**2. Структура досліджуваного сонячного елемента**

В рамках цього дослідження ми використовували чисельне одновимірне моделювання для визначення ВАХ КСЕ з домішковим забруднюючим залізом, враховуючи вплив як структурних параметрів, так і температури, концентрації домішок, типів освітлення тощо. З цією метою були розглянуті дві варіації розрахункової моделі КСЕ (РМКСЕ). Для першої моделі були змодельовані темнові ВАХ, з яких ми безпосередньо визначали фактор неідеальності. Для другої моделі були змодельовані світлові ВАХ, які передбачали освітлення КСЕ або сонячним (AM1.5) або монохроматичним випромінюванням (940 нм), з яких ми визначали струм короткого замикання , напругу холостого ходу , фактор заповнення та коефіцієнт корисної дії .

**2.1 Розрахункова модель кремнієвого сонячного елемента**

Ми проводили моделювання для системи, що складалася з трьох окремих областей (рис.2.1): сильно легованого фосфором емітера (n+-шар), товщиною , легованої бором бази (p-шар), товщиною , та заднього контакту (p+-шар), що виступає в якості шару з полем задньої поверхні (ПЗП) і має товщину . Матеріалом кожного з шарів був монокристалічний кремній. Така проста послідовність шарів використовувалася для забезпечення ефективного розділення носіїв заряду та зниження рекомбінаційних втрат у КСЕ [fossum1977, kabou2020]. Крім того, використовувалося наближення повної іонізації домішок, за якого концентрація основних носіїв заряду співпадала з рівнем легування домішок в кожному з шарів, що є справедливим наближенням для діапазону температур, що розглядався під час моделювання структури.

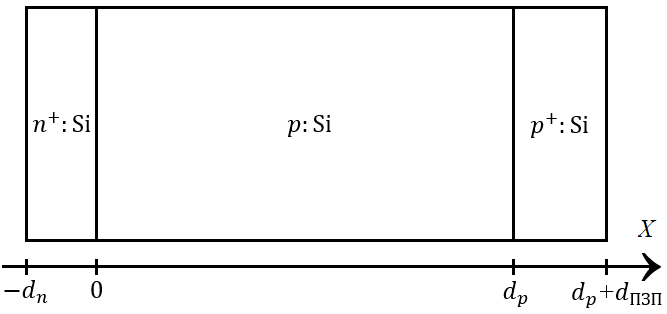


Рис. 2.1. Структура сонячного елемента, що використовувалася у розрахункових моделях.

В першій РМКСЕ, емітерний -шар реалізовувався у вигляді тонкої, рівномірно легованої області, що мала товщину та концентрацію донорної домішки . В другій РМКСЕ емітерний -шар мав вже меншу товщину, = 0.39 мкм, та максимальну концентрацію домішки , яка вже не була однорідною для всього шару і змінювалась за законом відповідно до [fell2015].

Центральна область КСЕ була рівномірно легована бором, концентрація якого варіювалася під час моделювання однаково для кожної з РМКСЕ в діапазоні . Для першої моделі товщина бази варіювалася в діапазоні , для другої РМКСЕ ми значно розширили цей діапазон, товщина бази в такій структурі варіювалася в діапазоні .

Параметри p+-шару були підібрані таким чином, щоб мінімізувати рекомбінаційні втрати і забезпечити надійний омічний контакт з металевим електродом. Ми вважали, що для першої моделі -шар був рівномірно легований бором, з концентрацією та товщиною . Для другої РМКСЕ ми вважали, що профіль домішки змінювався за законом відповідно до [fell2015] з максимально можливою концентрацією бора та мав товщину .

**2.2 Моделювання РМКСЕ**

Для моделювання РМКСЕ був використаний одновимірний програмний пакет SCAPS (версія 3.3.11), розроблений на кафедрі електроніки та інформаційних систем Гентського університету (Бельгія). Це програмне забезпечення дозволяє моделювати різні типи сонячних елементів та досліджувати їх характеристики, зокрема в цій роботі ми визначали ВАХ та розраховували положення рівня Фермі для кожного окремого шару КСЕ [burgelman2000].

SCAPS широко використовується дослідниками для моделювання та оптимізації широкого спектру сонячних елементів, включаючи перовскітні [hyun-jae2024] [hossain2022], тонкоплівкові [mishra2019], органічні [ulareanu2024] та інші розповсюджені типи сонячних елементів [mostefaoui2015] [sawicka2019].

**2.2.1 Залежності характеристик кремнію**

Моделювання охоплювало широкий діапазон температур. Водночас, SCAPS враховує лише спрощені температурні та концентраційні залежності для кремнію, тому для кожної температури нами було створено окремий файл налаштувань SCAPS з використанням параметрів матеріалу та дефектів взятих з літератури.

