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 FeB**

**Галузь знань:** 10 Природничі науки

**Спеціальність**: 104 Фізика та астрономія

**Освітня програма:** Фізика та астрономія

**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 «\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2024р.

Завідувач кафедри загальної фізики проф. Микола БОРОВИЙ

Київ – 2024

**ВИТЯГ**

з протоколу №\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

засідання Екзаменаційної комісії

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

Голова ЕК \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2024 р.

**АНОТАЦІЯ**

**Шатлик ІЛАМАНОВ.** Кінетика фотоелектричних параметрів кремнієвих сонячних елементів, викликана перебудовою пар FeB

*Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика та астрономія». – 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.

Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація Анотація

**Ключові слова**: ключові слова.

**SUMMARY**

**Shatlik ILAMANOV.** 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 and astronomy». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, General Physics Department. – Kyiv. – 2023*.

**Research supervisor**: Doctor of Physicі and Mathematics, Professor Oleg OLIKH, Professor at General Physics Department.

Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract Abstract

**Key words**: key words.

**ЗМІСТ**

[ВСТУП 4](#_Toc132809314)

[Розділ 1. Огляд літератури 6](#_Toc132809315)

[1.1. 6](#_Toc132809316)

[1.2. 6](#_Toc132809317)

[1.3. 6](#_Toc132809318)

[Розділ 2. Методика роботи 7](#_Toc132809319)

[2.1 Експериментальна установка та зразки 7](#_Toc132809320)

[2.2 Особливості моделювання кінетики фотоелектричних параметрів 9](#_Toc132809321)

[Розділ 3. Отримані результати 12](#_Toc132809322)

[3.1 Результати моделювання 12](#_Toc132809323)

[3.2 Результати експериментального дослідження 17](#_Toc132809324)

[Висновки 23](#_Toc132809325)

[Список використаних джерел 24](#_Toc132809326)

# ВСТУП

# Розділ 1. Огляд літератури

## 1.1.

## 1.2.

## 1.3.

# Розділ 2. Методика роботи

## 2.1 Методика виготовлення зразків

В роботі проводилося виготовлення діодних структур з кремній – полімер. Для цього на монокристалічні пластини кремнію з електронною провідністю методом спінінгування наносився шар poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), після чого для утворення омічних контактів з боку полімеру напилявся шар срібла, а з тильної сторони механічним способом наносився шар евтектики GaZn. Послідовність дій була наступна:

1. Травлення кремнію в 30%-розчині HF протягом 15 c.

2. Промивання пластини в дистильованій воді.

3. Нанесення розчину PEDOT:PSS.

4. Спінінгування на протязі 30 с зі швидкістю обертання ω.

5. Витримка зразків при кімнатній температурі тривалістю td.

6. Відпал при температурі 140 °С на протязі 15 хв.

7. Вакуумне напилення срібного контакту на полімерну плівку.

8. Відколювання запилених країв структур.

9. Втирання контакту ZnGa.

В роботі використовувалися пластини n-Si легованого фосфором з питомим опором 1-10 Ом см товщиною 525±25 мкм, з яких вирізалися елементи розміром 1×1 см2. Кінцева (після розколювання) площа зразків S складала від 10 до 20 мм2. Для створення полімерного шару використовувався водний (3-4)% розчин PEDOT:PSS (655201-25G). Використовувалися дві швидкості спінінгування: 3000 та 5000 об/хв в залежності від зразка. Крім того, варіювався час ізотермічної витримки td: 20 хв або 50 хв. Для кожного з вибраних режимів виготовлювалося декілька зразків, які надалі маркуватимуться за схемою DX-Y, де Х – кількість тисяч обертів за хвилину під час спінінгування, Y – величина td. Наприклад, D3-50 стосуватиметься зразків, при виготовленні яких застосовувалося спінінгування зі швидкістю 3000 об/хв та які витримувалися при кімнатній температурі протягом 50 хв.

Крім того, частина зразків під час ізотермічної витримки при кімнатній температурі піддавалася ультразвуковій обробці. Для цього зразок розміщувався на поверхні п’єзоперетворювача, в якому збуджувалися повздовжні (частотою 2,5 МГц) або радіальні (500 кГц) коливання. Акустичний контакт створювався до допомогою вакуумного масла або спеціального гелю на водяній основі. Відповідні зразки позначатимуться літерою «u»: DX-Yu.

