МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра загальної та прикладної фізики

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему: **«АНАЛІЗ ВТРАТ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЕП ТА МОЖЛИВІ ШЛЯХИ ЇХ ЗНИЖЕННЯ»**

Виконав студент: 2 курсу, групи 8.1053-з-дн
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
(шифр і назва спеціальності)
предметної спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
освітньої програми Прикладна фізика
М.І. Процько
(ініціали та прізвище)
Керівник доцент кафедри загальної та прикладної фізики, доцент, канд. ф.-м. наук Яновський О. С.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)
Рецензент професор кафедри фізичного матеріалознавства НУ «Запорізька Політехніка», доктор ф.-м. наук Смоляков О. В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя – 2025

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Математичний

Кафедра загальної та прикладної фізики

Рівень вищої освіти Магістр

Спеціальність 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Освітня програма Прикладна фізика

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри загальної та прикладної фізики, професор, доктор педагогічних наук

_____ Андрєєв А.М.
(підпис)

« ____ » _____ 2025р.

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

ПРОЦЬКУ МАКСИМУ ІГОРОВИЧУ
(прізвище, ім'я та по батькові)

1. Тема роботи Аналіз втрат ефективності ФЕП та можливі шляхи їх зниження.

керівник роботи Яновський О.С. канд. фіз-мат. наук, доц.
(прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 01 » травня 2023 року № 643-с

2. Строк подання студентом роботи 20.11.2024

3. Вихідні дані до роботи: Об'єкт дослідження – кремній для сонячних елементів різної якості (MG- Si, SoG-Si, mc-Si) метод дослідження – теоретичне (теорія ХШР) та експериментальне дослідження можливості використання «брудного» Si ..

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Основні теоретичні відомості; аналіз літератури.

2. Рекомбінаційні та електричні втрати в сонячних елементах на основі мультикремнію.

3. З'ясування шляхів зниження електричних та рекомбінаційних втрат ефективності сонячних елементів.

4. Висновки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): презентація.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1. Літературний огляд	Яновський О.С.	18.09.23	05.10.23
2. Переборні й не переборні втрати. Аналіз переборних втрат	Яновський О.С.	15.11.23	31.11.23
3. Результати та їх обговорення	Яновський О.С.	20.11.24	20.11.24

7. Дата видачі завдання 10.06.2022

К А Л Е Н Д А Р Н И Й П Л А Н

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Літературний пошук	10.09.23	
2	Фотовальтаїчний ефект на p-n переході. Конструкція та основні характеристики сонячних елементів.	30.09.23	
3	Фізичні й технологічні фактори що приводять до зниження ККД	15.10.23	
4	Переборні й не переборні втрати. Аналіз переборних втрат.	30.10.23	
5	Рекомбінація, її види, способи зменшення швидкості рекомбінації	15.11.23	
6	З'ясування шляхів зниження електричних та рекомбінаційних втрат ефективності сонячних елементів на основі мультикремнію	30.11.23	
7	Корегування дипломної роботи згідно з вимогами ДСТУ	20.11.24	

Студент _____ М. І. Процько
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи _____ О. С. Яновський
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ О. С. Яновський
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра з теми: «Аналіз втрат ефективності ФЕП та можливі шляхи їх зниження.»: 50 с., 23 рис., 2 табл., 23 джерел.

Мета роботи - дослідити втрати ефективності ФЕП та можливі шляхи їх зниження.

Об’єкт дослідження – кремній для сонячних елементів різної якості (MG- Si, SoG-Si, mc-Si).

Предмет дослідження є вплив різних домішок і дефектів на ефективність рекомбінацій і як наслідок на час життя нерівноважних носіїв заряду.

Методи дослідження – теоретичне (теорія ХШР) та експериментальне дослідження можливості використання «брудного» Si.

У цій роботі проведено дослідження втрат ефективності втрат ФЕП, а також можливі шляхи їх зниження.

СОНЯЧНЙ ЕЛЕМЕНТ, СОНЯЧНА ЕНЕРГІЯ, ФОТОВАЛЬТАЇЧНИЙ ЕФЕКТ, P-N ПЕРЕХІД, ЕЛЕКТРИЧНІ ВТРАТИ, РЕКОМБІНАЦІЙНІ ВТРАТИ, НАПІВПРОВІДНИКИ, КРЕМНІЙ, АДСОРБЦІЯ

SUMMARY

Master's qualification work on the topic: "Analysis of efficiency losses of PEP and possible ways to reduce them.": 50 p., 23 fig., 2 tables, 23 sources.

Purpose of the work: to investigate the efficiency losses of PEP and possible ways to reduce them.

The object of the study is silicon for solar cells of various qualities (MG-Si, SoG-Si, mc-Si).

The subject of the study is the influence of various impurities and defects on the efficiency of recombination and, as a consequence, on the lifetime of non-equilibrium charge carriers.

Research methods - theoretical (XSR theory) and experimental study of the possibility of using "dirty" Si.

In this work, a study of efficiency losses of PEP losses, as well as possible ways to reduce them, was conducted.

SOLAR CELL, SOLAR ENERGY, PHOTOVOLTAIC EFFECT, P-N JUNCTION, ELECTRICAL LOSSES, RECOMBINATION LOSSES, SEMICONDUCTORS, SILICON, ADSORPTION

ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу…….. 2
Реферат…… 4
Summary……... 5
Вступ…… 7
1 Літературний огляд…….. 8
1.1 Фотовальтаїчний ефект на p-n переході. Робота сонячного елементу…….. 8
1.2 Параметри сонячних елементів……. 13
1.3 Конструкція кремнієвих елементів. Фізичні й технологічні фактори що приводять до зниження ККД…… 19
2 Рекомбінаційні втрати в сонячних елементах на основі мультикремнію…… 32
2.1. Переборні й не переборні втрати. Аналіз переборних втрат….
2.2 Рекомбінація, її види, способи зменшення швидкості рекомбінації……... 32
3 Можливі шляхи зниження рекомбінаційних втрат ефективності кремнієвих сонячних елементів…… 40
3.1 Електричні втрати у фотоелементах…… 45
3.2 Втрати на поглинання…… 46
Висновки…….. 48
Перелік посилань…… 49

ВСТУП

Зростаючі потреби в альтернативних джерелах енергії та важливість зниження негативного впливу на навколишнє середовище ставлять фотоелектричні системи в центр уваги сучасних технологій відновлювальної енергетики. Фотоелектричні перетворювачі (ФЕП) є одним з найбільш перспективних і ефективних засобів перетворення сонячної енергії в електричну. Однак, незважаючи на значний потенціал цих систем, їх ефективність не є максимальною, і на різних етапах роботи фотоелектричних установок можуть виникати втрати енергії, що знижують загальну продуктивність систем.

