**3. Розрахункова модель КСЕ**

Досліджувана система була сконфігурована як багатошарова структура, що складається з трьох окремих областей (Рис. 1): сильно легованого фосфором емітера (n+-шар), товщиною , помірно легованої бором бази (p-шар), товщиною , та заднього контакту (p+-шар), що виступає в якості BSF-шару і має товщину . Така стратифікація була розроблена для оптимізації розділення заряду і мінімізації рекомбінаційних втрат в КСЕ.

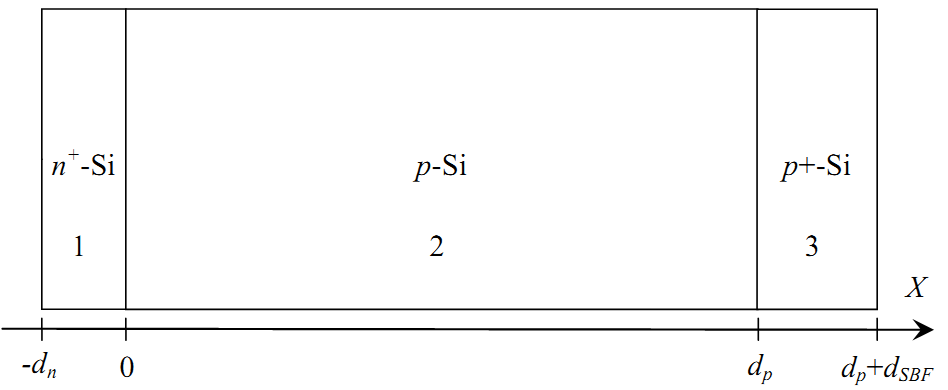


Рис. 1. Структура СЕ, що використовувалася у розрахунковій моделі. 1 – емітер, 2 – база, 3 – BSF шар (картинка буде інша, зроблю її через платформу https://www.figuro.io)

**3.1 -шар**

Емітерний -шар реалізується у вигляді тонкої, сильно легованої області, яка зазвичай формується шляхом дифузії домішки n-типу, в нашому випадку це фосфор, в підкладку -типу.

Профіль легування та товщина цього шару є важливими параметрами, що впливають на ефективність СЕ. Зменшення товщини емітера (часто до 0.4 - 0.5 мкм) допомагає мінімізувати область, в якій надмірне легування може призвести до великих втрат енергії на Оже-рекомбінацію, забезпечуючи при цьому низький контактний опір [subramanian2022].

Розрахункова модель КСЕ (РМКСЕ) мала товщину -шару 0.39 мкм та концентрацією фосфору . Цей шар створює сильне електричне поле на переході, що сприяє ефективному розділенню знегерованих під дією світла електронно-діркових пар. З іншого боку, він діє як «вікно», яке дозволяє більшій частині падаючого світла досягати бази КСЕ.

**3.2 -шар**

Центральна область КСЕ, де поглинається більша частина падаючого сонячного світла і утворюються електронно-діркові пари, легована бором, концентрація якого варіюється в діапазоні . В типових КСЕ цей шар зазвичай являє собою помірно леговану пластину монокристалічного кремнію p-типу - часто виготовлену за допомогою методу Чохральського. Такий рівень легування ми обрали для забезпечення тривалого часу життя неосновних носіїв та збільшення довжини дифузії, що в свою чергу, дає змогу електронам та діркам подолати більшу відстань до контактів, не рекомбінуючи, що підвищує ймовірність їх збору.

Товщина -шару - ще один ключовий параметр. У КСЕ більша товщина -шару може поглинати більше світла, що, в свою чергу, збільшує генерацію електронно-діркових пар. Однак, з іншої сторони, більша товщина призводить до того, що згенеровані під дією світла неосновні носії повинні подолати більшу відстань, щоб досягти «колекторної зони». Оскільки неосновні носії мають обмежену довжину дифузії, велика товщина бази призведе до збільшення рекомбінаційних втрат.

