МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Фізичний факультет

Кафедра загальної фізики

На правах рукопису

**Вплив перебудови комплексу залізо-бор на фотоелектричні параметри кремнієвих сонячних елементів**

**Галузь знань:** 10 Природничі науки

**Спеціальність**: 104 Фізика та астрономія

**Освітня програма**: Фізика

**Спеціалізація**: Фізика наноструктур в металах та кераміках

**Кваліфікаційна робота бакалавра**

Костини Артема Романовича

**Науковий керівник**:

д. ф.-м. н., доцент

Оліх Олег Ярославович

Робота заслухана на засіданні кафедризагальної фізики

та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № від 2021р.

Завідувач кафедри проф.Боровий М.О.

Київ – 2021

**ВИТЯГ**

з протоколу №\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

засідання Екзаменаційної комісії

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

Голова ЕК \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

«\_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2021 р.

**АНОТАЦІЯ**

**КостинаА.Р.**Вплив перебудови комплексу залізо-бор на фотоелектричні параметри кремнієвих сонячних елементів.

Кваліфікаційна робота бакалавра за напрямом підготовкиФізика, спеціалізація «Фізика наноструктур в металах та кераміках». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ – 2021.

**Науковий керівник**: д. ф.-м. н., доц. Оліх О.Я., доц. каф. загальної фізики.

Текст ТекстТекстТекстТекстТекст

**Ключові слова**: сонячний елемент, кремній, пара FeB, вольт-амперна характеристика

**SUMMARY**

KostynaA.R**.**Influenceofiron-boroncomplexrebuildingonphotoelectricparametersofsiliconsolarcells

Bachelor qualification work in the directionP hysics, specialization «Physics of nanostrucrures in metals and ceramics». – TarasShevchenkoNationalUniversityofKyiv, FacultyofPhysics, DepartmentofGeneralPhysics. – Kyiv – 2021.

**Researchsupervisor**: Dr. OfPhysicsandMathematics, as.prof. OlikhO.Y., as.prof. OfDepartmentofGeneralPhysics.

TextTextTextTextTextTextText

**Keywords**: solarcell, silicon, FeBpair, current-voltagecharacteristic

**ЗМІСТ**

ВСТУП……………………………………………………………………………….3

РОЗДІЛ 1. Основні властивості дефектів, пов’язаних із залізом у кремнії (Огляд літератури)……………………………………………….....4

1.1 Основні характеристики сонячних елементів…………………………..4

1.2 Основні властивості домішкової пари FeBв кремнії……………..……8

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ……………………………………..13

2.1 Зразки…………………………………………………………………….13

2.2 Експериментальна установка………………………………………….13

РОЗДІЛ 3. OТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ…………………………………………...17

3.1 Механізм світлоіндукованих змін...………………………………….17

3.2 Температурні залежності параметрів СЕ……………………………21

3.3 Вплив розпаду пар FeB на параметри СЕ…….

ВИСНОВКИ………………………………………………………………………...33

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ……………………………………...34

Вступ

Розглянемо положення залізав кремнієвій решітці та електричні властивості інтерстиціалу заліза. Оглянемо оновлені вирази розчинності та дифузійності заліза в кремнії та можливі поясненнядля суперечливих експериментальних даних, отриманих різними групами дослідників. Розглянемо електричні та структурні властивості комплексів інтерстиціального заліза з неглибокими акцепторами бора. Особлива увагаприділяється кінетиці сполучення заліза з неглибокими акцепторами, дисоціації цих пар та метастабільностіпари залізо– акцептор. Параметри дефектів, які включають більше 30комплексів заліза, виявлені електронним парамагнітним резонансом (ЕПР) та майже 20 енергетичними рівнями в зонній зоніпов’язаній із залізом. Дані, представлені в цьому огляді, ілюструють величезну комплексоутворюючу активністьзаліза, яка є частковою або повною (залежно від температури та типу провідності) іонізацією заліза, як високу дифузійність заліза в кремнії. Показано, що дослідження заліза в кремнії вимагають виняткової чистоти експериментальних засобів та процедури підсилення температури (гартування). Властивості заліза ще не повністю зрозумілі і потребують подальшого дослідження.

[1a,2a]

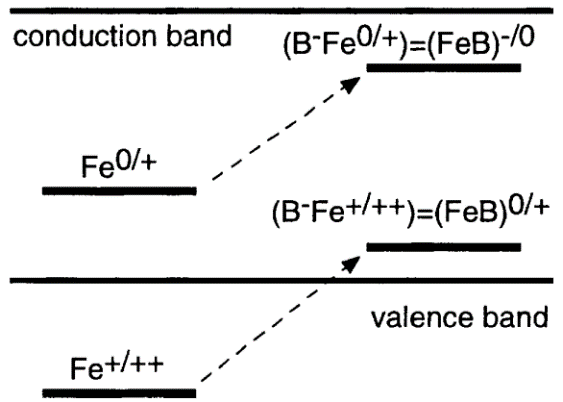
1. Основні властивості дефектів, пов’язаних із залізом у крЕмнії (Огляд ЛІТЕРАТурИ)

**1.1.Дослідження пар FeB**

Можливість створення пари заліза з бором була запропоновано ще в 1957 р Collins і Carlson. Однак вони не виявили спарювання, оскільки їхні експерименти проводились при температурі занадто високій для значного ступеня сполучення залізо-бор. Докази про утворення пари заліза – бор утворюються,було отримано з досліджень Ludwig та Woodbury [3]. Вони виявили парамагнітний резонанс, пов'язаний з( 111) орієнтованими парами FeB і припустили, що їх парамагнетизм виникає від трьох неспарених електронів 3d7 домішки заліза в кристалічному полі негативного акцептора. Відповідно до їхньої моделі, спінова щільність іонізованого рецептора змінного струму невелика і суттєво не впливає на резонанс пари. Хоча справжній спін пари є S = 3/2 , симетрія резонансу також може бути описаною за допомогою ефективного спіна S = 1/2. Резонанс акцепторного стану пар FeB був виявлений Gehlhoff іRehse​​ при постійному освітленні. Вони виявили, що спектр (111)-осьово симетричний й ідентифікував його як FeB пара від спостережуваного розщеплення лінії внаслідок ізотопів 10B, 11B,та 57Fe.