Причини втрат ефективності фотоелектричних перетворювачів можуть бути різноманітними, включаючи технологічні обмеження, конструктивні особливості елементів системи, зовнішні фактори, такі як температура, пил, забруднення та інші природні умови. Ці фактори можуть значно впливати на загальну продуктивність фотоелектричних установок і знижувати їх економічну ефективність.

Аналіз причин і характеру втрат ефективності ФЕП є важливим етапом для оптимізації їх роботи та підвищення загальної ефективності використання сонячної енергії. Метою цієї дипломної роботи є детальний аналіз факторів, що спричиняють втрати в фотоелектричних системах, а також визначення можливих шляхів їх зниження. Оцінка ефективності існуючих рішень і запропонування нових технологічних підходів дозволить підвищити стабільність та продуктивність ФЕП, що, в свою чергу, сприятиме більш ефективному використанню відновлювальних джерел енергії в умовах сучасного енергетичного ландшафту.

Результати дослідження, представлені в кваліфікаційній роботі були заслухані на засіданні кафедри загальної та прикладної фізики математичного факультету Запорізького національного університету (протокол №4 від 18.11.2024).

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Фотовальтаїчний ефект на p-n переході. Робота сонячного елементу

Сонячний елемент (СЕ) – це електронний пристрій, що перетворює сонячне електромагнітне випромінювання в електричну енергію. Для того, щоб це сталося, потрібно, по-перше, мати матеріал, в якому поглинене світло перекидає електрони на вищі енергетичні стани, і, по-друге, перемістити ці електрони з СЕ в зовнішній ланцюг [1]. Цей процес можна здійснити безліччю різних способів із застосуванням всіляких матеріалів, але сьогодні основне застосування отримали СЕ на основі напівпровідникових матеріалів з *p-n*-переходом (рис. 1.1).

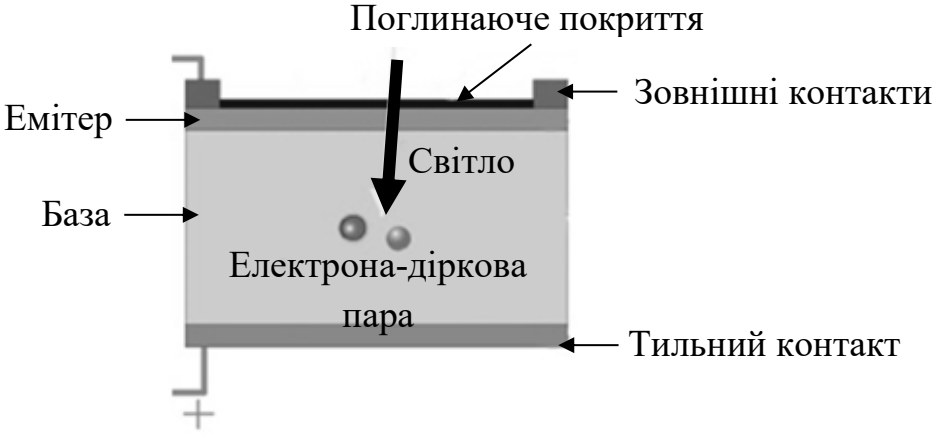


Рисунок 1.1 - Поперечний перетин СЕ

Виробництво струму в СЕ (світловий струм), включає два основні етапи. Перший полягає в поглинанні падаючих фотонів і створенні електронно-діркових пар. Електронно-діркові пари утворюються за умови, що енергія фотона перевищує енергію забороненої зони. Збуджені електрони в p-області і дірки в n-області знаходяться в метастабільному стані і не зикають до рекомбінації. Внаслідок чого виникає надлишкова концентрація

нерівноважних носіїв заряду. Час існування цієї концентрації називається часом життя нерівноважних носіїв заряду. Якщо носій рекомбінує, то електронно-діркова пара зникає і не вносить вклад в потужність, що виробляє СЕ.

Другий процес полягає в розділенні носіїв полем p-n-переходу, що запобігає їх рекомбінації. Коли неосновний носій, що згенерував під впливом світла, досягає p-n-переходу, він скачується через перехід під дією його електричного поля в інший бік, де він стає основним носієм. Якщо емітер і база СЕ сполучені між собою (наприклад замкнуті накоротко), то носії, що згенерували світлом, протікають через зовнішній ланцюг.

Ймовірність розділення носіїв описує ймовірність того, що носій, який згенерував в результаті поглинення світла в певній області пристрою, буде розділений p-n-переходом і внесе вклад до струму. Ця ймовірність залежить від того, на якій відстані від p-n-переходу народилася електронно-діркова пара: як ця відстань співвідноситься з дифузійною довжиною. Також вона залежить від властивостей поверхні. Ймовірність розділення носіїв, що з'явилися в ОПЗ дорівнює одиниці, оскільки електрони і дірки відразу ж розділяються полем. Ймовірність розділення падає із збільшенням відстані до переходу. Якщо носій народився на відстані, що перевищує дифузійну довжину, ймовірність розділення дуже мала. Відповідно, якщо неосновний носій виявився близько до області з високою швидкістю рекомбінації, наприклад, поверхні, ймовірність його розділення також мала. Впливи пасивації поверхні і дифузійної довжини на ймовірність розділення представлена на рисунку 1.2 [1].

Ймовірність розділення разом із швидкістю генерації дають світловий струм СЕ. Світловий струм є інтегралом по всій товщині пристрою від швидкості генерації в певній точці, помноженій на ймовірність розділення носіїв в цій точці.