Метою роботи було визначення впливу вказаних факторів виготовлення (швидкість спінінгування, час витримки при кімнатній температурі, наявність ультразвукової обробки) на електрофізичні параметри діодних структур.

## 2.2 Експериментальні методики

В роботі проводилися наступні вимірювання діодних структур:

- вольт-фарадних (CV) характеристик;

- залежностей ємності від частоти (C-f);

- залежностей активного та реактивного опору від частоти (RR-f);

- вольт-амперних характеристик (ВАХ).

CV, C-f та RR-f вимірювання проводилися за допомогою LRC вимірювач Sourcetronic ST2829C. Амплітуда вимірювального сигналу складала 10 мВ. CV характеристики вимірювалися в діапазоні -1,5-1,5 В на частотах 1 МГц, 100 кГц та 10 кГц. Діапазон C-f та RR-f вимірів складав від 200 Гц до 1Мгц, причому частотна залежність ємності визначалася при зворотній зміщеннях від 1,2 до 0 В, а залежності імпедансу – при нульовому зміщення та прямому 0,4 В.

Для вимірювання прямих ділянок ВАХ використовувався джерело-вимірювач постійного струму Keithley 2450. Вимірювання проводилися в діапазоні до 1 В з кроком 10 мВ.

Експерименти проводилися при кімнатній температурі, для її контролю використовувався елемент P100, величина опору якого визначалася за допомогою мультиметра Keithley DMM6500.

# Розділ 3. Отримані результати

## 3.1 Вольт-фарадні характеристики

Типові СV-характеристики досліджуваних зразків наведено на рис.3.1. Видно, що ємність структури залежить від частоти вимірювання, особливо при прямому зміщенні. Відомо, що при зменшенні частоти внесок у ємність починають давати більш повільні енергетичні рівні.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рис.3.1. Типові вольт-фарадні характеристики досліджуваних структур. Зразки D3-20u (а) та D3-20 (б). | |

З літератури відомо, що доцільно окремо аналізувати прямі та зворотні ділянки подібних характеристик. Зокрема, при зворотному зміщенні ємність діодної структури С має визначатися концентрацією носіїв Ν та висотою бар’єру Vb [1]:

, (3.1)

де ε – діелектрична проникність напівпровідника (в нашому випадку ε=11,7), V – прикладена зворотна напруга. Тобто, використовуючи зворотну вольт-фарадну характеристику (ВФХ) можна визначити профіль легування N(x), де концентрація носіїв у певній точці визначається через похідну по напрузі від величини, оберненої до квадрату ємності

, (3.2)

а відстань даної точки від границі розділу

. (3.3)

На рис.3.2 приведені типові результати розрахунку концентрації носіїв. Зауважимо, що вимірювання на частоті 1 МГц дають значення N, трохи нижчі ніж на інших частотах. Крім того, при 1 МГц спостерігається залежність N від глибини, неочікувана для кремнієвих пластин, які використовувалися. Тому для оцінки N у зразках використовувалися дані отримані при частотах 100 кГц та 10 кГц.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.2. Типова залежність концентрації носіїв від відстані до границі розділу. Зразки D3-20u (сімейства кривих 1 та 2) та D3-20 (3, 4). Ємність вимірювалась при частотах 1 МГц (1, 3) та 100 кГц (2,4). Різні криві в одному сімействі відповідають різним вимірюванням |

Отримані результати показали, що концентрація носіїв у різних зразках становить (1-2)×1014 см-3. Залежності концентрації від параметрів виготовлення не виявлено. Зауважимо, що номінальному опору пластин (1-10) Ом см відповідає концентрація електронів (0,5-5) ×1014 см-3. Тобто отримані дані цілком відповідають очікуванням.

Як видно з виразу (3.1), залежність величини, оберненої до квадрату ємності від напруги має бути прямою, причому перетин відповідної апроксимуючої лінії з віссю напруг дозволяє оцінити висоту бар’єру. На рис.3.3 наведено подібні побудови для декількох зразків. Видно, що висота бар’єру залежить від 1) частоти вимірювального сигналу; 2) методу виготовлення структур. Надалі будемо наводити дані, усереднені по групі зразків, виготовлених за різних умов. Це стосуватиметься як висоти бар’єру, так і інших характеристик.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.3. Залежності оберненої ємності від напруги зворотного зміщення. |
|  |
| Рис.3.4. Величини висоти бар’єру, визначені з ВФХ при різних частотах для зразків різних серій. |