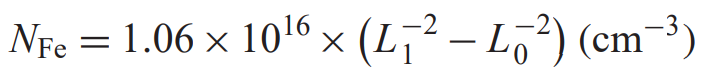
**1.2.Електричні, оптичні та рекомбінаційні властивості FeBпари**

Ідентифікація рівня енергії (FeB)0 / + приEV + (0,10 ± 0,01) еВ була зроблена Feichtinger [1] здослідження ефекту Холла і підтверджена низкою досліджень ефектуХолла і DLTS різними дослідницькими групами. Graff,Pieper і Kimerling підтвердили ідентифікацію цього рівня як рівня заліза-бор шляхом моніторингу кінетики дисоціації та асоціації пар. Graff and Pieper [2] також показали за допомогою спектроскопії поглинання інфрачервоного випромінювання, що сума концентрацій рівнів при EV +0,38 еВ та EV + 0,1 еВ залишається постійною під час реакцій асоціації / дисоціації, і що концентрація неспареного заміщуючогоо бору зменшується під час реакції асоціації і відновлюється протягом дисоціації. Кореляція між концентраціями Fei і FeB підтверджено дослідженнями Weber [3].Зниження концентрації бору і рівне збільшення концентраціїзаліза у паріFeB спостерігалось також удослідженні ефекту Холла [4]. Донорна природа пар FeB була визначена на основі порівняння даних питомого опору та ефекту Холла до і після реакції сполучення. Поперечний переріз захоплення отворів пар FeB було зафіксовано як σp =1,5×10−13 см2 при T = 55 K [5], і σp = 2×10−14 см2, виміряне за допомогою DLTS між 50 Kта 65 K [6]. Було виявлено, переріз захоплення дірок парами FeB не є термо активованим [6]. Zoth і Bergholz [7] повідомили про величину поперечного перерізу захоплення електронів парою FeB при кімнатній температурі σn =4×10−13 см2. Однак ці значення можуть бути дещо неточними, оскільки вони не враховували можливості рекомбінації пар через рівень акцептора. Окрім відомого донорного рівня при EV +0,1 еВ, пара FeB також має акцепторний рівень у верхній половині забороненої зони. Використовуючи просту іонну модель пари FeB, Feichtinger , Kimerling та Lemke присвоїли електричний рівень FeB при EV +0,1 еВ до подвійного донорного стану Fei+/ ++ витягнутий з валентної зони в заборонену зону (Рис.1.1) за допомогою електростатичної взаємодії з розташованим поруч зарядом протилежного знаку (B-S). Підсумовуючи, якщо та сама взаємодія підняла б позицію рівня міжвузольного заліза Fei0/+ в негативно зарядженій парі FeB за допомогою енергії електростатичної взаємодії Eionic =q2 / (4πεε0r) = 0,52 еВ (де r = 0,235 нм, відстань між найближчими місцями заміщення та інтерстиціалу), то очікувалось, що один акцепторний стан (FeB) – мав би рівеньу верхній половині ширини зазору приблизно EC -0,25 еВ(Рис. 1).



**Рис .1.** Діаграма енергетичних рівнів інтерстиціального заліза в електричному полі дрібного акцептора

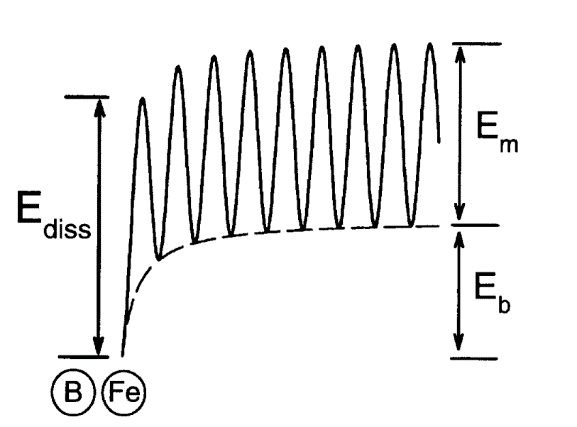
Було виявлено, що це передбачення надзвичайно добре збігається з експериментальними висновками Brotherton, EC - 0,29 еВ, Lemke, EC - 0,23 еВ,та Nakashima, EC -0,29 еВ, отриманими з використаннямз разків p-типу та методів інжекційної спектроскопії неосновних носіІВ. Gehlhoff and Rehse ​​оцінили енергетичне положення рівня (FeB)-10 у забороненій зоні при EC - (0,25 ± 0,05) еВ зі спостережуваної спектральної залежності фотоіндукованої зміни EPR сигналу. Як було згадано вище, цей спектр EPR був ідентифікований як той, що стосується пар FeB із спостережуваної лінії розщеплення завдяки ізотопам 10B, 11B та 57Fe. Ідентифікація рівня при EC -0,29 еВ як (FeB)- підтверджена з використанням спектроскопії перетворення Фур'є (FTIR) Ghatnekar– Nilsson . Вони виділили чотири різкі лінії в спектр FTIR при 6969,6, 6978,4, 7008,3 та 8291,7 см− 1як поглинання тригональними парами FeB і оцінено зїх експериментальних даних позицій двох рівнів FeBпари при EV +0.11 еВ для (FeB)0 / + та при EC −0.275 еВдля пари (FeB)-/0.Lemke повідомив про поперечні перерізи захоплення (FeB)-10при T = 90 Kσn ≈ 10−15 см2 та σp ≈ 3 × 10−15 см2 для електронів та дірок відповідно. Waltz повідомив про подібні значення σn ≈ 2,5 × 10−15 см2 і σp ≈3 × 10−14 см2 при кімнатній температурі. Обидва дефекти, міжвузольна пара заліза та FeB, є сильними центрами рекомбінації. Активність рекомбінації пар FeB при низькому рівні ін'єкції приблизно в 10 разів нижча, ніж рівень інтерстиціального заліза. Довжина дифузії неосновних носіів, виміряна за допомогою методу поверхневої фотонапруги (SPV) до (L0) і після (L1) дисоціації пар кількісно пов'язана з концентрацієюінтерстиціального заліза, NFe:

 (1.1)

де L0 і L1 вимірюються в мкм. Дещо несподівано із статистики Shockley–Read–Hall (SRH), що рівень пар FeB при EV + 0,1 еВ,будучи настільки дрібним, є сильним центром рекомбінації.