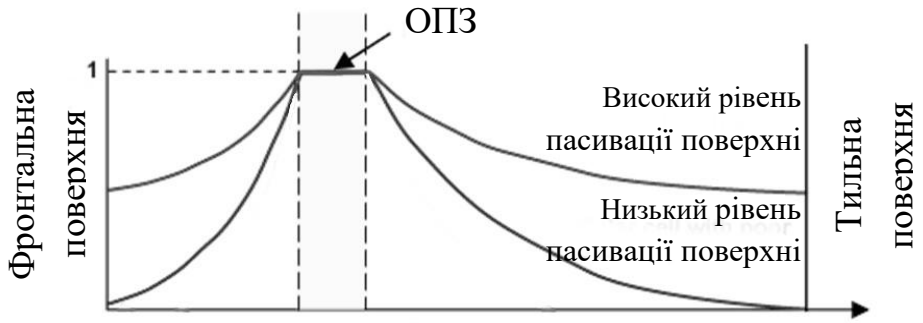


Рисунок 1.2 - Ймовірність розділення носіїв зарядів

Рівняння для світлової щільності струму J_L з довільною швидкість генерації $G(x)$ і ймовірністю розділення $CP(x)$ приведена нижче (1.1):

$$J_L = q\int_0^W G(x)CP(x)dx = q\int_0^W \left[\int \alpha(\lambda)H_0 \exp(-\alpha(\lambda)x)\,d\lambda\right]CP(x)dx, \qquad (1.1)$$

де q – заряд електрона, W – товщина пристрою, $\alpha(\lambda)$ – коефіцієнт поглинання, H_0 - число фотонів кожної довжини хвилі.

Неоднорідність ймовірності розділення призводить до існування спектральної залежності світлового струму. Наприклад, ймовірність розділення на поверхні нижча, ніж в об'ємі СЕ.

Квантова ефективність – це відношення числа носіїв, зібраних сонячним елементом, до числа фотонів даної енергії, падаючих на сонячний елемент. Квантова ефективність може бути представлена або як функція енергії, або як функція довжини хвилі. Квантова ефективність дорівнює одиниці, якщо були поглинені всі фотони певної довжини хвилі і зібрані всі неосновні носії. Квантова ефективність фотонів з енергією менше енергії забороненої зони дорівнює нулю. Крива квантової ефективності ідеального сонячного елементу приведена на рисунку 1.3.

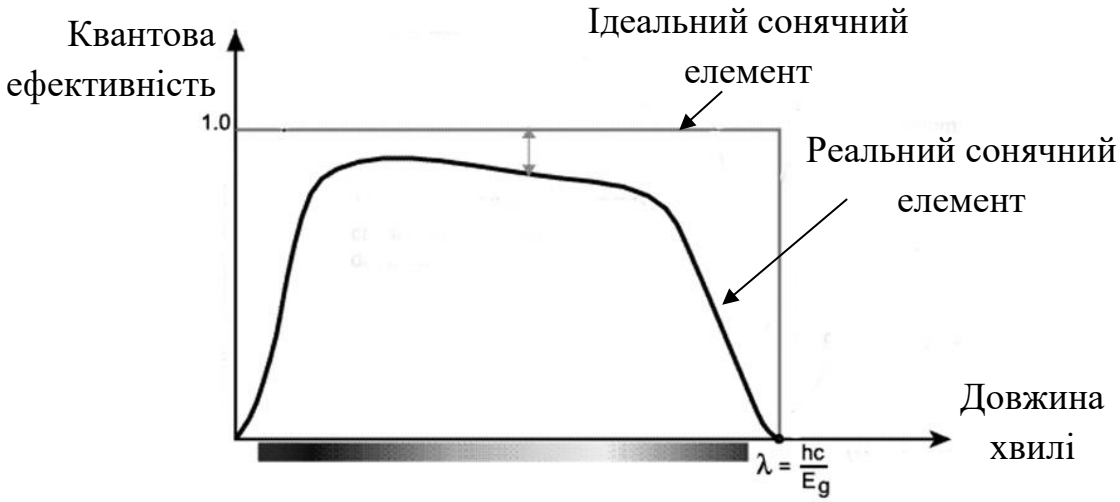


Рисунок 1.3 - Квантова ефективність кремнієвого сонячного елементу

Тоді як крива ідеальної квантової ефективності має квадратну форму, квантова ефективність більшості реальних сонячних елементів зменшується у зв'язку з наявністю рекомбінації. На квантову ефективність впливають ті ж чинники, що і на ймовірність розділення носіїв. Наприклад, пасивація фронтальної поверхні робить вплив на носії, народжені біля поверхні і, оскільки синє світло поглинається дуже близько до поверхні, висока швидкість поверхневої рекомбінації відіб'ється на "синій" частині кривої квантової ефективності. Аналогічно і для зеленого світла. Велика його частина поглинається в об'ємі напівпровідника, і низька дифузійна довжина впливатиме на ймовірність розділення носіїв, народжених в об'ємі сонячного елементу, і зменшить квантову ефективність в зеленій частині спектру. Квантову ефективність можна представити як ймовірність розділення за наявності розподілу електронно-діркових пар, створених певною довжиною хвилі [2].

"Зовнішня" квантова ефективність кремнієвого сонячного елементу включає відбите і поглинене світло. Практичне значення має квантова ефективність для світла без відбитої і поглиненої компонент. Вона називається "внутрішньою" і є ефективністю, з якою не відбиті і не поглинені фотони

можуть створювати носії, що розділяються. Таким чином, криву зовнішньої квантової ефективності можна скоректувати, вимірявши здатність СЕ.

Спектральна чутливість за своєю суттю схожа на квантову ефективність. Якщо квантова ефективність дає число електронів на виході з СЕ, віднесене до падаючих фотонів, то спектральна чутливість – це відношення струму, що проводе СЕ, до потужності падаючого на нього випромінювання. Крива спектральної чутливості приведена рисунку 1.4.