Як для першої так і для другої РМКСЕ були використанні наступні залежності характеристик в кремнії:

ширина забороненої зони , що залежить, в першу чергу, від температури сонячного елемента, розраховувалася згідно з [passler2002]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.1) |

де - ширина забороненої зони при ; – коефіцієнт нахилу, що відображає швидкість зміні ; – характерна температура; - безрозмірний поправочний коефіцієнт, що формує температурну залежність вищого порядку.

Крім ширини забороненої зони, були взяті з літератури величини звуження забороненої зони , якe виникає внаслідок легування КСЕ, окремо для n- та p- шарів [cuevas2014]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.2) |
|  | (2.3) |

де та – звуження ширини забороненої зони для n- та p- шарів, відповідно.

Теплові швидкості електронів та дірок були розраховані згідно з [green1990]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.4) |

де – маса вільного електрона; q - заряд електрона; k – стала Больцмана.

Ефективні густини станів поблизу границь дозволених зон задавалися виразами [couderc2014]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.5) |

Ефективні маси густини станів у зоні провідності та у валентній зоні були розраховані згідно з моделлю [green1990]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.6) |

Рухливості електронів та дірок обчислювалися згідно з теорією Классена [klaassen1991], ефективні маси вільних носіїв були взяті з роботи [omara1990]. Розрахунки стосувалися низки рекомбінаційних процесів, що мають місце у структурному об'ємі кремнія, вони включали: власну рекомбінацію, поверхневу рекомбінацію, безвипромінювальну міжзонну рекомбінацію, Оже-рекомбінацію, та рекомбінацію Шоклі-Ріда-Холла (ШРХ) на дефектах, пов'язаних із залізом.

Температурні та концентраційні залежності коефіцієнтів Оже-рекомбінації для першої РМКСЕ були розраховані відповідно до [altermatt1997]. Для другої ж моделі такі залежності були взяті з [black2022].

Щодо поверхневої рекомбінації, для першої РМКСЕ вважалося, що поверхнева швидкість рекомбінації однакова на обох поверхнях КСЕ і дорівнює 103 см/с. Для другої моделі поверхнева швидкість рекомбінації співпадала з тепловими швидкостям носіїв та визначалася відповідно до [fell2015].

Рекомбінація ШРХ на дефектах заліза визначалася через темп рекомбінації [markvart2003]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.7) |

де – концентрація носіїв у власному напівпровіднику. Характерні часи життя носіїв для рівняння 2.7, визначались як:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.8) |

де – концентрація дефектів; та – поперечні перерізи захоплення електронів та дірок; та – теплові швидкості електронів та дірок.

Серед інших відмінностей: для першої моделі коефіцієнт випромінювальної міжзонної рекомбінації було запозичено з роботи [nguyen2014], тоді як для другої розрахунок відповідного коефіцієнта включав частку випромінених фотонів, що поглинаються через міжзонні процеси, відповідно до [niewelt2022].

В другій РМКСЕ ми також враховували спектральні та температурні залежності коефіцієнтів поглинання світла в кремнії відповідно до [Green2022].

**2.2.2 Параметри залізовмісних дефектів**

SCAPS широко використовується не тільки для моделювання різних типів сонячних елементів, а і для дослідження впливу дефектів на їхні характеристики [10.1016/j.mseb.2024.117817, [10.1016/j.mseb.2024.117360](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117360), [10.1016/j.mseb.2024.117196](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117196)]. В кристалічному кремнії атоми заліза переважно знаходяться в міжвузлових положеннях кристалічної ґратки. З цим точковим дефектом пов’язують донорний (0/+) рівень , який, згідно з експериментальними даними, не демонструє істотної температурної залежності від свого енергетичного положення [rein2005]. Це означає, що міжвузлові атоми заліза можуть існувати як у нейтральному , так і в позитивно зарядженому станах . У стані термодинамічної рівноваги, співвідношення між концентраціями різних станів заліза визначається формулою [wijaranakula1993]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.9) |

де – положення рівня Фермі.

У кремнії з дірковою провідністю більшість позитивно заряджених атомів мають тенденцію до утворення комплексів з легуючою домішкою. Зокрема, в нашому випадку, мова буде йти про утворення комплексів з заміщуючими атомами бору, які вважаються амфотерними дефектами, оскільки їм відповідають одразу два рівня енергій: донорний (0/+) і акцепторний (–/0) рівні.

