припускаючи кінетику першого порядку рівноважних реакцій. Щоб отримати енергію активації, вимірюють повернення інтерстиціального заліза з повністю дисоційованого стану до рівноваги при змінній температурі.У результаті підходу динамічної моделі до опису кінетики акцепторної пари заліза реакція асоціації та дисоціації акцепторної пари заліза відбувається одночасно[1]. У цьому внеску представлено та застосовано метод вимірювання швидкості реакції асоціації та дисоціації акцепторної пари заліза. Швидкість реакції вимірюється для акцепторів бору.Виявлено, що енергія активації реакції асоціації різна для досліджуваних акцепторів, що є натяком на те, що енергія зв’язку акцепторних пар заліза має складову, пов’язану з типом акцептора. Енергія активації реакції дисоціації сильно залежить від інтенсивності освітлення.

**Електричні властивості Fei дефектів**

Міжвузлове розчинене залізо утворює два зарядові стани, нейтральний і позитивно заряджений стан, які створюють єдиний донорний рівень у нижній половині забороненої зони.У численних дослідженнях з використанням DLTS, ефекту Холла та електронного парамагнітного резонансу -EPR- рівень його енергії послідовно визначався як Et−EВ= -0,385±0,010-еВ.Дослідження DLTS показали, що захоплення дірок термічно активується за допомогою бар’єрної енергії E-= -0,045±0,005-еВ,що підтверджено різними авторами[3]. Це чітко вказує на те, що отвори захоплюються Fe0i центру через багатофотонне випромінювання .

**Електричні властивості дефекту FeB**

Пара FeB у кремнії утворює три зарядові стани — нейтральний, позитивно та негативно заряджений стан, які породжують до мілкого донорського рівню поблизу краю валентної зони і глибоко акцепторний рівеню поблизу краю зони провідності. У той час як донорський рівень, як відомо, розташований як Et−EВ=0,1 еВ, акцепторний рівень визначено в середньому при EC−Et= -0,26±0,03 еВ.Кілька спектроскопічних дослідженьний рівень як домінуючий центр рекомбінації[3] ,[4] .

**Перетворення дефекту та додатковий відбиток заліза в кремнії**

Як дві дефектні конфігурації заліза Fei і FeB метастабільні, дослідження їх властивостей рекомбінації вимагає детального знання перетворення дефекту між двома станами. Це добре відомо ,що дисоціація пар FeB може бути індукована термічно 150 °C, оптично або за допомогою інжекції неосновних носіїв, тоді як парна асоціація вимагає релаксації зразка в темряві при температурах значно нижчих 100 °C. Щоб визначити оптимальні умови вимірювання та попередню обробку для TDLS та IDLS дослідження Fei дефекти FeB, відповідно, треба ретельно вивчити вплив температури та освітлення на час життя інжекційних і залежних від температури носіїв[5] , [6].

**Основні параметри сонячних елементів , методи визначення значень за допомогою вольт-амперної характеристики**

Робота всіх сонячних батарей, незалежно від використовуваного типу

матеріалів, що характеризуються наступними параметрами:

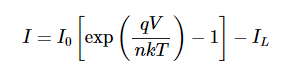
1. напруга холостого ходу 𝑉𝑂𝐶 (напруга холостого ходу);

2. струм короткого замикання 𝐼𝑆𝐶 (Струм короткого замикання);

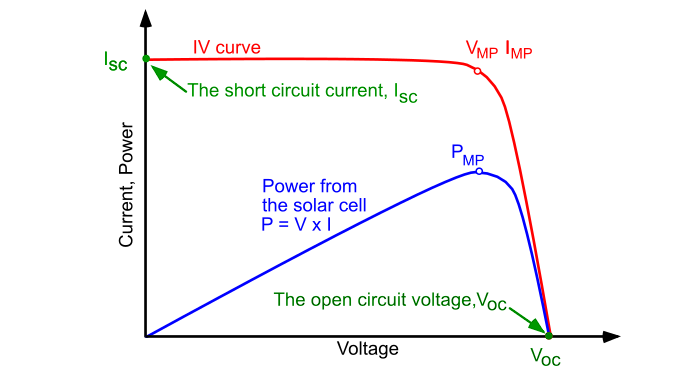
3. коефіцієнт заповнення 𝐹𝐹 (Коефіцієнт заповнення);