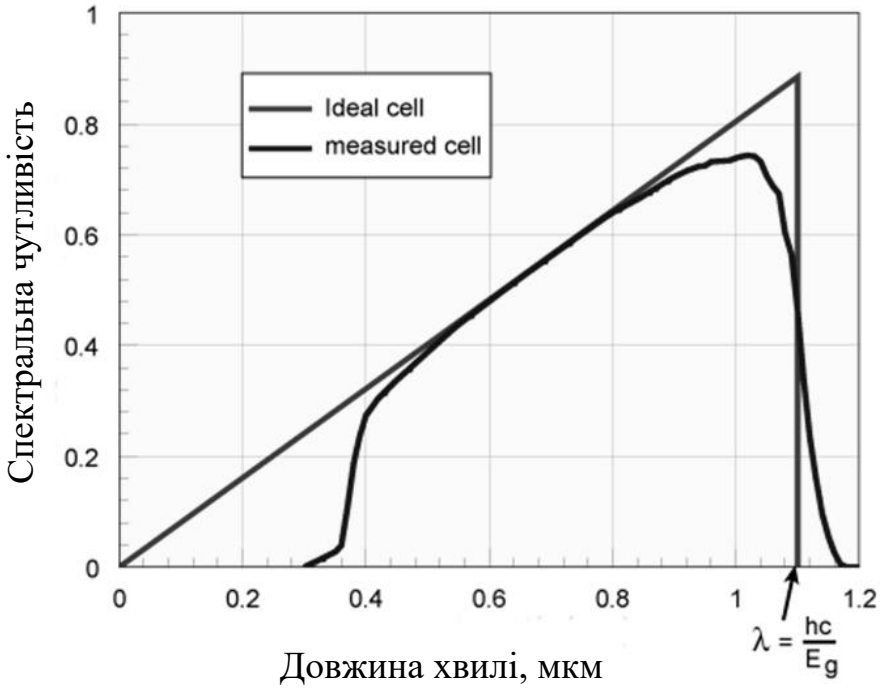


Рисунок 1.4 - Спектральна чутливість кремнієвого сонячного елементу під склом

Ідеальна спектральна чутливість обмежена для довгих хвиль неможливістю поглинання фотонів з енергіями менше енергії забороненої зони. Ця межа аналогічна і для кривих квантової ефективності. Проте, на відміну від різкого обриву кривої квантової ефективності, крива спектральної чутливості плавно убуває в короткохвильовій області. Енергія короткохвильових фотонів велика, що призводить до зменшення відношення число фотонів – енергія. Вся енергія, що перевищує ширину забороненої зони

не використовується сонячним елементом, розсіюючись у вигляді тепла. Неможливість використовувати фотони з маленькою енергією і надлишок енергії короткохвильових фотонів є значним джерелом втрати енергії в однопереходних СЕ [3].

Спектральна чутливість є важливою характеристикою, оскільки саме її можна виміряти. Надалі із спектральної чутливості можна розрахувати квантову ефективність. Це можна виконати шляхом заміни потужності випромінювання певної довжини хвилі на потік фотонів цієї довжини хвилі.

Розділення носіїв, що згенерували світлом, само по собі не приводить до виробництва енергії. Для того, щоб отримати енергію, разом із струмом потрібно створити напругу. Напруга в СЕ створюється в процесі фотоефекту. Розділення носіїв, що згенерували світлом, приводить до руху електронів в n-область і дірок в p-область.

Проте, якщо для носіїв, що згенерували, створити перешкоду, тоді розділення носіїв приводитиме до збільшення кількості електронів в n-області і дірок в p-області. Це розділення зарядів створює електричне поле в переході, що протилежно направлене вже існуючому в ОПЗ, таким чином зменшуючи результуюче поле. Оскільки електричне поле є бар'єром для протікання прямого дифузійного струму, його зменшення збільшує дифузійний струм. Встановлюється нова рівновага, при якій в p-n-переході створюється напруга. Струм сонячного елементу дорівнює різниці між світловим струмом і струмом прямого зсуву. Якщо ланцюг розімкнений, дифузійний струм прямого зсуву в p-n-переході збільшується на стільки, що повністю компенсує світловий струм, і сумарний струм дорівнює нулю. Напруга, необхідна для урівноваження цих двох струмів називається напругою холостого ходу.

1.2. Параметри сонячних елементів

Вольт-амперна характеристика СЕ є суперпозицією вольт-амперної характеристики діода в темряві зі світловим струмом. Під дією світла вольт-

амперна характеристика зміщується у четверту чверть, в якій знаходиться корисна потужність (рис. 1.5). Освітлення СЕ збільшує темновий струм і рівняння діода набуває вигляду (1.2):

$$I = I_0\left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right] - I_L, \tag{1.2}$$

де I_L - світловий струм.

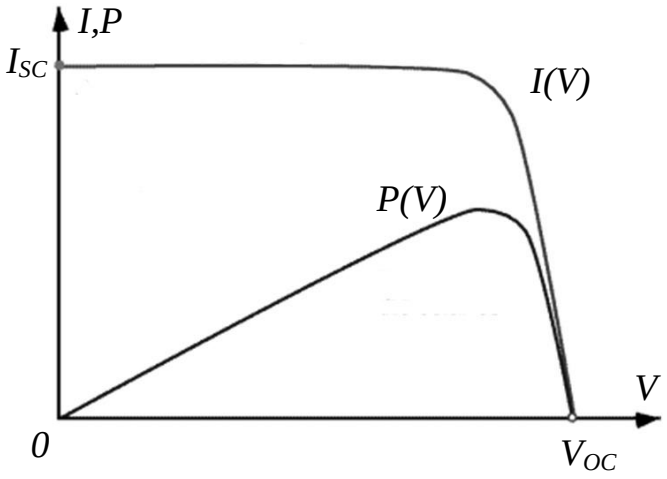


Рисунок 1.5 - Вольт-амперна характеристика

Рівняння вольт-амперної характеристики в першій чверті запишемо як

$$I = I_L - I_0\left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right]. \tag{1.3}$$

Доданком (-1) в цьому рівнянні зазвичай можна нехтувати. Експоненціальна складова зазвичай >>1 для всіх напруг, окрім менших 100 мВ. При низькій напрузі світловий струм I_L переважає над струмом $I_0\left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right]$, тому (-1) можна опустити [4].

Основними параметрами,які використовуються для характеристики СЕ, є струм короткого замикання (I_{SC}), напруга холостого ходу (V_{OC}), коефіцієнт заповнення (ff) і коефіцієнт корисної дії (η). Ці параметри можна розрахувати з вольт-амперної характеристики.

Струм короткого замикання (I_{SC}) – це струм, що протікає через СЕ, коли напруга в ньому дорівнює нулю (тобто коли СЕ замкнутий накоротко) (рис. 1.5).

Струм короткого замикання виникає в результаті генерації і розділення носіїв заряду, що згенерували під дією світла. У ідеальному СЕ за умови помірних резистивних втрат струм короткого замикання дорівнює світловому струму. Тому струм короткого замикання можна вважати максимальним струмом, який здатний створити СЕ.