Під час чисельного моделювання ми розглядали два характерні стани заліза в напівпровідниковій структурі:

* Стан 1: вважалося, що всі атоми заліза не утворюють комплекси, тобто залишаються неспареними, а це означає, що вони всі перебувають у міжвузловому положенні ; цей випадок відповідає стану структури, наприклад, відразу після інтенсивного освітлення, коли всі пари дисоційовані.
* Стан 2: стан рівноваги для КСЕ; ми припускаємо, що в кремнії співіснують як ізольовані міжвузлові атоми заліза, так і пари з заміщуючим бором. Іншими словами, загальний вміст заліза можна розбити на дві складові:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.10) |

В лабораторних умовах, перший стан може досягатися шляхом інтенсивного освітлення КСЕ, що призводить до дисоціації пар ; внаслідок високотемпературної обробки (210°С, 3 хв); або через інжекцію носіїв заряду в напівпровідник [zhu2013].

Розподіл дефектів в p- та p+-шарах неоднорідний і залежить від положення рівня Фермі та може бути розрахований з наступних співвідношень [wijaranakula1993]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.11) |

де - енергія зв'язку пар , - донорний рівень, пов'язаний з .

Важливо підкреслити, що поблизу гетеропереходів зсуви рівня Фермі можуть спричинити локальні зміни в концентраціях заліза, що безпосередньо пов’язано з комплексами . Іншими словами у КСЕ в області просторового заряду значення енергії Фермі не є постійним і залежить як від температури, так і від концентрації легуючої домішки (рис. 2.2 (а)). Навіть за умови рівномірного розподілу домішкового заліза концентрація комплексів , разом з концентрацією неспарених міжвузлових атомів заліза, є залежними від відстані до p-n-переходу параметрами (рис. 2.2 (б)).

Перерізи захоплення електронів та дірок , які ми використовували під час моделювання РМКСЕ наведені в Таблиці 2.1, разом з величинами енергій для кожного з домішкових центрів.

Таблиця 2.1. Параметри домішкових центрів взяті з [murphy2015], [rougieux2018], [istratov1999] і використані в РМКСЕ.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Тип дефекту |  |  | |
| Тип рівня | Донор | Донор | Акцептор |
| Рівень енергії (еВ) |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

