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 кваліфікаційнуроботу 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 direction Physics, specialization «Physics of nanostrucrures in metals and ceramics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of General Physics. – Kyiv – 2021.

**Research supervisor**: Dr. of Physics and Mathematics, as.prof. OlikhO.Y., as.prof. of Department of General Physics.

Text TextTextText Text TextText

**Keywords**: solar cell, silicon, FeB pair, current-voltage characteristic

**ЗМІСТ**

ВСТУП……………………………………………………………………………….3

РОЗДІЛ 1. 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 Кінетика фотоелектричних параметрів після розпаду пар FeB…….

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

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

Вступ

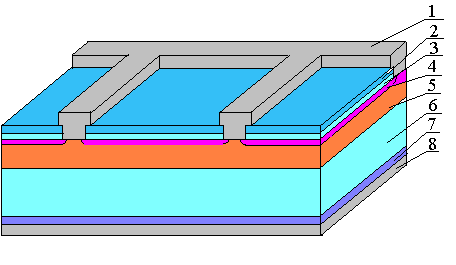
Подальший розвиток…

1. Огляд ЛІТЕРАТурИ

1.1. Структура сонячного елементу

**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 мкммарки 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, device under testing) 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-1W для 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 concentrations in compensated p-typecrystalline silicon via iron-acceptor pairing / D.Macdonald, A.Cuevas, L.J.Geerligs // Appl. Phys. Lett.– 2008. –Vol. 92. – P. 202119.

2. GeerligsL.J. Dynamics of light-induced FeB pair dissociation incrystalline silicon / 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, light induced degradation, 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 τможе 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) Вт. Ця величина досить добре співпадає зі значенням 3,1 Вт, отриманим шляхом вимірювання потужності випромінювання використаного LED за допомогою Power Meter 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.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рис. 3.4. | |

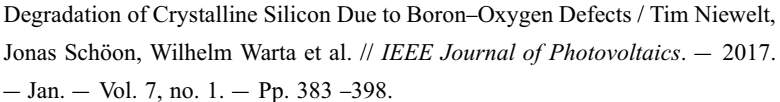
|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.5. |

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.6. |

|  |
| --- |
|  |
| Рис. 3.7. Кінетика струму короткого замикання СЕ після інтенсивного освітлення при різних температурах. Точки – експеримент, лінії – апроксимація. |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
| Рис. 3.8. | |

3.3 Кінетика фотоелектричних параметрів після розпаду пар FeB

[3]. 

[4] 7. Fiacre E. Rougieux, Chang Sun, Daniel Macdonal «Determining the charge states and capture mechanisms of defects in silicon through accurate recombination analyses: 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. Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon / R. Couderc, M. Amara, M. Lemiti // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. – P. 093705.

[8] Pietro P. Altermatt, Jan Schmidt, Gernot Heiser, Armin G. Aberle «Assessment and parameterisation of Coulomb-enhanced Auger recombination coefﬁcients in lowly injected crystalline silicon», J. Appl. Phys. 82 (10), 15 November 1997, pp.4938-4944.

[9] файл

[10] Solar Cells. Materials, Manufacture and Operation / Ed. by Augustin McEvoy, Tom Markvart, Luis Castaner. — Second edition. — Oxford: Academic Press, 2013. — 641 pp.

[11] Hieu T. Nguyen, Simeon C. Baker-Finch, and Daniel Macdonald, «Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in crystalline silicon from spectral photoluminescence», Applied Physics Letters, 104, 112105 (2014), http://dx.doi.org/10.1063/1.4869295

[12] D. B. M. KLAASSEN «A unified mobility model for device simulation-- I. Model equations and сoncentration dependence», Solid-State Electronics Vol. 35, No. 7, pp. 953- 959, 1992

висновки

1. Проведено розрахунки величини фактору неідеальності кремнієвих кристалічних структур з домішкою заліза та базою товщиною у температурному діапазоні для концентрацій легуючої домішки та заліза .
2. Показано, що товщина бази впливає на величину фактору неідеальності у випадку, коли вона набагато менша довжини дифузії неосновних носіїв заряду, вплив температури та рівня легування переважно пов’язаний зі зміною ймовірності заселеності рекомбінаційного рівня, а залежність від концентрації заліза є монотонною функцією.
3. Виявлено, що зміна величини фактору неідеальності після розпаду пар має різний знак залежно від температури та рівня легування.

список використаної літератури