Струм короткого замикання залежить від ряду параметрів[5]:

1. Площа СЕ. Зазвичай замість струму короткого замикання розглядають щільність струму короткого замикання (J_{SC} в $мА/см^2$). Це дозволяє не враховувати площу СЕ.
2. Число фотонів (тобто потужність падаючого випромінювання). I_{SC} прямо залежить від інтенсивності світла.
3. Спектр падаючого випромінювання. Для більшості вимірів що проводяться з СЕ використовується спектр за умови AM1.5.
4. Оптичні властивості (поглинання і відбиття) СЕ.
5. Ймовірність розділення носіїв в СЕ, яка залежить головним чином від пасивації поверхні і часу життя нерівноважних носіїв заряду в базі.

При порівнянні однотипних СЕ критичним параметром є дифузійна довжина і пасивація поверхні. У СЕ, що ідеально пасивує із рівномірною генерацією, струм короткого замикання можна записати у вигляді:

$$I_{SC} = qG\left(L_n + L_p\right), \tag{1.4}$$

де G – швидкість генерації, L_n і L_p – дифузійна довжина електронів і дірок відповідно.

Хоча це рівняння використовує деякі припущення, що не виконуються в реальних СЕ, воно показує, що струм короткого замикання сильно залежить від швидкості генерації і дифузійної довжини.

Максимальна щільність струму сонячних кремнієвих елементів за умови АМ 1.5 рівна 46 мА/см^2. Щільність струму лабораторних СЕ досягає 42 мА/см^2, комерційних - 28 - 35 мА/см^2 [6].

Світловий струм – це струм, що генерується світлом в середині СЕ. Його значення потрібно враховувати в рівнянні СЕ. Оскільки, зазвичай, I_{SC} рівний I_L (ці струми є взаємозамінними) в рівнянні СЕ I_{SC} записують замість I_L. В разі дуже високої щільності послідовного опору (> 10 Ом·см^2) I_{SC} стає менше I_L і використовувати його в рівнянні СЕ є не правильно. Також передбачається, що I_L залежить лише від падаючого випромінювання і не залежить від напруги на СЕ. Проте насправді це не так і в деяких СЕ I_L залежить від напруги [7].

Напруга холостого ходу (V_{OC}) – це максимальна напруга, яку створює СЕ, що виникає при нульовому струмі. Напруга холостого ходу дорівнює прямому зрушенню, відповідній зміні напруги p-n-переходу при появі світлового струму. Напруга холостого ходу на вольт-амперній характеристиці показана на рисунку 1.5.

Напругу холостого ходу V_{OC} можна визначити, поклавши в рівнянні СЕ струм рівний нулю:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right). \quad (1.5)$$

Це рівняння показує, що V_{OC} залежить від струму насичення СЕ і світлового струму. Зазвичай I_{SC} змінюється трохи, тому основний вплив на V_{OC} надає струм насичення, який може змінюватись на порядок. Оскільки струм насичення I_0 залежить від рекомбінації в СЕ, напругу холостого ходу характеризує рекомбінацію в пристрої. Напруга холостого ходу монокристалічних СЕ високої якості досягає 730 мВ за умови АМ1.5, 1 Sun. У комерційних пристроях вона зазвичай знаходиться на рівні близько 600 мВ [8].

V_{OC} також можна визначити з концентрації носіїв:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} ln\left(\frac{(N_A + \Delta n)\Delta n}{n_i^2}\right), \quad (1.6)$$

де kT/q – теплова напруга, N_A – концентрація легуючої домішки, Δn – концентрація надлишкових носіїв, n_i – власна концентрація.

Коли V_{OC} визначають через концентрацію носіїв, його також називають значущою напругою.

Струм короткого замикання і напруга холостого ходу – це максимальний струм і напруга, які можна отримати від СЕ. Проте, потужність СЕ в обох цих точок дорівнює нулю. Коефіцієнт заповнення (*ff*) – це параметр, який у поєднанні з V_{OC} і I_{SC} визначає максимальну потужність СЕ. *ff* визначається, як відношення максимальної потужності СЕ до добутку V_{OC} і I_{SC}. Графічно *ff* є мірою квадратичності СЕ і дорівнює максимальній площі прямокутника, який можна вписати у вольт-амперну криву (рис. 1.6).

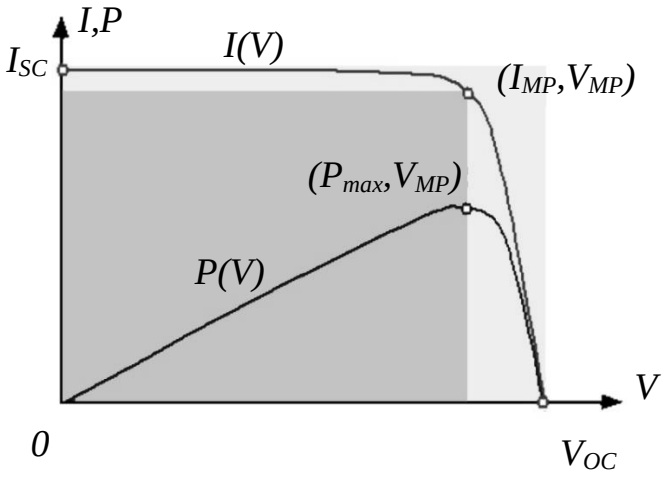


Рисунок 1.6 - Залежність вихідного струму і потужності СЕ від напруги

Оскільки *ff* є мірою квадратичності ВАХ, СЕ з більшою напругою матиме більше значення *ff*. Це витікає з того, що закруглена частина кривої займає менше місця. Максимальний теоретично можливий *ff* можна визначити диференціюючи потужність по напрузі і прирівнюючи похідну до нуля:

$$\frac{d(IV)}{dV} = 0 \,, \tag{1.7}$$

що дає:

$$V_{MP} = V_{OC} - \frac{nkT}{q} ln\left(\frac{V_{MP}}{nkT/q} + 1\right). \tag{1.8}$$

Проте цей метод не дає остаточного рівняння. Рівняння вище зв'язує V_{OC} і V_{MP}. Аби знайти *ff* і I_{MP} потрібно записати додаткові рівняння. Часто використовують емпіричне рівняння для *ff*:

$$ff = \frac{v_{OC} - \ln(v_{OC} + 0.72)}{v_{OC} + 1} \tag{1.9}$$

де $v_{OC} = \frac{q}{nkT} V_{OC}$. (1.10)

Це рівняння показує, що чим більше напруга, тим більше теоретичний *ff*. Для СЕ, виконаних за схожою технологією, значення V_{OC} зазвичай відрізняються не дуже сильно. Наприклад, під дією 1 Sun різниця між лабораторними і комерційними СЕ складає близько 120 мВ, що дає максимальний *ff* 0.85 і 0.83 відповідно. *ff* може істотно розрізнятися для СЕ з різних матеріалів. Наприклад, *ff* сонячних елементів на основі *GaAs* може досягати 0.89 [9].