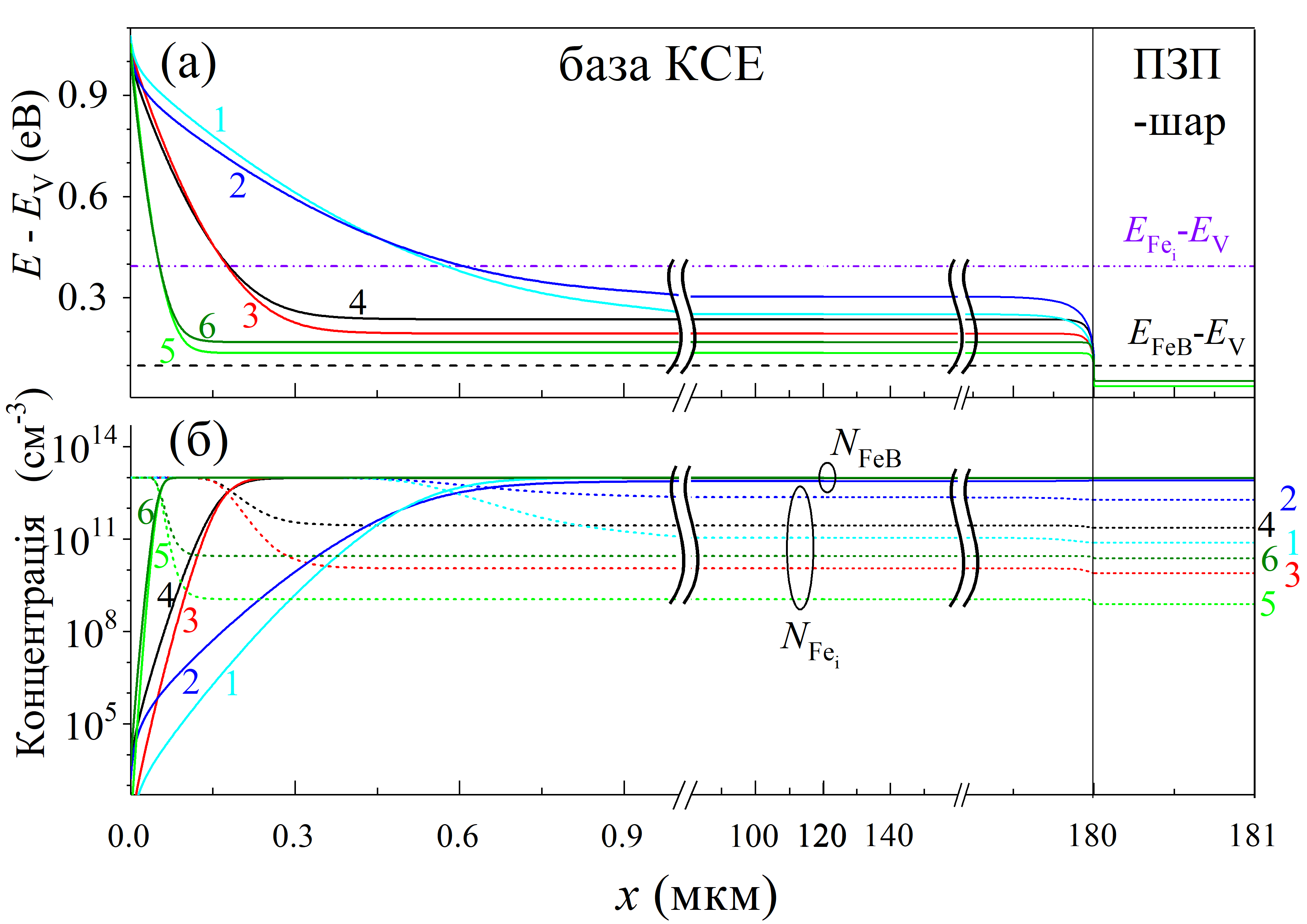


Рис. 2.2. Розрахований розподіл положення рівня Фермі (а, суцільні лінії), концентрації міжвузольного заліза (б, пунктирні лінії) та концентрації пар FeiBs (б, суцільні лінії) в базі та ПЗП-шарі при напрузі V = 0. , : (криві 1, 2), (3, 4), (5, 6); T, K: 290 (1, 3, 5), 340 (2, 4, 6); ; . На залежності (a) також наведені положення донорних рівнів Fei (пунктирна лінія) та FeiBs (штрихова лінія)

**2.3 Моделювання вольт-амперних характеристик**

В ході дослідження здійснювалося моделювання прямої гілки ВАХ з кроком 0,01 В. В науковій літературі існує декілька моделей, які описують ВАХ сонячних елементі. Ці моделі містять ряд параметрів, які відображають процеси, що відбуваються всередині структури та пов'язані з основними параметрами фотоелектричного перетворення. В даному дослідженні отримані ВАХ апроксимувалися відповідно до дводіодної моделі сонячного елементу. Крім того ми здійснювалися розрахунки положення рівня Фермі, що надалі використовували для визначення просторового розподілу дефектів різних типів.

**2.3.1 Темнові вольт-амперні характеристики**

Згідно з дводіодною моделлю, темновий струм сонячного елемента визначається як [breitenstein2013]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.12) |

де та - струми насичення; та – шунтуючий та послідовний опори, – фактор неідеальності. В рівнянні (2.12) перший доданок визначає дифузійний струм, що пов’язаний з рекомбінацією в квазінейтральних областях (в емітері та глибині бази, включаючи їх поверхні), представляє класичний «ідеальний» діод; другий доданок визначає рекомбінаційний струм, що описує рекомбінацію в області виснаження [breitenstein2013], представляє «додатковий» діод.

Під час моделювання темнових ВАХ вважалося, що , , а шуканими параметрами апроксимації є фактор неідеальності та струми насичення, при цьому ми варіювали параметри КСЕ, що наведені в Таблиці 2.1. Апроксимація була виконана за допомогою мета-евристичного методу IJAVA [yu2017]. Приклад розрахованих ВАХ та їхньої апроксимації наведено на рис.2.3.

Таблиця 2.1. Параметри, що варіювалися в моделюванні для першої РМКСЕ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр | Діапазон значень | Кількість значень |
|  | 150 - 240 | 4 |
|  |  | 9 |
|  |  | 19 |
|  | 290 - 340 | 11 |