4. ККД (ККД)

Крива сонячної батареї – це суперпозиція діодної кривої сонячної батареї в темряві зі струмом, створюваним світлом[7]. Світло має ефект зсуву кривої IV вниз у четвертий квадрант, де потужність може витягуватися з діода. Освітлення комірки додає нормальні «темнові» струми в діоді, тому діодний закон виглядає так:



Побудова наведеного вище рівняння дає наведену нижче криву IV з відповідними точками на кривій. Крива потужності має максимум, позначений як PMP, де сонячна батарея повинна працювати, щоб отримати максимальну вихідну потужність. Його також називають PMAX або точкою максимальної потужності (MPP) і виникають при напрузі VMP і струмі IMP.



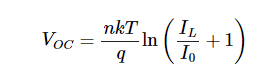
Струм короткого замикання — це струм через сонячний елемент, коли напруга на сонячному елементі дорівнює нулю (тобто, коли сонячний елемент замкнутий). Зазвичай записується як ISC.

При порівнянні сонячних батарей з одного типу матеріалу найважливішим параметром матеріалу є дифузійна довжина та пасивація поверхні[7]. У комірці з ідеально пасивованою поверхнею та рівномірною генерацією рівняння для густини струму короткого замикання може бути наближено таким чином:



де G – швидкість генерації, а Ln і Lp – довжини дифузії електронів і дірок відповідно.

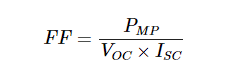
Напруга холостого ходу , VOC, є максимальною напругою , яка доступна у сонячній батареї , це відбуваєтся за умови нульвого струму . Напругу холостого ходу відповідає величині прямого зміщення сонячної батареї при струмі , який сторюєтся за допомогою світла[7] , [8] .



У кремнієвих сонячних елементах напруга холостого ходу залежить від дефектів і домішок у кристалічній структурі матеріалу, а також від умов виробництва елементів. Наприклад, наявність дефектів може знизити ККД елемента і знизити напругу холостого ходу[6].

Іншим важливим фактором, що впливає на напругу холостого ходу, є освітлення. Коли сонячний елемент освітлюється, він створює певну кількість електронів і дірок, які рухаються в протилежних напрямках. Цей рух електронів і дірок генерує струм, який можна використовувати для зарядки акумулятора або живлення електричних пристроїв.

Струм короткого замикання та напруга холостого ходу є максимальними струмом та напругою відповідно від сонячної батареї. Однак в обох цих робочих точках потужність від сонячної батареї дорівнює нулю. «Коефіцієнт заповнення», більш відомий під абревіатурою «FF», — це параметр, який у поєднанні з Voc та Isc визначає максимальну потужність сонячної батареї. FF визначається як відношення максимальної потужності сонячної батареї до добутку Voc та Isc таким чином, що:



Коефіцієнт заповнення (FF) - це міра того, наскільки повністю використовується сонячна енергія, що надходить на сонячний елемент. Він визначається як відношення максимальної потужності, яку може виробити сонячна батарея, до потужності, яка припадає на неї за стандартних умов випробувань. FZ зазвичай вимірюється від 0 до 1, і чим вище значення, тим більше енергії використовується для виробництва електроенергії[9].

Для кремнієвих сонячних елементів FZ можна збільшити шляхом зниження рівня рекомбінації в області p-n переходу. Цього можна досягти шляхом зменшення концентрації дефектів у кристалічній структурі кремнію, зокрема за допомогою процесу ультразвукової обробки.

Додатковою стратегією збільшення FZ є нанесення тонких плівок антиблікового покриття на верхню поверхню сонячної батареї. Це зменшує відбиття світла та збільшує кількість енергії, яку може поглинути сонячний елемент.