Також рівняння, записане вище, показує важливість чинника ідеальності СЕ (*n*-фактор). Величина чинника ідеальності характеризує якість p-n-переходу і говорить про вигляд рекомбінації в СЕ. За наявності звичайних механізмів рекомбінації *n*-фактор дорівнює 1. Проте, в інших випадках n може набувати значення 2 і більше. Високе значення *n* зменшує не лише *ff*, але, оскільки воно показує наявність швидкої рекомбінації, дає зменшення напруги

холостого ходу.

На практиці *ff* завжди нижче за ідеальне значення внаслідок присутності паразитних опорів. Тому *ff* найчастіше визначають з вольт-амперної характеристики як відношення максимальної потужності до добутку I_{SC} і V_{OC}:

$$ff = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \tag{1.11}$$

ККД є найпоширенішим параметром, по якому можна порівняти продуктивність двох СЕ. ККД визначається як відношення потужності, що виробляє СЕ, до потужності падаючого сонячного випромінювання. Окрім цього ККД також залежить від спектру і інтенсивності падаючого сонячного випромінювання і температури СЕ. Наземні СЕ розглядаються при AM1.5 і температурі 250^0C. СЕ, які призначені для використання в космосі, розглядаються при AM0 [10].

ККД СЕ визначається, як частина падаючої енергії, перетвореної в електрику:

$$P_{max} = V_{OC} I_{SC} ff \ , \tag{1.12}$$

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{SC} ff}{P_{in}} \ , \tag{1.13}$$

де V_{OC} – напруга холостого ходу, I_{SC} – струм короткого замикання, *ff* – коефіцієнт заповнення η – ККД.

1.3. Конструкція кремнієвих елементів. Фізичні й технологічні фактори що приводять до зниження ККД

При конструюванні СЕ інженери намагаються так використати всі його властивості, аби отримати максимальний ККД. В той же час різні конструкції

вимагають акцентування уваги на різних параметрах СЕ. Наприклад, для комерційних СЕ найважливішим параметром є вартість виробництва, тоді як для лабораторних СЕ первинним є ККД.

Теоретична межа фотоелектричного перетворення перевищує 90%. Проте, при здобутті цієї цифри користувалися рядом умов, які практично неможливо виконати в реальному пристрої навіть при сучасному рівні технологій і розумінні фізики СЕ. Для кремнієвих СЕ на основі мультикристалічного кремнію реальний ККД при 1Sun складає порядку 12-15%. Сьогодні максимальний ККД СЕ за умови AM1.5 складає 17%. ККД реальних СЕ не дотягує до максимального теоретично можливого в основному по двум причинам.

Перша полягає в тому, що при моделюванні передбачається, що енергія кожного фотона використовується оптимально: матеріал має ширину забороненої зони рівну енергії фотона і всі фотони поглинаються. Теоретично це досягається за допомогою нескінченної послідовності СЕ з різною шириною забороненої зони, кожен з яких поглинає відповідні йому фотони. Друга полягає в тому, що високий ККД передбачає концентрацію випромінювання. Якщо нехтувати зміною температури і провідності, то збільшення концентрації пропорційно збільшує струм короткого замикання. Оскільки напруга холостого ходу логарифмічно залежить від струму короткого замикання, вона теж збільшується із зростанням концентрації світла. Більш того, максимально можливий коефіцієнт квадратичності теж збільшується, оскільки він залежить від V_{OC}. Все це дозволяє досягти високого ККД.

Для однопереходних СЕ головні шляхи збільшення ефективності це:

1. Збільшення кількості зібраного світла, яке породжує носії струму.
2. Збільшення розділення носіїв, що згенерували світлом, p-n-переходом.
3. Зменшення втрат на опір.

Наявність оптичних втрат приводить головним чином до зменшення струму короткого замикання. Оптичні втрати – це світло, що відбивається від

фронтальної поверхні або не поглинається СЕ, і як наслідок не бере участь в створенні електронно-діркових пар. Для більшості звичайних СЕ енергії фотонів з видимого діапазону досить для народження електронно-діркової пари, тому видиме світло поглинається повністю (рис. 1.7).

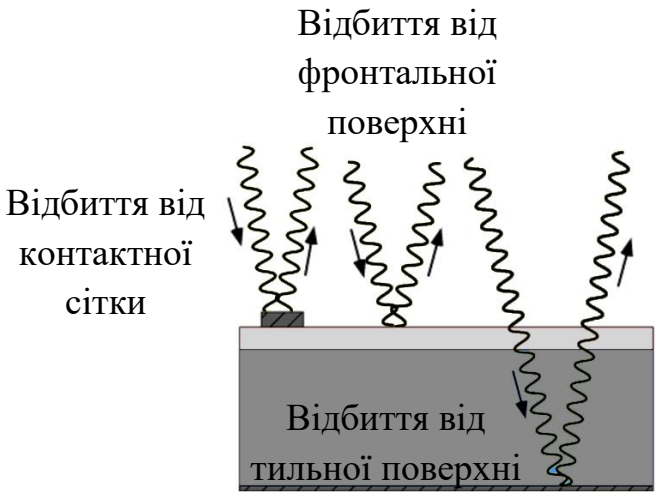


Рисунок 1.7 - Джерела оптичних втрат в СЕ

Існує декілька засобів зменшення оптичних втрат:

1.Зменшення площі лицьових контактів (хоча це може привести до збільшення послідовного опору).

2.Нанесення антивідбиваючих шарів на лицьову поверхню.

3.Текстурування поверхні.

4.Для того щоб збільшити поглинання можна збільшити товщину СЕ (хоча зазвичай світло, що поглинулося на відстані більш за одну дифузійну довжину не внесе вклад до струму, оскільки носії рекомбінують до того, як будуть розділені).