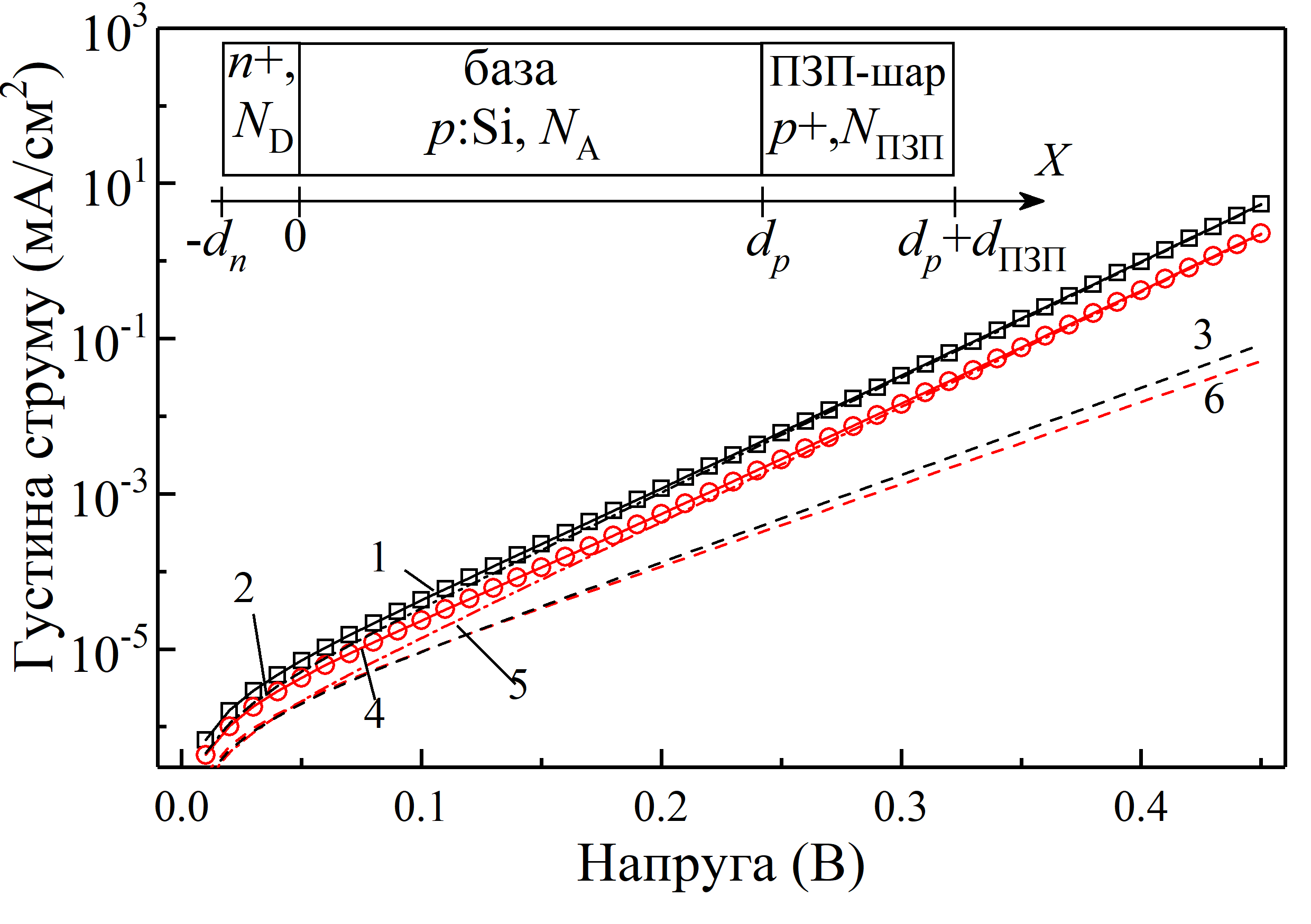


Рис. 2.3. Змодельовані типові темнові ВАХ та їх відповідності рівнянню (2.10) (суцільні лінії 1 і 4). Штрихові (3, 6) і пунктирні (2, 5) лінії показують дифузійний та рекомбінаційний струми. , , T = 340 K, = 180 мкм. Представлено результати для (кола, криві 4-6, червоні) та для співіснування і (квадрати, криві 1-3, чорні)

Враховуючи, що для темнових ВАХ варіювалося під час моделювання 4 значення , 9 значень , 11 значень та 19 значень , рівномірно розподілених по вказаних у Таблиці 2.1 діапазонах (для і використовувалась лінійний масштаб, для і – логарифмічний), тоді загальна кількість ВАХ, змодельованих для цього набору - 15048 (з врахуванням 2 станів дефектів заліза).

**2.3.2 Світлові вольт-амперні характеристики**

При моделюванні світлових ВАХ, ми ставили собі за мету визначити з кожної I-V кривої чотири основні фотоелектричні параметри КСЕ (типові світлові ВАХ наведені на рис.2.4):

а) струм короткого замикання – максимальний струм, який створюється сонячним елементом при нульовій зовнішній напрузі (див. рис.2.4). Його значення визначається кількістю фотогенерованих носіїв заряду, що досягають p-n переходу.

б) напруга розімкнутого кола – це максимальна напруга, яку можна отримати на клемах сонячного елемента за відсутності струму (див. рис.2.4). Цей параметр є чутливим до процесів рекомбінації в структурі та сильно залежить від концентрації носіїв у стані рівноваги та рівня дефектності матеріалу.