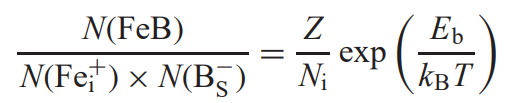
**1.3.Рівноважна енергія зв’язку пар FeB**

Визначимо реакцію утворення та дисоціацію пар FeBза допомогою трьох енергій, схематично представлених на рис.1. 2: рівноважна енергія зв’язку Eb, дифузійний бар’єр інтерстиціального заліза Em та енергія дисоціації пар Еdiss.



**Рис .2.**Енергетична діаграма взаємодії FeB у кремнії

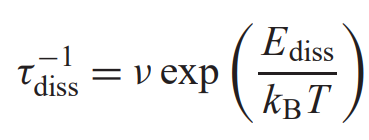
Енергію рівноважного зв’язку Eb можна отримати з аналізу температурної залежності рівноважної частки Fei в парі з бором, яка випливає із закону діючих мас:



де Ni- густина міжвузлових позицій у кремнієвій решітці (5 × 1022 см− 3), а Z - кількість можливих орієнтацій пари з однаковою симетрією навколо одного атома акцептора змінного струму (4 для тетраедричної симетрії). Закон визначає співвідношення рівноваги концентрацій пар FeB,N (FeB), до концентрації іонізованого заліза, N (Fei+),а не до загальної концентрації непарного заліза. Залежність рівноважної частки від температури парного заліза вивчали Kimerling, Lemke, ReissіWunstel. Визначені енергії зв’язку варіюються від 0,45 еВ[8] та0,53 еВ [6] до 0,6 еВ та 0,65 еВ. Wijaranakula [9] розрахував енергію зв’язку 0,58 еВ з експериментальних даних, про які раніше повідомляв Nakashima [10].

**1.4.Дисоціація пар FeB**

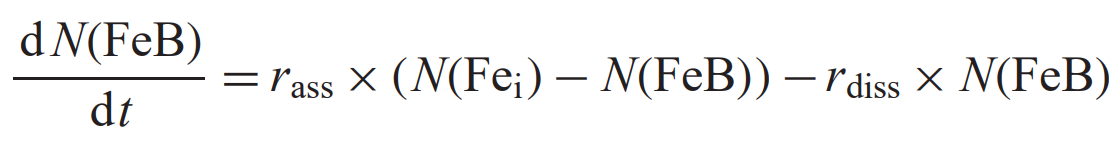
Кінетика дисоціаціїFeB визначаються потенційним бар'єром Ediss для стрибкаіона Fei від першої позиції найближчого сусіда доатом бору. Константа часу дисоціації визначається:



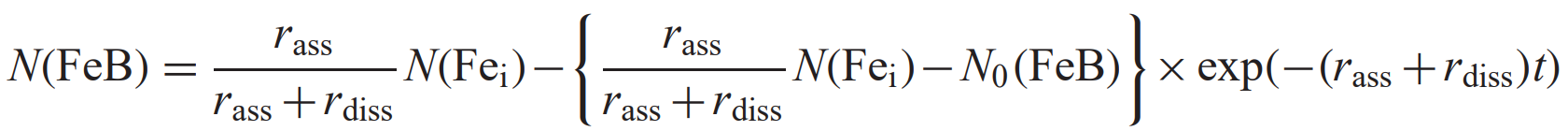
де ν - частота спроб. Хоча цілком просто визначити бар'єр дисоціації Еdiss з температурної залежності реакції дисоціації,нам відомі лише два значення, про які повідомляється в літературі:Ediss = 1,17 еВ (ν = 1,8 × 1010 с−1) [4] та 1,2 еВ(ν = 5 × 1010 с−1) .В останній роботі Feuchtinger вивчав “міграцію” FeBпар, що чітко складається з дисоціації пари, дифузії заліза на наступний іонізований бор та повторного об'єднанняпар. Таким чином, кінетика реакції визначаєтьсяреакцією дисоціації. Потрібно підкреслити, що не було знайдено жодних ознак того, що процес повторного об'єднання пари залізо – бор було належним чином враховано під час досліджень дисоціації . Таким чином,не можна виключати, що енергію дисоціації ,можливо ,потрібно буде переоцінити. Ostapenko і Bellп овідомили про дисоціацію пар FeB за допомогою ультразвуку. При 75 ◦C близько 25%пар донор-акцептор можуть бути роз'єднані за допомогою ультразвукового лікування. Було припущено, що ультразвукові вібрації змушують частково розділятися Fei та B. Це зменшує енергію зв'язку FeB пари і прискорює процес повної дисоціації пари. Також посилюється реакція дисоціації пар FeB ін'єкцією неосновних носіів. Kimerling і Bentonпо відомили, що реакція дисоціації може бути посилена на 95%і н'єкцією міноритарних перевізників при температурі вище 77 К. Швидкість дисоціації пар лінійно збільшується із струмом інжекції і слабко залежить від температури при енергії близько 0,1 еВ [8]. Про світлостимульовану дисоціацію пар FeB вперше повідомляється Graff і зараз цей метод широко використовується в SPV системах визначення довжини дифузії неосновних носіїв [11]. Дисоціацію проводили, фокусуючи світло галогенної лампи потужністю 50 Вт у пляму діаметром діаметр 0,5 см на поверхні пластини [2]. Ін'єкційне стимулювання посилення дисоціації пар пояснюється реакцією дефекту, посиленою рекомбінацією [12]. Приклади посиленої рекомбінацією дифузії в кремнії - це посилення дифузії інтерстиціального алюмінію та зменшення бар'єру для міграції заліза з позиції першого сусіда у FeAl, FeIn, і FeB пари до другої. Збільшення швидкості реакції (до 6 порядків) за допомогою світла спостерігалися і в інших системах, таких як GaAs,GaP та GaAs1 − xPx. Weeks [13] припускав, що енергія, що виділяється під час захоплення мінорного носія на дефект і рекомбінації з попередньо захопленим основним носієм повністю перетворюються на коливання дефекту, зменшуючи видиму енергію активації термічного відпалу або дифузії дефекту.