Стандартні комерційні КСЕ зазвичай мають товщину бази 180 мкм [sinke2019]. Практичною межею товщини бази комерційних КСЕ можна вважати 500 мкм [kowalczewski2015]. В нашій РМКСЕ товщина бази варіювалася в діапазоні . Ефективна довжина дифузії у високоякісному кристалічному кремнії зазвичай становить 100-300 мкм. Збільшення товщини бази понад 380 мкм призведе до того, що більшість згенерованих під дією світла носіїв (особливо тих, що створюються в глибині бази) мають низьку ймовірність досягти «колекторної зони».

**3.3 -шар**

BSF шар є критично важливим компонентом сучасних КСЕ, що значно покращує ефективність пристроїв. Його основна функція полягає у створенні електричного поля, яке відштовхує неосновні носії від тильного контакту, тим самим зменшуючи ймовірність їх рекомбінації до того, як вони зможуть дати свій внесок у фотострум.

Дослідники в статті [tobbeche2015] використали аналогічну до нашої n+-p-p+ систему та продемонстрували, що при товщині BSF-шару в межах 0.35-0.39 мкм з концентрацією леганта можна забезпечити ефективність КСЕ на рівні 16,19%.

В іншій статті автори [ferdiansjah2018] демонструють, що впровадження BSF‑шару сприяє зниженню швидкості поверхневої рекомбінації носіїв заряду, що в свою чергу збільшує густину струму та ефективність СЕ. При цьому поліпшення спостерігається як для p‑типових, так і для n‑типових підкладок, але ефект є більш вираженим для p‑типу.

Концентрація легуючої домішки у BSF-шарі повинна бути достатньо високою, щоб створити ефективне поле для відбиття носіїв заряду, але не надто високою, щоб уникнути тунелювання носіїв через потенційний бар'єр та зменшити втрати через Оже-рекомбінацію. Це важливий баланс для підвищення ефективності сонячного елемента. Обрані нами параметри p+-шару дозволяють отримати потрібну глибину легування, що мінімізує рекомбінаційні втрати та забезпечує надійний омічний контакт із заднім металевим електродом: ми припускали, що -шар рівномірно легований бором, з концентрацією і має товщину **.**

**3.4 Дефекти в РМКСЕ**

Фотоелектричні пристрої на основі кремнію займають майже 90% світового ринку сонячних елементів [olikh2019]. Під час виробництва таких пристроїв складно повністю уникнути потрапляння різних типів домішок в кремній. Залізо, між іншим, є основним забруднювачем, а також однією з найбільш шкідливих металевих домішок у кристалічних кремнієвих матеріалах сонячного класу [schmidt2005]. Точкові дефекти заліза навіть у дуже малих концентраціях (порядку ) можуть обмежувати продуктивність високоефективних сонячних елементів у випадку кремнію p-типу [schubert2015].

Залізо в кремнії може існувати в двох конфігураціях: у вигляді ізольованого міжвузольного заліза () та в поєднанні з бором, утворюючі залізо-борні пари (). Кожний з цих станів має свій енергетичний рівень та свій переріз захоплення носіїв, що призводить до різної динаміки рекомбінації в сонячному елементі. Наявність ізольованих міжвузольних атомів заліза зазвичай є причиною створення пасток на глибоких енергетичних рівнях кремнію. Такі пастки можуть посилювати ефект рекомбінації Шоклі-Ріда-Холла, тим самим зменшуючи час життя мінорних носіїв, тоді як комплекси часто демонструють нижчу рекомбінаційну активність в рівноважних умовах, проте легко можуть бути дисоційованими під дією освітлення.