в) фактор форми – це безрозмірна величина, яка визначає ступінь наближення реальної вольт-амперної характеристики елемента до ідеальної прямокутної форми та разом з і визначає максимальну потужність сонячного елемента. В рамках однодіодної моделі фактор форми можна визначити як [yang2019]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.13) |

Рівняння 2.13 є емпіричним наближенням для визначення фактору форми для ідеального діода, в нашому ж досліджені ми визначали цей фотоелектричний параметр в загальному вигляді з ВАХ КСЕ [green2016]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.14) |

де – напруга та струм в точці максимальної потужності (див. рис.2.5).

г) ефективність - інтегральний параметр, що визначає відношення максимальної електричної потужності, що виробляється елементом, до потужності падаючого світлового потоку. Залежить від усіх вищезазначених параметрів і є основною характеристикою продуктивності сонячного елемента в умовах стандартного освітлення:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.15) |

де – потужність освітлення. З ВАХ ефективність КСЕ ми визначали як відношення:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.16) |

Під час моделювання світлових ВАХ ми варіювали параметри КСЕ, що наведені в Таблиці 2.2 Для оцінки ступеня впливу двох різних станів заліза на КСЕ ми розраховували відносні зміни цих параметрів, як:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2.17) |

де – один з параметрів КСЕ (, , , ), індекс «FeB» відповідає стану рівноваги, коли в РМКСЕ співіснують міжвузлові атоми заліза та комплекси FeB, індекс «Fe» ‑ відповідає стану, коли в РМКСЕ всі комплекси FeB дисоційонані і є сенс розглядати тільки міжвузлові атоми заліза. Типові світлові ВАХ для освітлення АМ1.5G продемонстровано на рис.2.4.

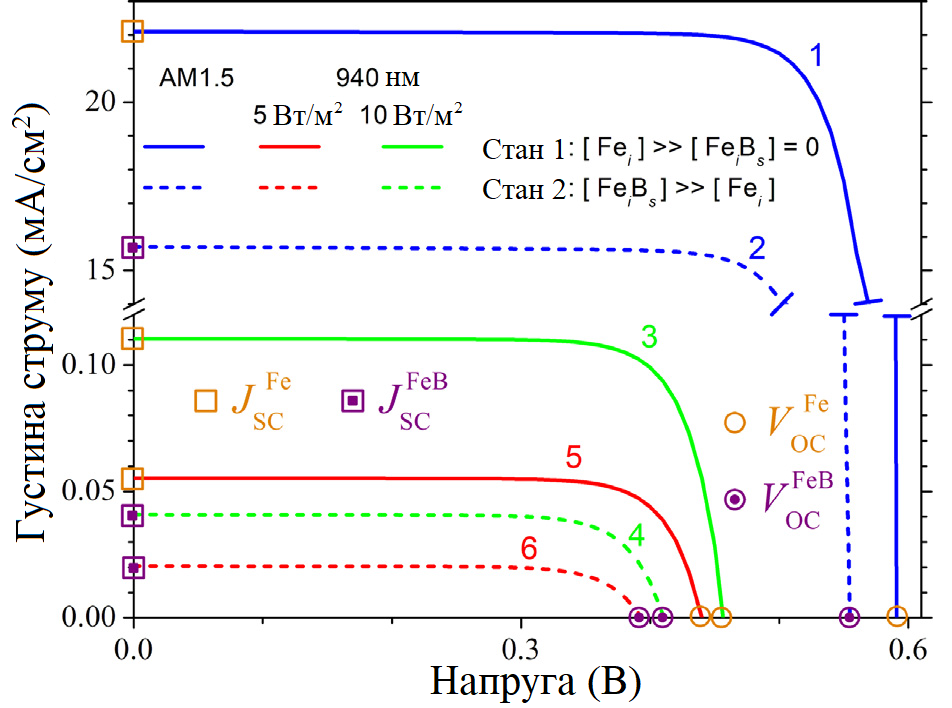


Рис. 2.4. Типові світлові ВАХ, розраховані для структури з = 180 мкм, , при 𝑇 = 290 K. Освітлення: AM1.5 (криві 1, 2), 940 нм [10 Вт/м2] (3, 4) і 940 нм 5 [Вт/м2] (5, 6). Суцільні (1, 3, 5) і пунктирні (2, 4, 6) лінії відповідають Стану 1 і Стану 2 відповідно.

Таблиця 2.2. Параметри, що варіювалися в моделюванні для другої РМКСЕ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр | Діапазон значень | Кількість значень |
|  | 180 - 380 | 5 |
|  |  | 9 |
|  |  | 25 |
|  | 290 - 340 | 11 |
|  |  | 3 |

Враховуючи, що для світлових ВАХ варіювалися під час моделювання 5 значень , 9 значень , 11 значень та 25 значень для кожного типу освітлення, то загальна кількість ВАХ, змодельованих для цього набору склала – 37125 зразків.