**1.5.FeB спарювання: аналіз**

Важливим фактором, якимчасто нехтують при аналізі реакцій спарювання FeBі дисоціації є те, що швидкість спостережуваних реакційвизначається як швидкістю асоціації rass = τass−1 , так і швидкістю дисоціації rdiss = τdiss−1. У більшості досліджень асоціацію аб оенергію дисоціації пар розраховували за температурною залежністю швидкості реакції, припускаючи, що реакція - це або суто дисоціація, або суто асоціація. Реакція сполучення залізо – бор визначається за допомогою наступного диференціального рівняння:



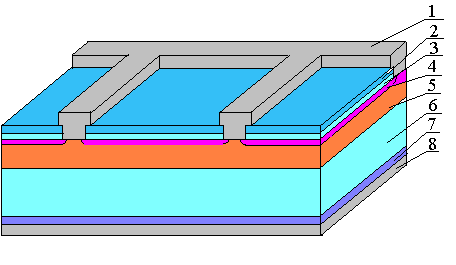
де N (FeB) - концентрація пар залізо – бор, аN (Fei) - концентрація іонізованого інтерстиціального заліза. Розв'язок цього рівняння задається в загальному випадку формулою:



де N0 (FeB) - початкова концентрація пар FeB (при t = 0). Важливо, щоб швидкість реакції завжди задавалась сумою асоціації та темпом дисоціації. Таким чином, температурна залежність швидкості реакції не обов'язково визначається лише енергією дисоціації або лише дифузійним бар'єром. Явна енергія активації реакції, як повідомляється в літературі ,насправді може бути між справжньою дисоціацією та дифузійними бар'єрами. У цьому випадку видима енергія залежала б від рівня легування зразків та температурного діапазону, що використовується в дослідженнях. Повний опис кінетики реакції повинен включати температурну залежність іонізованої частини заліза [14] і швидкість випадіння (агломерації) заліза.

**РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ**

**2.1 Зразки**

 У роботі для досліджень було використано зразки кремнієвих сонячних елементів(СЕ) дифузійно-польового типу, що мають структуру *n+-p-p+*. Виготовлені вони були на основі монокристалічних пластин*p*-типу кремнію товщиною 380 мкм марки КДБ-10 (кремній дірковий легований бором з питомим опором 10Ом⋅см), концентрація вільних носіїв в якому складала близько 1.36⋅1015 см-3. Пластини вирізані зі злитків, вирощених за методом Чохральського. p-n перехід було створено шляхом дифузії фосфору при температурі 940°С. Товщина n+-шару складала 0,7 мкм, його поверхневий опір 20-30 Ом/. Антирекомбінаційний ізотопний перехід на тиловій поверхні створено за допомогою p+ шару, який сформовано дифузією бору при температурі 985°С. Товщина цього шару та поверхневий опір – 0,6 мкм та 10-20 Ом/ відповідно. На фронтальній поверхні СЕ були наявні також просвітлюючі покриття з двоокису кремнію SiO2товщиною 30 нм і нітриду кремнію Si3N4 товщиною 40 нм. Також на поверхнях СЕ було сформовані алюмінієві контакти: суцільний на тиловійі та гребінчастий на фронтальній. Схема структури представлена на Рис.2.1.

|  |
| --- |
|  |
| Рис.2.1. Схема структур досліджених сонячних елементів. 1 – фронтальнийметалевий електрод (Al); 2 –шар нітриду кремнію; 3 –діелектричний шар SiO2; 4 –індукований *n*++-шар; 5 – дифузійний *n*+- шар;6 –базова область (*р*-Si); 7 – дифузійний *р*+-шар; 8 –тилова металізація (Al) |

В експериментах використовувалися зразки розміром 1,5×1,5 см2.

**2.2 Експериментальна установка**

В роботі проводилося вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) досліджуваних зразків за допомогою експериментальної установки, блок-схема якої зображена на рис. 2.2.Досліджуваний сонячний елемент (DUT, deviceundertesting) розміщувався в термостаті. Регулятор температури термостату побудовано з використанням елементів Пельт’є, які живляться від керованого за SPI-протоколом джерела струму D30-06. Вимірювання температури DUT відбувається за допомогою цифрового датчика STS-21. Датчик підтримує І2С інтерфейс. Керування температурою термостату здійснюється з використанням програмно реалізованого пропорційно-інтегрально-диференційного контролера, що дозволяє підтримувати необхідну температуру зразка в діапазоні 280÷360 К з точність до 0,05 К.

|  |
| --- |
| 5  7  3  4  2  8  1  6 |
| Рисунок 2.2 – Схема експериментального установки. 1 – DUT, 2 – термостат, 3 – блок вимірювання ВАХ, 4 – джерело світла малої інтенсивності, 5 – джерело світла високої інтенсивності, 6 – світловод, 7 – комутатор сигналів, 8 – персональний комп’ютер |

Блок вимірювання вольт-амперних побудовано з використанням схеми зворотного зв’язку, яка дозволяла компенсувати падіння напруги на вимірювачі струму.У якості джерела напруги використовувався блок на основі 16-розрядного цифро-аналоговоперетворювача AD5752R, керованого по протоколу SPI. Для вимірювання струму використовувався мультиметр В7-21А, для вимірювання напруги – вольтметр В7-21. Для пристроїв серії В7-21 організовано автоматичне зчитування показань з використанням інтерфейсу SPI.

Як видно з рис.2.2, вустановці використовується два джерела світла. Одне, низькоінтенсине, призначене для оцінки ефективності фотоелектричного перетворення шляхом вимірювання ВАХ під час освітлення. У якості джерела вибрано світловипромінюючий діод SN-HPIR940nm-1W. Максимум випромінювальної здатності цього діоду припадає на інфрачервоний діапазон (940 нм). В цьому випадку ефективна глибина поглинання світла *d*λ у кремнії приблизно25 мкмі тому можна враховувати лише генерацію носіїв в глибині р-області, далеко від області просторового заряду.