Цікавим є те, що за відсутності освітлення, в темряві, атоми заліза та атоми бора, рекомбінуючи, знову утворюють комплекси, причому швидкість утворення таких комплексів залежить від температури та ступеня легування КСЕ. Повне відновлення всіх пар може зайняти від декількох хвилин до декількох годин, залежно від температури та концентрації легування. Така обернена поведінка свідчить про те, що домішки заліза не можуть бути причиною деградації КСЕ з часом, їх вплив є динамічним і може бути частково пом'якшений шляхом контролю умов експлуатації сонячного елемента, що не завжди можна сказати про інші, пов’язані з залізом, домішки в кремнії. Наприклад, кисень є поширеною домішкою в кремнії, вирощеному методом Чохральського, і може утворювати стійкі комплекси з міжвузольним залізом (-O), однак з іншої сторони ми можемо уникнути деградації, за рахунок таких комплексів, шляхом введення в якості леганта домішки фосфору або застосувавши магнітне поле під час росту кристалів кремнію, що в свою чергу зменшить вміст кисню в матеріалі [schmidt2006].

В роботі ми припускали, що атоми заліза рівномірно розподілені в -шарі та -шарі, з концентрацією , яка варіювалася в інтервалі під час моделювання структури. Емітер (-шар) був рівномірно легований фосфором, з концентрацією .

**3.5 Моделювання РМКСЕ**

У нашому моделюванні ми використовували одновимірний програмний пакет SCAPS (версії 3.3.11), який був розроблений на кафедрі електроніки та інформаційних систем Гентського університету (Бельгія). Це програмне забезпечення відоме своєю здатністю моделювати різні типи сонячних елементів, яке базується на теоретичних розрахунках, які включають розв'язання рівняння Пуассона, рівнянь неперервності для дірок та електронів, а також рівнянь дрейфової дифузії в кожній точці всередині СЕ з урахуванням граничних умов [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].

Вибір дослідниками SCAPS`у обумовлений широким функціоналом, з якого можна виділити наступні можливості програмного пакету [https://scaps.elis.ugent.be/SCAPS%20manual%20most%20recent.pdf]:

- можливість додавання до 7 напівпровідникових шарів;

- більшість параметрів СЕ можуть бути градуйованими (залежати від товщини шару);

- можливість залучення механізмів міжзонної рекомбінації, Оже-рекомбінації та рекомбінація Шоклі-Ріда-Хола;

- можливість задавати рівні дефектів не тільки в об’ємі але і на межі поділу, з описом зарядового стану та їх рекомбінації;

- можливість задавати без зарядні, однозарядні, багатозарядні та метастабільні дефекти;

- можливість задавати різні варіанти енергетичної густини дефектних станів: єдиний рівень, рівномірний розподіл, розподіл Гауса, їх комбінації;

- можливість врахування оптичних властивостей дефектів (домішковий фотоефект);

- можливість задавання енергетичних (робота виходу) та оптичних (фільтри відбивання та пропускання) властивостей контактів;

- можливість врахування тунелювання в межах зони провідності або в межах валентної зони, а також тунелювання до та з поверхневих станів;

- можливість задавати темпи генерації носіїв або в автоматичному режимі, або за допомогою спеціального файлу самим користувачем;

- можливість задавати інтенсивність та тип спектру освітлення (AM0, AM1.5D, AM1.5G, монохроматичний, білий та інші);

- можливість задавати робочі точки для розрахунків напруги, частоти та температури;

- можливість обчислення енергетичних діаграм, концентрацій носіїв та сили струму в заданій робочій точці, J-V характеристики, C-V характеристики, спектральну чутливість;

- можливість залучення пакетних розрахунків;

- можливість завантаження та збереження усіх SCAPS налаштувань ; наявність скриптової мови;

- можливість інтерпретувати вимірювання адміттансу (здатність електричного кола проводити змінний струм) для дослідження ємності та опору в матеріалі;

- можливість використання вбудованої функції підгонки кривих;

- інтуїтивно зрозумілий графічний інтерфейс.

Можливість детального опису дефектів є ключовим функціоналом для оцінки того, як домішки заліза впливають на фотоелектричні параметри сонячних елементів. Це має вирішальне значення для розробки стратегій пом'якшення впливу таких дефектів на виробництві. Крім того, SCAPS дозволяє досліджувати простір параметрів з високою роздільною здатністю, що не завжди можливо за допомогою суто експериментальних підходів через можливі часові та фінансові обмеження [hamache2016].