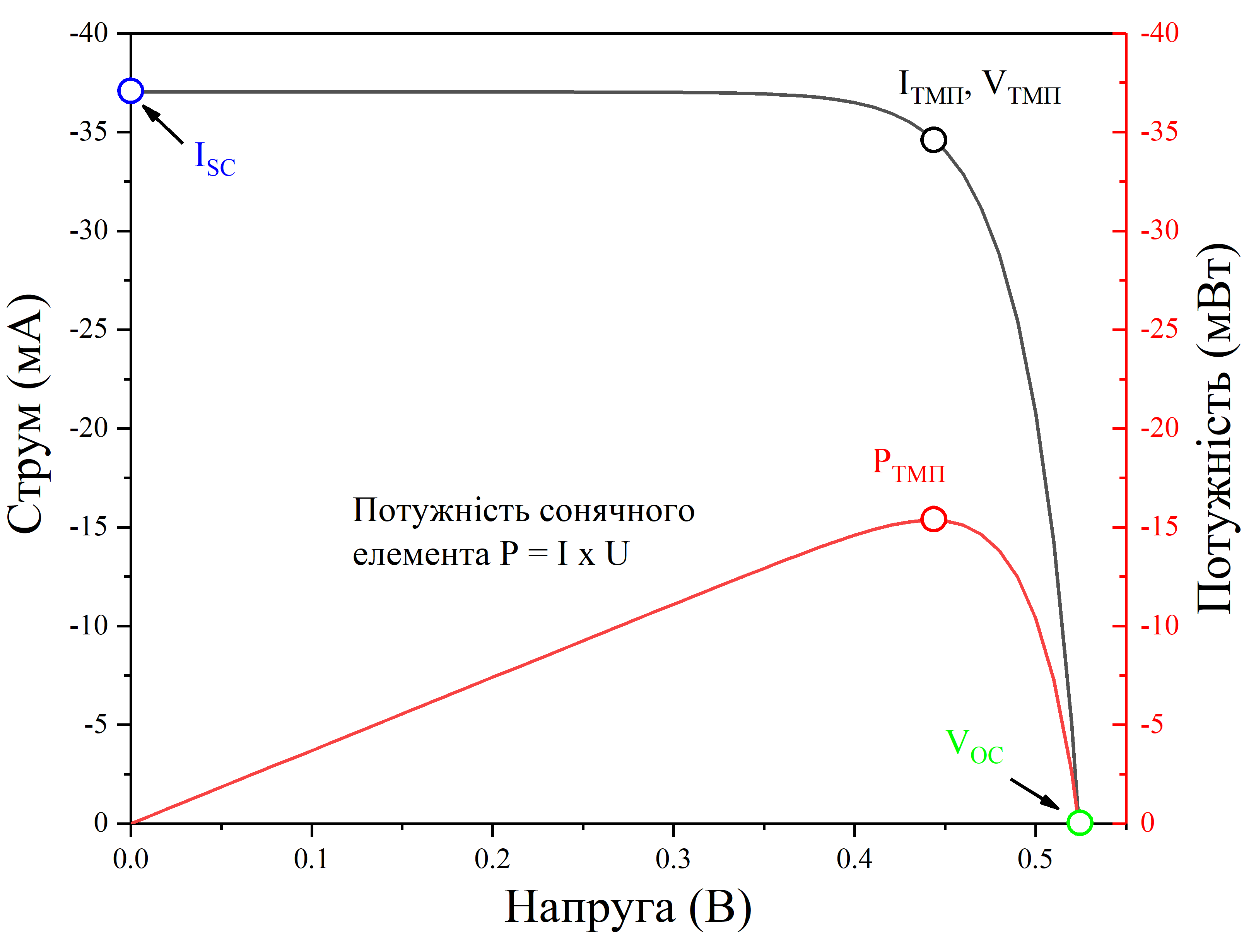
****

Рис. 2.5 Типові I-V та P-V залежності КСЕ при освітленні AM1.5 для структури з = 380 мкм, , при 𝑇 = 340 K

**2.4 Методологія експерименту та досліджувані зразки**

Для оцінки надійності результатів моделювання РМКСЕ ми провели експериментальні дослідження впливу зміни стану дефектів, пов'язаних із залізом, на параметри фотоелектричного перетворення та фактор неідеальності КСЕ. В експерименті використовувалися зразки . Структура була виготовлена з кремнієвої пластини (100) p-типу, легованої бором, товщиною 380 мкм, з рівнем легування . Емітер з питомим опором близько 20−30 Ом/□ і товщиною 0,7 мкм був сформований шляхом дифузії фосфору. Антирекомбінаційний бар'єр був створений за допомогою шару (10−20 Ом/□) шляхом дифузії бору. На передній поверхні були сформовані плівки SiO2 (40 нм) і Si3N4 (30 нм) як антивідбивні та пасивуючі шари. Тверді та сітчасті контакти Al були створені методом магнетронного розпилення на задній і передній поверхнях. Досить висока концентрація заліза в досліджуваних зразках була результатом використання недостатньо чистих хімічних реактивів під час хімічної обробки в технологічному процесі. Площа зразків становила .