У зв’язку з необхідністю вимірювання вольт-амперних характеристик протягом тривалих інтервалів часу (порядку десятка годин, що відповідає характерним часам перебудови пар залізо-бор у кремнієвих сонячних елементах при кімнатній температурі) особлива увага була приділена забезпеченню стабільності освітлення. Відомо, що інтенсивність випромінювання LED (light emission diod) у першу чергу визначається температурою та струмом, що проходить через нього. Задля забезпечення сталості температури використовувалася система резистивного нагріву джерела світла на основі термостату W1209. Для стабілізації струму живлення була застосована схема, зображена на рис.2.3. Як наслідок, вдалося досягти а) постійності струму через світловипромінюючий діод з точністю до 0,5%; б) можливості формування необхідної часової залежності інтенсивності випромінювання шляхом зміни сигналу цифро-аналогового перетворювача. У якості останнього була використана плата ЕТ1255.

|  |
| --- |
| 1  2  3  4  5 |
| Рис. 2.3. Схема живлення джереласвітланизькоїінтенсивності. 1 – LED (SN-HPIR940nm-1W), 2 – блок стабілізаціїтемператури, 3 – блок стабілізації струму живлення, 4 – живленнядіоду (12 В), 5 – сигнал з цифро-аналогового перетворювача. |

Друге джерело світла, високо інтенсивне, призначене для дисоціації дефектних комплексів, пов’язаних з залізом. З літератури [1,2] відомо, що подібний результат може бути досягнутий з використанням галогенових джерел світла. У роботі випромінюючим елементом є галогенова лампа потужністю 200 Вт.

У зв’язку з необхідністю швидких змін джерела освітлення сонячного елементу (низькоінтенсивне з використанням SN-HPIR940nm-1Wдля вимірювання світлових вольт-амперних характеристик та високоінтенсивне, на основі галогенової лампи) був розроблений спеціальний блок з використанням оптоволоконного світловоду.

Комутуючий блок, в якому реалізована підтримка різноманітних інтерфейсів розроблено з використанням мікроконтролерної плати Arduino Mega 2560. Персональний комп’ютер використовується для керування різноманітними елементами стенду та для збереження результатів вимірювань.

1.MacdonaldD. Measuring dopant concentration sincompensated p-type crystalline silicon via iron-acceptor pairing / D.Macdonald, A.Cuevas, L.J.Geerligs // Appl. Phys. Lett.– 2008. –Vol. 92. – P. 202119.

2. GeerligsL.J. Dynamics oflight-inducedFeBpairdissociationincrystallinesilicon / L.J.Geerligs, D. Macdonald // Appl. Phys. Lett.– 2004. –Vol. 85. – P. 5227‑5229.

РОЗДІЛ 3. OТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Механізм світлоіндукованих змін

У даній роботі проводилося дослідження змін параметрів кремнієвих сонячних елементів (СЕ) після інтенсивного (за допомогою галогенової лампи) освітлення. Фотоелектричні властивості СЕ багато в чому визначаються часом життя неосновних носіїв заряду τ. В свою чергу, для Cz-Si:B цей час суттєво залежить від наявності таких дефектів, комплекси, що містять бор та кисень (ВО-дефекти), пар залізо-бор та кисневмісних преципітатів. Перші два типи дефектів можуть змінювати свій стан під дією інтенсивного освітлення і тому першочерговою задачею було визначити причини спостережуваних ефектів.

Час життя неосновних носіїв, пов’язаний з рекомбінацією на дефектах в базі СЕ, τSRH описується в рамках моделі Шоклі-Ріда-Хола:

 (3.1)

де *NA* – рівень легування р-області, *n*0 – рівноважна концентрація неосновних носіїв в базі СЕ, Δ*n* – концентрація нерівноважних носіїв,

,  (3.2)

*Ε*d – енергетичне положення рівня, пов’язаного з дефектом, Nc та Nv - ефективні густини станів поблизу дна зони провідності та вершини валентної зони, відповідно; Ес та Ev – енергетичні положення країв дозволених зон;

,  (3.3)

Nd – концентрація дефектів, νth,n та νth,р - теплові швидкості електронів та дірок, відповідно, σ*n* та σ*p* – поперечні перерізи захоплення електронів та дірок.

Перебудова ВО-дефектів в умовах освітлення (так звана LID, lightinduceddegradation, світлоіндукована деградація) викликає зменшення часу життя, причому ці зміни є залишковими при температурах поблизу кімнатних: для відновлення початкових значень τ необхідним є відпал при температурах не нижче 200°С [3].

При освітленні також може відбуватися розпад пар FeB, причому зміни часу життя пов’язані з суттєвими різницями енергетичних положень рівнів та поперечних перерізів захоплення носіїв міжвузольним залізом та парою. Так, згідно з даними [4],

для Fei: *E*d = *E*V+0,394 еВ;

 (м2);  (м2);

для FeB*E*d = *E*C-0,26 еВ;

 (м2);  (м2).

Як показано в літературі [5], розпад пар може викликати як зменшення, так і зростання τ: це залежить від концентрації нерівноважних носіїв заряду, і коли це величина не перевищує певне критичне значення Δncr, спостерігається зменшення часу життя. В свою чергу, Δncr залежить від рівня легування і для КДБ10 має становити величину близько 2⋅1014 см-3.

Концентрацію нерівноважних носіїв заряду можна оцінити за величиною напруги холостого ходу [6]

 (3.4)

де ni – концентрація носіїв заряду у власному напівпровіднику. Використовуючи формулу (3.4) були проведені розрахунки очікуваної концентрації надлишкових носіїв при різних значеннях температури та *V*OC, результати яких приведені на Рис.3.1.При розрахунках для опису температурної залежності ni використано вираз з роботи [7]:

, (3.5)

де *E*G – ширина забороненої зони кремнію.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.1. Залежності концентрації нерівноважних носіїв заряду в режимі холостого ходу при різних температурах. |

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.2. Залежність струму короткого замикання до та після інтенсивного освітлення (момент освітлення позначено стрілкою). Температура 340 К. |

В наших дослідженнях (див. далі) напруга холостого ходу не перевищує 0,42 В при 300 К, а отже Δn<1012 см-3<Δncr. Таким чином, відповідно до даних на Рис.3.1, можна очікувати зменшення часу життя неосновних носіїв. На рис.3.2 приведена типова залежність струму короткого замикання сонячного елементу після освітлення галогеновою лампою. Видно, що внаслідок високоінтенсивного освітлення (0,25 Вт/см2) *I*SC зменшується, що свідчить про підсилення рекомбінаційних процесів. Цей процес є оборотнім: величина струму короткого замикання повністю відновлюється після зберігання при температурі близько 70°С протягом 50 хв.