На рис.3.4 наведені значення висот бар’єрів, визначені для зразків різних серій. Видно, що вимірювання при частоті 1 МГц дають збільшенні значення висоти бар’єру. З літератури [2] відомо, що додаткова ємність (так звана Helmholtz ємність) може виникати завдяки діелектричному прошарку. Отримані результати показують, що збільшення часу ізотермічної витримки, а також швидкості спінінгування викликають зменшення цієї величини, тобто сприяють зникненню додаткового прошарку. До певної міри сприяє цьому процесу і ультразвукова обробка (УЗО). Хоча у випадку, коли діелектричний шар не мав би утворюватися, УЗО може слугувати причиною його появи (див. D5-60 та D5-60u). Зазначимо, що в даному випадку відмінності у впливі типу акустичних коливань (повздовжні чи радіальні). Якщо вважати, що за більш низьких частот визначається істинна висота бар’єру, то зміни td та ω не мають впливу на Vb. Щодо дії ультразвуку, то невелике зменшення висоти бар’єру спостерігається для структур, виготовлених при швидшому обертанні.

Якщо при зворотному зміщенні основну роль відіграє ємність змідненого шару, то в області прямих напруг переважаючою є хімічна (або дифузійна) ємність [3], пов’язана зі зміщенням рівня Фермі та вільними носіями. Вона має суттєву частотну залежність, що і проявляється у експерименті – див. рис.3.1. Відомо [4], що суттєве зростання цієї ємності спостерігається при напругах, що відповідають ефективній інжекції електронів, тоді як максимум залежності C(V) (напруга Vp на Рис.3.1) відповідає початку інжекції дірок.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.5. Величини початку ефективної інжекції дірок, визначені з ВФХ при різних частотах для зразків різних серій. |

На Рис.3.5 представлені отримані значення пікової напруги. Як видно з наведених даних, частотна залежність Vp достатня слабка, хоча при збільшенні частоти ця величина зростає. Відомо, що спінінгування з більшою швидкістю спричинює утворення більш тонких шарів полімеру. Отримані результати показують, що зменшення товщини спричинює зростання напруги ефективної інжекції дірок. Проте більш кардинально на цю величину впливає час низькотемпературної ізотермічної витримки: зростання td викликає збільшення Vp.

Цікавими є результати застосування УЗО. Насамперед зауважимо, що в цьому випадку вплив повздовжніх та радіальних коливань різний і тому дані розділені за типами хвиль: D3-20u, D5-20u та D5-60u стосується зразків, при виготовленні яких були задіяні повздовжні коливання, а D3-20uR та D5-20uR – радіальні. Як видно з рисунку, радіальні коливання фактично не впливають на Vp, тоді як повздовжні спричинють зменшення пікової напруги. Проте цей ефект спостерігається лише для зразків, виготовлених з використанням ω = 5000 об/хв.

## 3.2 Вольт-амперні характеристики

Приклад отриманої ВАХ наведено на рис.3.6. Для її апроксимації використовувалася дво-діодна модель:

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.6. Типова ВАХ досліджуваних зразків. Точки- експеримент, лінія – апроксимація відповідно до формули (3.4). Зразок серії D3-20u, *Т* = 296 К. |

,(3.4)

де перший доданок пов’язаний з процесами рекомбінації у квазі-нейтральній області, другий викликаний рекомбінацією в області просторового заряду (ОПЗ), а останній є струмом шунтування. Апроксимація експериментальних кривих дозволяла визначати густини струмів насичення J01 та J02, фактор неідеальності n2, а також величини послідовного та шунтуючого опорів Rs та Rsh, відповідно.

Проведені дослідження показали, що умови виготовлення фактично не впливають на величини струмів насичення: J01 є достатньо малою і її значення знаходиться в околі 10-14-10-12 А/см2, тоді як значення J02 – приблизно 2 10-6 А/см2 (див. рис.3.7).

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.7. Величини густини струму насичення, пов’язаного з процесами рекомбінації в ОПЗ, визначені з ВАХ зразків різних серій. *Т* = 296 К. |

На рис.3.8 показані визначені значення фактору неідеальності. Видно, що збільшення часу ізотермічної витримки викликає певне зростання цієї величини. Щодо УЗО, то вона (незалежно від типу хвиль) викликає зменшення n2, проте цей ефект спостерігається лише для структур, виготовлених при більшій швидкості спінінгування.