***Дефект в напівповідниках***

Дослідження DLTS та електронного парамагнітного резонансу (EPR) виявили, що певні дефекти, а саме міжвузловий хром, молібден, вольфрам і залізо, можуть мати два стани заряду, які знаходяться в забороненій зоні. У нерівноважному стаціонарному стані дефект із двома зарядовими станами зберігає обидва стани при постійних концентраціях. Що стосується позитивного заряду для дефекту +/0, то в середньому відбувається наступне[3] , [5]:

1) захопити електрон, а потім захопити дірку: D++ e-→Д0за ним Д0+ год+→Д+

2) захопити електрон, а потім випустити електрон: D++ e-→Д0за ним Д0→Д++ e

3) випустити дірку, а потім захопити дірку: D+→Д0+ год+за ним Д0 + год+→Д+

4) захопити дірку, а потім захопити електрон: D++ год+→Д++ за ним Д+++ e-→Д+

5) захопити дірку, а потім випустити дірку: D++ год+→Д++за ним Д++→ Д++ год+

6) випустити електрон, а потім захопити електрон: D+→Д+++ eза ним Д+++ e-→Д+  
 Зверніть увагу, що рівень енергії дефекту відноситься до енергії, пов'язаної з переходом між зарядовими станами. Внутрішні властивості окремих дефектів визначають їх зарядові стани, які не збігаються з енергетичним рівнем дефекту. Сума зарядових станів центру дефекту залишається сталою для дефекту із зарядовими станами s + 1 у нерівноважному стаціонарному стані.

Більшість дефектів є багато валентними, включаючи титан, ванадій, марганець, кобальт, нікель, паладій, платину, кобальт, золото та цинк. . Хоча в літературі IDLS і TIDLS часто моделюються за допомогою двох або більше незалежних рівнів, такі дефекти в принципі повинні моделюватися залежними рівнями відповідно до формалізму, отриманого Сахом і Шоклі та іншими. На відміну від припущення незалежних рівнів, відносна заселеність залежних рівнів залежить від положення рівня Фермі і, таким чином, від рівня легування та ін’єкції[4].

Точкові дефекти також можуть впливати на електричний заряд матеріалу, який відіграє ключову роль у роботі сонячних елементів. Наприклад, внутрішні дефекти, такі як діркові 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 розмірні дефекти. Наприклад, дислокації - це дефекти кристалічної структури, які виникають при зміні орієнтації кристалічних листів. Дислокації можуть впливати на механічні властивості матеріалу та рух електронів і дірок у матеріалі.

Крім того, в кремнієвих сонячних елементах можуть утворюватися так звані "м'які" дефекти, коли матеріал взаємодіє з навколишнім середовищем. Наприклад, поверхневі дефекти можуть бути викликані киснем, який може реагувати з поверхнею матеріалу, утворюючи окислені шари. Ці дефекти можуть вплинути на ефективність і термін служби сонячних елементів.

По-перше, вакансії - це порожні місця в кристалічній решітці, які виникають, коли атом залишає свою позицію. Це може статися при підвищенні температури, оскільки закон термодинаміки стверджує, що енергія збудження атомів зростає з підвищенням температури. Вакансії також можуть бути створені випромінюванням, наприклад, космічним або радіоактивним випромінюванням.

Що стосується точкових дефектів, то вони можуть бути як позитивними, так і негативними, залежно від того, чи займають вони місце кремнію, чи атома іншого елемента. Якщо дефекти займають місце кремнію, це можуть бути атоми кисню або вуглецю, які називаються власними дефектами. Якщо місце кремнію займають інші атоми, це можуть бути, наприклад, атоми металів або нековалентних елементів, які називаються домішковими дефектами.

***Список джерел :***

[1] S.Rein and S.W. Glunz, Electronic properties of interstitial iron and iron-boron pairs determined by means of advanced lifetime spectroscopy: Freiburg, Germany : JOURNAL OF APPLIED PHYSICS , 15 December 2005

[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:Sydney, Australia : Solar Energy Materials and Solar Cells , 1 December 2018, Pages 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 : Erfurt, Germany:JOURNAL OF APPLIED PHYSICS , 10 July 2014

[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 , 13 - 40 pages

[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 Octoder 2015 , 230-234 pages

[7]*C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer , REVIEWS OF MODERN PHYSICS :*First-principles calculations for point defects in solids march 2014 Pages 254-300

[8]A. Alkauskas, Matthew D. McCluskey, and Chris G. Van de Walle/JOURNAL OF APPLIED PHYSICS//”Tutorial: Defects in semiconductors—Combining experiment and theory” / Dat - December 2015 / DOI:10.1063 / Pages 119-126

[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