При переважній генерації фотоносіїв у базі сонячного елементу і використанні монохроматичного освітлення величина струму короткого замикання може бути описана виразом

 (3.6)

де  – коефіцієнт поглинання світла, *W*ph – світлова потужність, *R* – коефіцієнт відбиття, β – коефіцієнт квантового виходу, λ – довжина хвилі падаючого світла (в нашому випадку 940 нм), *L* - довжина дифузії неосновних носіїв заряду:

 (3.7)

μ – рухливість носіїв. У припущенні, що суттєву роль в рекомбінації відіграють саме дефекти, пов’язані із залізом, для оцінки τ може бути використаний вираз:

 (3.8)

де τBtB – час життя, пов’язаний з випромінювальною міжзонною рекомбінацією,

 (3.9)

*В* – міжзонний рекомбінаційний коефіцієнт, τAuger – час життя, пов’язаний з Оже-процесами

 (3.10)

а рекомбінаційний коефіцієнт описується виразом [8]

 (3.11)

τFei та τFeB пов’язані з рекомбінацією на міжвузольних атомах заліза Fei та на парах FeB і для їхнього обчислення може бути використаний вираз (3.1), τrest описує решту рекомбінаційних каналів, включно з поверхневою рекомбінацією.

Відомо, що після розпаду пар часова залежність концентрації міжвузольних атомів заліза описується виразом [9]

, (3.12)

де *NFe,0*–кількість міжвузольних зразу після інтенсивного освітлення, *NFe,eq* – концентрація міжвузольних атомів заліза в рівновазі (після тривалого перебування у темряві):

. (3.13)

Для характерного часу асоціації комплексів у літературі запропоновано вираз [10]:

, (3.14)

де *Εm* – енергія міграції міжвузольних атомів заліза. В свою чергу, часова залежність концентрації пар

. (3.15)

Була проведена апроксимація відповідно до комплексу наведених вище формул експериментально виміряних залежностей струму короткого замикання. При цьому вважалося, що β = 1, *R* = 0, Δ*n* = 0, для розрахунку , *В* та μ використовувалися вирази з [10-12], шуканими параметрами вважалися величини *Wph*, τ*rest*, *NFe,0* та *Em*. Результати вимірів та апроксимації при двох температурах наведені на Рис.3.3.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.3. Кінетика струму короткого замикання СЕ після інтенсивного освітлення при різних температурах. Точки – експеримент, лінії – апроксимація. |

Визначені шляхом апроксимації величини параметрів склали наступні значення. *Wph* = (3,2±0,3)⋅10-4 Вт. Ця величина досить добре співпадає зі значенням 3,1⋅10-4 Вт, отриманим шляхом вимірювання потужності випромінювання використаного LED за допомогою PowerMeter Rk-5720. τ*rest*>100 с, що свідчить про те, що внесок інших рекомбінаційних каналів у досліджених зразках може бути знехтуваний. *NFe,0*=(2,0±0,4) 1013 см-3, що, з одного боку, є достатньо типовою величиною для сонячного кремнію, а з другого – є близьким до значень, отриманих за допомогою методу дослідження спектральної залежності внутрішньої квантової ефективності (0,9 1013 см-3) на зразках тієї самої серії. Нарешті, отримане значення енергії міграції атомів заліза склало *Em*= (0,655±0,002) еВ. Ця величина співпадає з відомим в літературі значенням 0,66 еВ.

Таким чином, спираючись 1) на знак зміни струму короткого замикання; 2) оборотність світлоіндукованих змін; 3) збіг отриманого значення енергії міграції атомів заліза з літературними даними можна зробити висновок, що причиною зафіксованих змін параметрів кремнієвих сонячних елементів після інтенсивного освітлення є саме розпад пар залізо-бор.

3.2 Температурні залежності параметрів СЕ

В роботі проводилися вимірювання темнових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та ВАХ при монохроматичному освітленні кремнієвих сонячних елеменів до та після високоінтенсивного освітлення при температурах 300, 320 та 340 К. Проте параметри СЕ є, як правило, чутливими до темпертури і тому, щоб врахувати нагрів структур внаслідок освітлення попередньо бути дослідженні температурні залежності ВАХ. Крім того, вивчення температурних залежностей параметрів дозволяє ідентифікувати фізичні механізми перенесення заряду.

Типові ВАХ, отримані як у темряві, так і про монохроматичному (940 нм) освітленні при різних температурах представлені на Рис.3.4. Для апроксимації темнових ВАХ використовувалося дводіодна модель:

, (3.16)

де перший доданок пов’язаний з процесами рекомбінації у квазі-нейтральній області, другий – в області просторового заряду (ОПЗ); *RS* – послідовний опір, *RSH* – опір шунтування, *n*–фактор неідеальності.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рис. 3.4. Темнові (а) та світлові (б) ВАХ сонячного елемента, виміряні при температурах 290К (квадрати) та 340 К (кола). Точки – експеримент, лінії – апроксимація відповідно до формул (3.16) (а) та (3.21) (б) | |

Температурні залежності струмів насичення *І*01 та *І*02показані на Рис.3.5. Видно, що в обох випадкахзалежності є термоактиваційними і добре описуються виразами

, (3.17)

де І00 температуро-незалежний множник, *Е*а – енергія активації. Як показали розрахунки, для *І*01ця величина становить (1,29±0,04) еВ, а для *І*02‑ (0,64±0,01) еВ.Відомо, що струми насичення мають описуватися наступними співвідношеннями

, (3.18)

, (3.19)

деd– товщина ОПЗ, τg – ефективний час життя носіїв в ОПЗ.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.5. Температурні залежності струмів насичення рекомбінаційних струмів в квазі-нейтральній області (ліва шкала, квадрати) та в області просторового заряду (права шкала, кола). Точки – експеримент, лінії – експоненційна апроксимація. |

Як видно з (3.18) та (3.19), активаційна енергія для *І*01 має бути близькою до ширини забороненої зони кремнію (1,14 еВ), а для *І*02– вдвічі меншою, що і спостерігається на експерименті.