Наступні два рисунки, 3.9 та 3.10 відображають результати, отримані для послідовного та шунтуючого опорів. Для більшості необроблених звуком структур RS складає величину близько 10 Ом см2. Виключення спостерігається лише для серії D5-60, тобто комбінація збільшення ω та td викликає суттєве зростання послідовного опору. УЗО також може бути причиною збільшення RS, проте, як це спостерігалося і раніше, ефект має місце лише для тонких шарів полімеру і повздовжніх коливань.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.8. Величини фактору неідельності, визначені з ВАХ зразків різних серій. |

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.9. Величини послідовного опору, визначені з ВАХ зразків різних серій. |

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.10. Величини шунтуючого опору, визначені з ВАХ зразків різних серій. |

Для серій D3-20, D3-60, D5-60 шунтуючий опір не впливає проходження струму (перевищує 10 Ом см2). Проте збільшення швидкості спінінгування (потоньшення шару полімеру) призводить до посилення процесів позабар’єрного проходження носіїв заряду. Водночас цей ефект може бути подоланий збільшенням тривалості ізотермічної витримки. УЗО (незалежно від типу коливань) спричинює зменшення шунтуючого опору.

## 3.2 Частотні залежності імпедансу

Імпедансна спектроскопія передбачає вимірювання дійсної Z` та уявної Z`` частин повного опору Ζ від частоти [5]. Подібні виміри були проведені і в нашій роботі – див. Рис.3.11а. Аналіз отриманих результатів проводиться шляхом будови діаграм Найквіста (залежностей -Z`` від Z`, див. рис.3.11б) та подальшої їхньої апроксимації відповідно до вибраної моделі.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рис.3.11. Типові (а) частотні залежності дійсної та уявної частин комплексного опору (V=0) та (б) діаграми Найквіста при різних напругах зміщення (точки- експеримент, лінії – апроксимація відповідно до моделі на рис.3.12). Зразок D5-20. | |

В нашому випадку отримані результати добре апроксимувалися в межах моделі, яка зображена на рис. 3.12 та містить конденсатор і два опори: послідовний та паралельний. При цьому використовувалася програма EIS Spectrum Analyser, що має безкоштовну ліцензію. Вимірювання на визначення параметрів проводилися при різних величинах зворотньої напруги. Отримані величини ємності були використані для визначення висоти бар’єру відповідно до формули (3.1).

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.12. Еквівалентна схема, що використовувалася для апроксимації імпедансних вимірів. |

На рис.3.13 наведено приклади відповідних вольт-фарадних характеристик, отриманих в результаті вимірів частотної залежності імпедансу. Видно, що отримані залежності надзвичайно добре апроксимуються поліномом першого порядку, як і передбачається теорією.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.13. Типові залежності оберненої ємності, визначеної з імпедансних вимірів, від напруги зворотного зміщення для зразків різних серій. Точки – результати застосування моделі, лінії – лінійна апроксимація |

Результати визначення висоти бар’єру представлені на рис.3.14. Отримані величини приблизно збігаються зі значеннями, отриманими з ВФХ, виміряних при використанні сигналу частотою 100 кГц. Як і у вказаному випадку, висота бар’єру практично не залежить від варійованих в роботі умов виготовлення структур.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.14. Величини висоти бар’єру, визначені з частотно-імпедансних вимірів для зразків різних серій. |

## 3.2 Частотні залежності ємності

Як вже зазначалося раніше, в роботі також проводилися вимірювання частотних залежностей ємності створених діодних структур при різних напругах зміщення. Типові відповідні залежності представлені на рис.3.15.

Відомо [6-8], що подібні виміри дозволяють оцінити густину енергетичних станів *n*t в різних точках забороненої зони:

,(3.5)

де *E*V – енергія, що відповідає вершині валентної зони, W – ширина області просторового заряду:

,(3.6)

а *E*f – демаркаційна енергія, розташовані нижче якої пастки не змінюють свій стан і не роблять внесок у величину ємності

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.15. Типові частотні залежності ємності для зразків серії D5-20 (квадрати) та D5-20u (кола). Напруга змішення *V*, B: 0 (заповнені символи), 0,4 В (порожні символи). |

,(3.7)

де *f*0 залежить від густини енергетичних станів поблизу вершини валентної зони, теплової швидкості носіїв та поперечного перерізу захоплення носіїв пастками. В нашому випадку для структур з полімерним шаром ми використовували значення *f*0 = 5⋅1010 c-1 подібно до авторів роботи [8]. Крім того використовували значення *V*bi, отримані з ВФХ, виміряних при 100 кГц. Отримані для густин станів (ГС) результати представлені на рис.3.16. Крім того, на рис.3.17 наведено значення енергій, які відповідають максимуму ГС, а на рис.3.18 – загальні концентрації пасток у всьому спектральному діапазоні *N*t:

,(3.8).