5. Збільшення оптичного шляху завдяки комбінуванню текстурованого шару зі світловими пастками.

Антивідбиваючі шари на СЕ схожі на ті, що використовують в інших оптичних пристроях (наприклад, лінзи фотокамер). Вони є тонким шаром діелектричного матеріалу спеціально підібраної товщини. Товщина підбирається так, щоб хвиля, що відбилася від поверхні антивідбиваючого

шару була в протифазі з хвилею, що відбилася від поверхні напівпровідника. В результаті інтерференції цих двох хвиль інтенсивність відбитої хвилі стає рівною нулю (рис. 1.8).

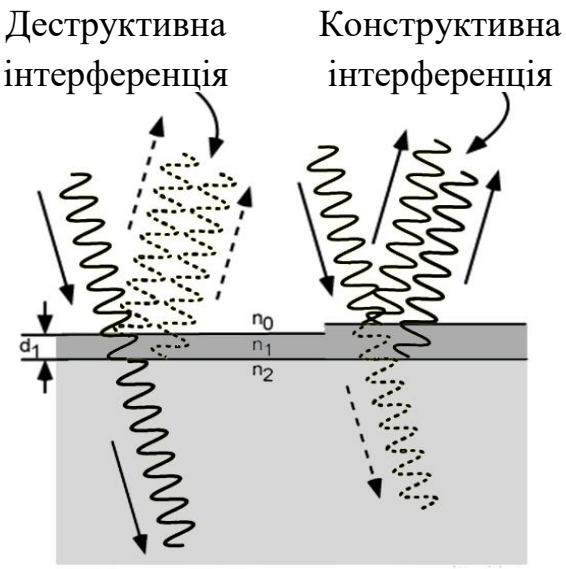


Рисунок 1.8 - Використання антивідбиваючих шарів товщиною рівною чверті довжини хвилі для зменшення відбиття від поверхні

Товщина антивідбиваючого шару обирається так, щоб вона складала чверть довжини хвилі падаючого випромінювання. Для матеріалу з коефіцієнтом заломлення n_1 і з довжиною хвилі падаючого випромінювання λ_0 товщина d_1, що приводить до мінімального відбиття дорівнює:

$$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1}, \tag{1.14}$$

де $n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$.

Можна зменшити відбиття і для більшої кількості довжин хвиль, наносячи декілька анти відбиваючих шарів. Проте, для більшості комерційних СЕ це дуже дорога операція. Рівняння, що описують декілька анти відбиваючих покриттів, складніше ніж для одного.

Найчастіше товщину анти відбиваючого шару вимірюють за допомогою

еліпсометрії, яка вимірює відбиття поляризованого світла.

Текстурування поверхні в комбінації з антивідбиваючим шаром, або без нього використовується для зменшення відбиття. Будь-яка нерівність поверхні збільшуватиме ймовірність відбитого світла потрапити на матеріал, а не відбитися в довколишнє середовище.

Текстурування поверхні можна виконати різними способами. Наприклад, поверхню монокристала травлять уздовж напряму кристалічних площин. Якщо поверхню кристалічного кремнію вирівняти відносно розташування атомів, то вона складатиметься з пірамід. Вони показані на малюнку нижче. На рисунку 1.9 показана фотографія текстурованої поверхні кремнію, зроблена за допомогою електронного мікроскопа. Такий вигляд текстурування, коли піраміди розташовані хаотично, зазвичай використовується на виробництві [10].

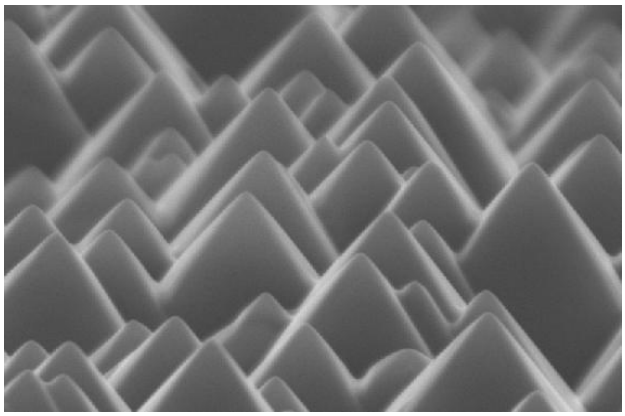


Рисунок 1.9 - Фотографія текстурованої поверхні кремнію, зроблена методом скануючої електронної мікроскопії

Оптимальна товщина пристрою визначається не лише необхідністю поглинути все світло. Наприклад, якщо світло поглинається на відстані від p-n-переходу, що перевищує дифузійну довжину, то носії, що згенерували, рекомбінують до того, як будуть розділені. Крім того, тонший СЕ може мати вищу напругу. Отже, оптимальний СЕ матиме світлові пастки, в яких довжина оптичного шляху у декілька разів перевищує товщину пристрою. Тут довжина оптичного шляху – це відстань,яку проходить фотон, через СЕ.

Світлові пастки зазвичай реалізують змінюючи кут, під яким світло проходить через СЕ, роблячи поверхню, на яку він падає, похилою. Текстурування поверхні не лише зменшує відбиття, як було сказано вище, але і відхиляє світло від прямолінійного напряму, роблячи довжину оптичного шляху більшою, ніж товщина СЕ (рис. 1.10). Кут, під яким світло заломлюється в напівпровіднику визначається законом Снелліуса:

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2, \tag{1.15}$$

де θ_1 і θ_2 - кути падіння світла на поверхню розділу середовищ з коефіцієнтами заломлення n_1 і n_2.

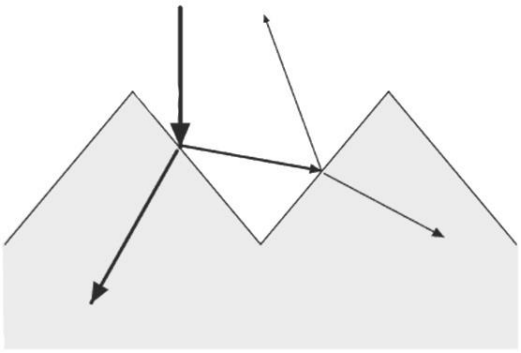


Рисунок 1.10 - Відбиття і заломлення світла в текстурованому СЕ

Задній відбивач Ламбертова – це особливий вигляд заднього відбивача, світло від якого відбивається у випадковому напрямі. Висока відбивна здатність задньої поверхні СЕ зменшує поглинання на задніх контактах елементу, дозволяючи світлу відбиватися назад в елемент і, можливо, поглинутися там. Випадковість напряму відбиття приводить до повного внутрішнього відбиття значної частини фотонів. Світло, що досягло верхньої поверхні під кутом, більшим, ніж кут повного внутрішнього відбиття, відбивається назад до тильної поверхні. Таким чином можна значно збільшити поглинання світла, оскільки довжина оптичного шляху збільшується до $4n^2$, де n – показник заломлення напівпровідника. Задній відбивач Ламбертова

показаний на рисунку 1.11.