На рис.3.6 представлена температурна залежність шунтуючого опору, з якої видно, що ця величина достатньо стрімко зростає з підвищенням *Т*. Відповідно до моделі дислокаційно-індукованого імпедансу, фотовольтаїчних детекторів, запропонованої в [13]

, (3.20)

де пов’язана з густиною, площею поверхні дислокації та густиною дислокаційних станів, *E*dis– енергетичне положення рівня, з яким а пов’язана поява дислокаційного рекомбінаційного струму, *U*S – потенціал на поверхні дислокаційного ядра. Вираз (3.20) записано для випадку однакової ймовірності захоплення електронів та дірок дислокаційними станами.

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.6. Залежність величини шунтуючого опору від температури. Точки – експеримент, лінія – апроксимація за формулою (3.20). |

Апроксимація експериментальної кривої дозволила отримати значення (*E*dis-*Е*і)=(0,32±0,02) еВ, що відповідає енергії активації носіїв (0,24±0,02) еВ. Це значення близьке до енергії активації дислокаційних рівнів (0,22÷0,25) еВ, яка спостерігалась в [14].

З рис.3.7 видно, шо величини послідовного опору та фактору неідеальності практично не залежать від температури і дорівнюють (0,85±0,04) Ом та (2,10±0,05) відповідно.

При використаних інтенсивностях освітлення величина фотогенерованого струму *Ι*ph складала близько 150 мкА, що суттєво перевищує верхню межу струмів (~10-4А, див. Рис.3.4), при якій внесок другого доданку у виразі (3.16) є суттєвим. Як наслідок, більш доречним є апроксимація освітлених ВАХ в рамках однодіодної моделі

. (3.21)

|  |  |
| --- | --- |
|  | |
| Рис. 3.7. Температурні залежності послідовного опору (ліва шкала, квадрати) та фактору неідеальності (права шкала, кола) СЕ. | |
|  |  |
|  |  |
| Рис. 3.8. Температурні залежності напруги холостого ходу (а), струму короткого замикання (б), максимальної вихідної потужності (в) та фактору заповнення (г) СЕ. | |

Зауважимо, що залежності *I*0, *R*s та *n* схожі до тих, що отримані при аналізі темнових ВАХ: струм насичення є термоактивованим з енергією (1,17±0,02) еВ, а послідовний опір та фактор неідеальності температоронезалежні, правда з іншими абсолютними значеннями: (0,68±0,05) Ом та (1,06±0,02). Крім того, з освітлених ВАХ визначалися струм короткого замикання (*I*SC), напруга холостого ходу (*V*OC), максимальна вихідна потужність (*P*m) та фактор заповнення (*FF =P*m */ I*SC *V*OC). При застосовувався підхід, запропонований в роботі [15]. Температурні залежності цих параметрів представлені на Рис.3.8. Вони є достатньо типовими для сонячних елементів [16].

3.3 Вплив розпаду пар FeB на параметри СЕ

На рис.3.9 та 3.10 представлені результати, отримані шляхом апроксимації ВАХ досліджуваних структур, виміряних протягом певного періоду часу після високо інтенсивного опромінення. Як показано раніше, подібний вплив викликає розпад пар FeB і тому подібні дослідження мали на меті з’ясувати як саме перебудова цього комплексу відображається на величинах різних параметрів СЕ. При цьому зверталася увага як на величину зміни параметру, так і на характерний час релаксаційних процесів. При цьому опорними значеннями в останньому випадку слугували величини, отримані з релаксації струму короткого замикання. Так, рис.3.9 демонструє кінетичні залежності параметрів фотоелектричного перетворення в умовах асоціації пар залізо-бор. Видно, що для всіх цих параметрів спостерігаються релаксаційні процеси зі схожими часовими характеристиками, проте суттєва відмінність спостерігається для абсолютних величин змін. Так, розпад FeB викликає зменшення *I*SC приблизно на 25%, тоді як для *V*OC ця величина складає від 8% при 340 К до 5% при 300 К, для *P*m – близько 30% незалежно від температури, а для *FF* – від 2% (340 К) до 0% (300 К).

|  |
| --- |
|  |
|  |
|  |
|  |
| Рис. 3.9. Кінетика зміни напруги холостого ходу (а), струму короткого замикання (б), максимальної вихідної потужності (в) та фактору заповнення (г) після розпаду пар FeB при різних температурах. |

Тобто, максимально чутливими до зміни стану дефектного комплексу є струм короткого замикання та максимальна вихідна потужність (яка пропорційна коефіцієнту корисної дії). Щодо напруги холостого ходу, то необхідно взяти до уваги, що знехтувавши впливом послідовного та шунтуючого опорів, вираз для неї може бути записаний у вигляді

. (3.22)

Тобто, якщо розпад пар безпосередньо спричинює зменшення довжини дифузії неосновних носіїв, а отже і *I*SC, то для *V*OC має місце логарифмічна залежність від струму короткого замикання, причому при зменшенні температури залежність послаблюється. Враховуючи, що в нашому випадку *I*SC/*I*0 >> 1 та нехтуючи зміною величини струму насичення внаслідок розпаду пар, для відносної зміни напруги холостого ходу можна наближено записати:

, (3.23)

де індекс «0» відповідає значенням параметрів до розпаду дефектної пари. Таким чином, зменшення абсолютного значення *V*OC зі зростанням температури (Рис.3.8, а) також є причиною зменшення чутливості даного параметру до стану домішкової пари при охолодженні. Подібні міркування застосовні і до фактору форми ВАХ: як наслідок при кімнатних температурах зміни цього параметра після розпаду пар FeB мінімальні.

Водночас, максимальна вихідна потужність суттєво зменшується після інтенсивного освітлення, а отже, поряд зі струмом короткого замикання, може бути індикатором перетворень в системі рекомбінаційних центрів.

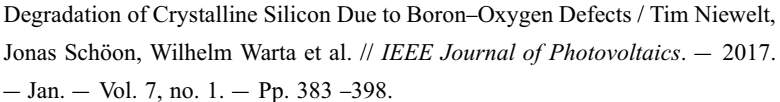
На рис.3.10 представлено результати, отримані для параметрів, що описують темнові ВАХ. На відміну від характеристик фотоелектричного перетворення, ці величини в переважній більшості не залежать від стану пари FeB. Виключення становлять лише струм насичення, пов’язаний з рекомбінацією в базі СЕ та послідовний опір (Рис.3.10, а, в).

|  |
| --- |
| ї |
|  |
|  |
|  |
|  |
| Рис. 3.10. Кінетика зміни струмів насичення рекомбінаційних струмів в квазі-нейтральній області (а) та в ОПЗ (б), послідовного (в) та шунтуючого (г) опорів і фактору неідеальності (д) після розпаду пар FeBпри різних температурах. |

Для *I*01 це цілком очікувано: величина явно залежить від часу життя неосновних носіїв – див. формулу (3.18). Зауважимо лише, що зі зменшенням температури зміни *I*01 після розпаду зменшуються.