В експерименті проводилося вимірювання прямої гілки ВАХ з кроком 0,01 В. Вимірювалися як темнові ВАХ в діапазоні напруг 0-0,45 В, так і світлові - від нульової напруги до напруги розімкнутого кола. Вимірювання проводилися з використанням вимірювача джерела Keithley 2450 та джерела монохроматичного світла низької інтенсивності (світлодіод SN–HPIR940nm–1 W з довжиною хвилі світла 940 нм та інтенсивністю приблизно ). Під час експериментів освітлювалася вся поверхня сонячного елемента. Джерело світла в роботі живилося від джерела постійного струму ITECH IT6332B, що дозволяло встановлювати силу струму через світлодіод з точністю до 1 мА. Освітлення передавалося від джерела до зразка через оптичне волокно. Випромінювання джерела на виході волокна було відкалібровано за допомогою вимірювача оптичної потужності і енергії Thorlabs PM100D та датчика високої роздільної здатності S401C. Інтенсивність випромінювання світлодіода стабілізувалася за допомогою термостата W1209 і джерела живлення, регульованого схемою з позитивним зворотним зв'язком та цифровим керуванням.

Особлива увага була приділена точності вимірювання температури КСЕ. Вимірювання проводилися в діапазоні температур 300–340 К. Температура зразка регулювалася за допомогою термоелектричного нагрівача, стабілізувалася з використанням програмно реалізованого пропорційно-інтегрально-диференціального контролера та вимірювалася цифровим датчиком STS-21, розташованим безпосередньо на поверхні КСЕ. Система дозволяла вимірювати температуру з точністю до 0,01 К та ефективно підтримувати її на протязі довгого проміжку часу (десятки годин) в діапазоні ±0,05 К від необхідного значення.

Для різних зразків концентрація заліза варіювалася від до . Значення були визначені за допомогою методології, що базувалася на вимірюванні кінетики струму короткого замикання після інтенсивного освітлення [O. Olikh, V. Kostylyov, J. Appl. Phys. 130 (23) (2021) 235703]. Експериментально виміряна залежність апроксимувалася з використанням метаеврістичного методу EBLSHADE, шуканими параметрами вважалися величини: світлова потужність , концентрація міжвузольних атомів заліза зразу після інтенсивного освітлення , енергія міграції міжвузольних атомів заліза та час життя носіїв , що не був пов'язаний з власною рекомбінацією або з рекомбінацією на міжвузольних атомах заліза та парах залізо-бор, а був пов’язаний з іншими рекомбінаційними каналами (інші домішки, дефекти кристалічної ґратки, поверхнева рекомбінація тощо). Фактично, час відновлення струму короткого замикання був індикатором значення енергії міграції атомів заліза, а амплітуда світло-індукованих змін пов’язана з концентрацією пар FeB, які розпалися. Розпад пар FeB був реалізований за допомогою інтенсивного (7000 Вт/м2) освітлення галогенною лампою.

**Висновки до розділу 2**

У цьому розділі було розроблено підхід до чисельного моделювання КСЕ із залізовмісними дефектами, який дозволяє комплексно враховувати вплив структурних параметрів, температури, концентрації домішок та типу освітлення на характеристики та параметри фотоелектричного перетворення.

Було розроблено дві розрахункові моделі КСЕ: перша в майбутніх розділах буде використовуватися для дослідження темнових ВАХ та визначення фактора неідеальності, друга — для дослідження світлових ВАХ та визначення основних фотоелектричних параметрів (струм короткого замикання , напруга розімкнутого кола , фактор форми та ефективність КСЕ ) КСЕ.

Для реалізації чисельного моделювання ми обрали програмний пакет SCAPS 3.3.11, що дозволило врахувати особливості розподілу домішок, рекомбінаційних процесів, температурних та концентраційних залежностей основних параметрів кремнію, а також вплив різних профілів легування та товщини шарів на роботу КСЕ.

Для структури систематично розглянуто два стани заліза: перший відповідав наявності тільки ізольованих міжвузлових атомів заліза в КСЕ, другий відповідав співіснуванню цих мужвузлових атомів заліза з комплексами залізо-бор. Були також розглянуті їхні просторові розподіли у різних шарах КСЕ залежно від температури, положення рівня Фермі та рівня легування.