Зазначимо, що в умовах прямого зміщення (якому відповідають, наприклад, частини в та г Рис.3.16) у ємнісний сигнал зможуть давати внесок рівні, розташовані, з просторової точки зору, поблизу границі розділу областей з різною провідність, а з енергетичної – глибше у забороненій зоні. Крім того, в цьому випадку зменшується ширина ОПЗ (див. формулу (3.6)) і тому у випадку розташування пасток в області p-n-переходу загальна ГС має зростати, що і спостерігається в експерименті - див. Рис.3.18.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
| Рис.3.16. Розподіл густини станів пасток у досліджуваних зразках. Напруга зміщення, В: 0 (а, б), 0,4 В (в, г). Зразки серії D3-20 (криві 1), D3-20u (2), D3-20uR (3), D5-20 (4), D5-20u (5), D5-20uR (6), D5-60 (7), D5-60u (8). | |

З наведених на рис.3.16-3.18 даних видно, що в досліджуваних структурах переважають три рівні Е1, Е2 та Е3 з енергетичним положенням (0,29±0,01), (0,32±0,01) та (0,38±0,01) еВ вище вершини валентної зони, відповідно. Енергетична структура зразків, виготовлених з використанням td=20хв без застосування УЗО схожа: присутні рівні E1 та Е3, причому пастки, яким відповідає Е3, розташовані переважно поблизу границі поділу (відповідний сигнал з’являється лише при V=0,4 В). Швидкість спінінгування фактично не впливає концентрацію пасток Е1, проте в структурах з більш тонким полімерним прошарком кількість пасток Е3 вища. Структури, виготовленні при ω=3000 об/хв з точки зору ГС фактично стійкі до УЗО з використанням повздовжніх хвиль. Водночас, застосування радіальних хвиль викликає перебудову Е1->Е2 та збільшення загальної концентрації пасток (особливо внаслідок підвищення концентрації E3).

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.17. Енергії максимуму густини станів для зразків різних серій. |

Якщо припустити, що Е1 відповідає певному комплексному дефекту, то подібна перебудова може бути пояснена зміною ефективної відстані між компонентами пари в УЗ полі, що і призводить до появи метастабільної конфігурації Е2 цієї ж самої пастки.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.3.18. Загальна кількість пасток в одиниці об’єму для зразків різних серій. |

Структури з більш тонким полімерним шаром (ω=5000 об/хв) зазнають більшого впливу від використання повздовжніх акустичних коливань: відбувається як перебудова Е1 - > Е2, так і генерація додаткових дефектів цього типу. Водночас, суттєво зменшується кількість пасток Е3. Як наслідок, загальна концентрація дефектів, виявлена при *V*=0 B зростає (завдяки збільшенню Е2), а при V=0,4 B – зменшується (через подавлення Е3). Застосування радіальних хвиль спричинює перебудову Е1 - > Е2 та певне збільшення концентрації пасток, розташованих поблизу p-n переходу.

Збільшення часу ізотермічної витримки викликало практичне повне зникнення пасток Е1 (Е2) та зменшення концентрації Е3. Водночас, якщо під час цієї операції збуджувати УЗ, то значна кількість дефектів Е1 (Е2) все-таки з’являється. Крім того, дещо зростає і концентрація пасток Е3.

Таким чином, УЗО більш ефективна у випадку її застосування до більш тонких полімерних шарів.

# Висновки

1. Проведено експериментальне дослідження впливу швидкості спінінгування, часу ізотермічної витримки при кімнатній температурі та застосування ультразвукової обробки на електрофізичні параметри структур кремній-PEDOT:PSS.

2. Виявлено, збільшення швидкості спінінгування від 3000 об/хв до 5000 об/хв

3.

4. Показано, що ультразвукова обробка більш ефективна у випадку структур з більш тонким полімерним шаром.

# Список використаних джерел

[1]