Послідовний опір СЕ пов’язується [6] з опором матеріалу та контактним опором, причому перший зазвичай є температуронезалежним, а другий зростає при охолодженні структури. В нашому випадку *R*S практично не залежить від температури (див. Рис.3.7), що свідчить про можливість знехтування контактною складовою послідовного опору.

Як показують результати експериментів, після інтенсивного освітлення величина послідовного опору зростає, а через певний проміжок часу повертається до вихідного значення. Проте, на нашу думку, цей ефект не пов’язаний із зруйнуванням пари FeB. На користь цього свідчить відмінність кінетичних залежностей змін *R*S та *I*SC: зменшення опору відбувається практично лінійно з часом і відновлення вихідного значення відбувається через ~1500 с незалежно від температури (рис.3.10, в). Причини світлоіндукованої зміни послідовного опору потребують подальшого дослідження.

[3]. 

[4] 7. Fiacre E. Rougieux, ChangSun, DanielMacdonal «Determiningthechargestatesandcapturemechanismsofdefectsinsiliconthroughaccuraterecombinationanalyses: A review» Solar Energy Materials and Solar Cells 187 (2018) 263–272, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.07.029

[5] файл

[6] файл

[7] Couderc R. Reassessmentoftheintrinsiccarrierdensitytemperaturedependenceincrystallinesilicon / R. Couderc, M. Amara, M. Lemiti // J. Appl. Phys. – 2014. –Vol. 115. – P. 093705.

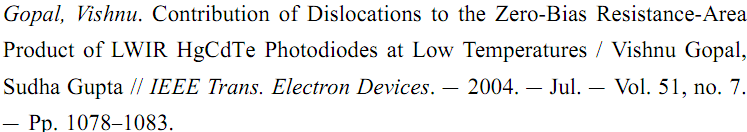
[8] Pietro P. Altermatt, JanSchmidt, GernotHeiser, Armin G. Aberle «AssessmentandparameterisationofCoulomb-enhancedAugerrecombinationcoefﬁcientsinlowlyinjectedcrystallinesilicon», J. Appl. Phys. 82 (10), 15 November 1997, pp.4938-4944.

[9] файл

[10]SolarCells. Materials, ManufactureandOperation / Ed. byAugustinMcEvoy, TomMarkvart, LuisCastaner. — Secondedition. — Oxford: AcademicPress, 2013. — 641 pp.

[11]Hieu T. Nguyen, Simeon C. Baker-Finch, andDanielMacdonald, «Temperaturedependenceoftheradiativerecombinationcoefficientincrystallinesiliconfromspectralphotoluminescence», AppliedPhysicsLetters, 104, 112105 (2014), http://dx.doi.org/10.1063/1.4869295

[12] D. B. M. KLAASSEN «A unifiedmobilitymodelfordevicesimulation-- I. Modelequationsandсoncentrationdependence», Solid-StateElectronicsVol. 35, No. 7, pp. 953- 959, 1992

[13]

[14] 

[15] файл

[16] файл

висновки

1. Проведено дослідження змін параметрів кремнієвих сонячних елементів після інтенсивного освітлення та показано, що в досліджуваних структурах переважаючим ефектом є розпад пар FeB.
2. Виявлено, що найбільш чутливими до розпаду пар залізо-бор є струм короткого замикання та максимальна вихідна потужність, тоді як відносні зміни напруги холостого ходу та коефіцієнта форми ВАХ значно менші і суттєво спадають при зменшенні температури.
3. Показано, зміна стану домішкового заліза не впливає на рекомбінаційний струм в області просторового заряду, фактор неідеальності та дислокаційно-індукований шунтуючий опір. Виявлено оборотній ефект світлоіндукованого збільшення послідовного опору.

список використаної літератури

1. *P. Pietro, P. Altermatt, Jan Schmidt, G. Heiser, Armin G. Aberle* / Assessment and parameterisation of Coulomb-enhanced Auger recombination coefﬁcients in lowly injected crystalline silicon //*J. Appl. Phys*. – 1997. – Vol. 82 - Pp.4938-4944.
2. *H. Feichtinger*: Inst. Phys. Conf. Ser. 46, 528 (1979)
3. *K. Graff, H. Pieper*: J. Electrochem. Soc. 128, 669 (1981)
4. *E. Weber*: Crystal Res. Technol. 16, 209 (1981)
5. *H. Feichtinger*: Acta Phys. Austr. 51, 161 (1979)
6. *X. Gao, H. Mollenkopf, S. Yee*: Appl. Phys. Lett. 59, 2133 (1991)
7. *K. Wunstel, P. Wagner*: Appl. Phys. A 27, 207 (1982)
8. *G. Zoth, W. Bergholz*: J. Appl. Phys. 67, 6764 (1990)
9. *L.C. Kimerling*: In Defects in Semiconductors, ed. by J. Narayan, T.Y. Tan (North-Holland, Amsterdam 1981) p.85
10. W*. Wijaranakula: J. Electrochem*. Soc. 140, 275 (1993)
11. *H. Nakashima, T. Isobe, Y. Yamamoto, K. Hashimoto*: Jpn. J. Appl. Phys. 27, 1542 (1988)
12. *J. Lagowski, P. Edelman, A.M. Kontkiewicz, O. Milic, W. Henley, M. Dexter, L. Jastrzebski, A.M. Hoff*: Appl. Phys. Lett. 63, 3043 (1993)
13. *L.C. Kimerling*: Solid State Electron. 21, 1391 (1978)
14. *J.D. Weeks, J.C. Tully, L.C. Kimerling*: Phys. Rev. B 12, 3286 (1975)
15. *H. Lemke*: Phys. Status Solidi A 76, 223 (1983)