Аналізуючи зміни фотоелектричних параметрів при реструктуризації дефектів, особливо в умовах дисоціації пар FeB, ми прагнемо створити методологію для оцінки концентрації заліза безпосередньо з вольт-амперних характеристик (ВАХ). Такий неруйнівний метод має важливе значення з прикладної точки зору та має певні переваги відносно інших неруйнівних методів. Серед інших неруйнівних методів можна виділити наступні:

- рентгенівська флуоресценція повного відбиття (TXRF) та мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) [soha2020];

- багатократна трансмісійно-відбивна інфрачервона спектроскопія (MTR-IR) [lu2021];

- мікропроменевий рентгенофлуоресцентний аналіз (μ-XRF) [buzanich2012];

- ємнісний метод [jimenez-tejada1992].

Наш метод має низку переваг над іншими:

- на відміну від методів, які можуть вимагати специфічних типів напівпровідників або спеціалізованого обладнання, наш метод може бути застосований до широкого спектру напівпровідникових структур;

- більшість альтернативних методів вимагають спеціальної підготовки зразків, тоді як наш метод цього не потребує.

**3.5.2 Параметри кремнію**

Як видно з Таблиці 1, моделювання охоплювало широкий діапазон температур і рівнів легування бази КСЕ. Нажаль, SCAPS враховує лише спрощені температурні та концентраційні залежності для кремнію, тому для кожної температури було створено окремий файл налаштувань SCAPS з використанням параметрів матеріалу та дефектів взятих з літератури.

Таблиця 1. Параметри, які варіювалися під час моделювання

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр | Діапазон значень | Кількість значень |
|  | 180 - 380 | 5 |
|  |  | 9 |
|  |  | 25 |
|  | 290 - 340 | 11 |
| Освітлення |  | 2 |

Ширина забороненої зони , що залежить, в першу чергу, від температури СЕ, розраховувалася згідно з [passler2002]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (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) |
|  | (3) |

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

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

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

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

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

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

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

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Рухливості електронів та дірок обчислювалися згідно з теорією [klaassen1991], яка враховує як граткове, так і електрон-діркове розсіяння носіїв. У цьому підході Клаассена кожен механізм розсіювання робить свій внесок у рухливість. Загальна рухливість задається наближеною сумою обернених рухливостей типу Маттіссена:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

де - рухливість, обмежена коливаннями гратки (фононами), - рухливість, обмежена іонізованими домішками (включаючи концентрації леганту та екранування), - розсіювання на дірках та електронах.

Модель Клаассена зазвичай відображає температурну залежність розсіювання фононів за степеневим законом:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

Для донорних так акцепторних рівнів модель Клаассена вдосконалює стандартні підходи Брукса-Херрінга і Конвелла-Вайскопфа, вводячи ефекти скринінгу:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

де N - локальна концентрація домішки; 𝐴, 𝛼, 𝛽 константи, що підбираються, Φ (екранування).

Коли концентрація домішок і вільних носіїв велика, іонізовані домішки стають частково екранованими. У моделі Клаассена використовується ефективний термін, який описує перехід між неекранованим (низька густина носіїв) і повністю екранованим (висока густина носіїв) режимами.

В умовах сильного легування електрони та дірки самі можуть розсіюватися один від одного:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

Отже, отримуємо остаточну рухливість для електронів та дірок:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |

На практиці, при моделюванні КСЕ, ці вирази роблять аналітичними, калібруючи експоненти та коефіцієнти (множники) так, щоб при помірному рівні легування вони відповідали стандартним кривим Когі-Томаса або Масетті, а також поширювалися на більш високі рівні легування та включали поправки на рухливість неосновних носіїв [masetti1983].

Температурні та концентраційні залежності коефіцієнтів Оже-рекомбінації були розраховані відповідно з [altermatt1997]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (12) |
|  | (13) |

В свою чергу, у кристалічному кремнії повна швидкість рекомбінації часто апроксимується функцією:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (14) |

де n- та p- концентрації електронів і дірок.

В свою чергу, обчислення рекомбінаційного коефіцієнту, пов’язаного з випромінюванням міжзоних переходів, проводилося шляхом апроксимації табличних даних з [schinke2015] за допомогою поліному 5-го ступеня. Крім того ми припускали, що поверхнева швидкість рекомбінації однакова на обох поверхнях і дорівнює  см/с.

Для металевих контактів з обоз боків ми робили припущення про наявність умови плоских зон. Моделювання проводилося під ідеєю, що рекомбінація з дефектами відповідає лише глибоким рівням, пов'язаним із залізом. Тимчасова дисоціація пар може бути здійснена або при нагріванні до температури вище , або при застосуванні інтенсивного освітлення при кімнатній температурі.

**3.5.2 Параметри дефектів кремнію**

Як було вже зауважено раніше: у кристалічному кремнії домішкові атоми заліза здебільшого перебувають у міжвузлових положеннях гратки. З цим дефектом пов’язуть 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 стані , так і в позитивно зарядженому стані . У стані термодинамічної рівноваги, співвідношення між концентраціями різних станів заліза визначається формулою [wijaranakula1993]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (15) |

де – положення рівня Фермі.

У кремнії з дірковою провідністю більшість позитивно заряджених атомів мають тенденцію до створення пари з легуючою домішкою. Зокрема, з парами , які вважаються амфотерними дефектами, оскільки їм відповідають одразу і донорний (0/+) і акцепторний рівні (–/0).

В рамках наших розрахунків для СЕ ми розглядали два характерні стани заліза в напівпровідниковій структурі:

* вважалося, що всі атоми заліза не утворюють комплекси, тобто залишаються неспареними, а це означає, що вони всі перебувають у міжвузольному положені ; цей випадок відповідає стану структури відразу після інтенсивного освітлення, коли пари FeB ще не почали створюватися.
* у другому сценарії, який представляє стан рівноваги для СЕ, який не освітлювався, ми припускаємо, що в кристалі кремнію співіснують як ізольовані міжвузольні атоми заліза, так і пари з заміщуючим бором. Іншими словами, загальний вміст заліза можна розбити на дві складові: міжвузольне залізо і залізо-борні комплекси Символічно це виражається як розглядався рівноважний стан, коли в кристалі присутні як неспарені міжвузлові атоми заліза, так і пари

|  |  |
| --- | --- |
|  | (16) |

Розподіл дефектів в p- та p+-шарі неоднорідний і залежить від положення рівня Фермі та має вигляд [wijaranakula1993]:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (17) |

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

Через експоненційну залежність енергії зв’язку та положення рівня Фермі профілі центрів рекомбінації не будуть плоскими: поблизу гетеропереходів або сильно легованих шарів зсуви рівня Фермі можуть спричинити локальні зміни в концентраціях заліза, що також буде пов’язано з комплексами . Конкретна кількість заліза, що потрапляє в комплекси, залежить від таких факторів, як рівень легування бором, температура та локальне положення рівня Фермі. Такі інструменти, як SCAPS, можуть включати ці вирази в моделювання, дозволяючи отримати самоузгоджений розв’язок рівняння Пуассона разом з рівняннями неперервності. Ретельно обираючи параметри дефектів (перерізи захоплення, енергетичні рівні тощо) стає можливим передбачити, як зміни в легуванні або температурі впливають на розподіл станів заліза, а отже, на загальну продуктивність КСЕ.

Перерізи захоплення електронів та дірок , які ми використовували під час моделювання РМКСЕ наведені в Таблиця 2, разом з величинами енергій для кожного з домішкових центрів.

Таблиця 2. Параметри домішкових центрів взяті з [murphy2015], [rougieux2018], [istratov1999] і використані в РМКСЕ.

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