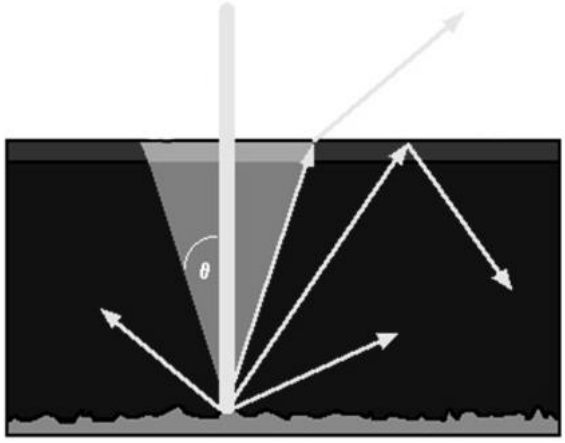


Рисунок 1.11 - Світлова пастка, створена за допомогою випадкового віддзеркалення від задньої поверхні.

Рекомбінація впливає як на розділення носіїв (струм короткого замикання), так і на інжекційний струм (як наслідок на напругу холостого ходу). Зазвичай рекомбінацію розділяють по області СЕ, в якій вона відбувається. Виділяють дві основні області рекомбінації: на поверхні (поверхнева рекомбінація) і в глибині СЕ (об'ємна рекомбінація). Ще однією областю, в якій може відбуватися рекомбінація є область просторового заряду.

Для того, щоб p-n-перехід розділив всі носії, що згенерували світлом, потрібно мінімізувати як поверхневу так і об'ємну рекомбінацію. Для розділення носіїв в кремнієвому СЕ необхідне виконання двох умов:

1. Носії мають згенерувати на відстані від p-n-переходу, що не перевищує їх дифузійну довжину, аби вони змогли дифундувати до переходу до того, як рекомбінують.

2. В разі наявності локальних областей рекомбінації (таких як поверхня, що не пасивує, або кордон монокристала) носій має згенерувати ближче до p-n-переходу, ніж до області рекомбінації. Для областей з менш сильною рекомбінацією (поверхня, що пасивує), навіть якщо носії згенерують ближче до них, ніж до p-n-переходу, вони все одно зможуть бути розділені.

Наслідком наявності локальних областей рекомбінації на фронтальній і

тильній поверхнях кремнієвого СЕ є те, що фотони різних енергій матимуть різну ймовірність розділення. Синє світло має високий коефіцієнт поглинання і поглинається дуже близько від поверхні, тому якщо лицьова поверхня є областю підвищеної рекомбінації ймовірність того, що народжені синім світлом носії дадуть вклад в струм дуже мала. Аналогічна тильна поверхня впливатиме на носії, народжені інфрачервоним світлом, яке генеруються в об'ємі СЕ. Кількісно визначити вплив рекомбінації на світловий струм можна за допомогою розрахунку квантової ефективності.

Напруга холостого ходу – це напруга, при якій струм дифузії при прямому зрушенні дорівнює струму короткого замикання. Дифузійний струм прямого зрушення залежить від величини рекомбінації в p-n-переході: чим вище рекомбінація - тим вище струм. Отже висока рекомбінація збільшує дифузійний струм, який у свою чергу зменшує напругу холостого ходу. Величиною, яка визначає рекомбінацію в матеріалі при прямому зрушенні, є струм насичення діода. Рекомбінація залежить від числа неосновних носіїв заряду на границі переходу, того, як швидко вони віддаляються від переходу і рекомбінують. Отже темновий струм прямого зрушення, а отже і напруга холостого ходу залежать від наступних параметрів:

1. Числа неосновних носіїв на краю переходу. Число неосновних носіїв, інжектованих з другого боку переходу, рівне просто числу рівноважних неосновних носіїв, помноженому на експоненту, яка залежить від напруги і температури. Тому, мінімізація рівноважної концентрації неосновних носіїв зменшує рекомбінацію. Це досягається шляхом збільшення легування.

2. Дифузійної довжини носіїв в матеріалі. Низька дифузійна довжина означає, що неосновні носії швидко зникатимуть з краю переходу в результаті рекомбінації, таким чином дозволяючи більшому числу носіїв пересікти p-n-перехід, збільшуючи струм прямого зсуву. Отже, для зменшення рекомбінації і здобуття високої напруги потрібна висока дифузійна довжина. Дифузійна довжина залежить від типу матеріалу, технологічних процесів, через які він пройшов і рівня легування. Високе легування зменшує дифузійну довжину.

Таким чином доводиться балансувати між бажанням мати велике значення дифузійної довжини (яке впливає як на струм, так і на напругу) і бажанням мати високу напругу.

3. Наявності локальних областей рекомбінації в межах дифузійної довжини. Джерело високої рекомбінації поблизу переходу (звичайно це поверхня або границя розділу) дозволить носіям швидко рекомбінувати, збільшуючи струм рекомбінації. Вплив поверхневої рекомбінації можна зменшити пасивуванням поверхні.

Результат компромісу, про який говорилося вище, показаний на рисунку 1.12.

Поверхнева рекомбінація може сильно впливати і на струм короткого замикання і на напругу холостого ходу. Особливо згубний вплив поверхнева рекомбінація робить на струм короткого замикання, оскільки лицьова поверхня так само є і областю з найбільшою генерацією носіїв в СЕ. Зниження високої поверхневої рекомбінації зазвичай досягається за рахунок зменшення числа обірваних зв'язків на поверхні шляхом її пасивації.

Оскільки пасивуючим шаром для кремнію зазвичай є діелектрик, їм не можна пасивувати області під контактами. Замість цього під лицьовими контактами збільшують концентрацію легуючої домішки, тим самим зменшуючи рекомбінацію. Сильне легування значно знижує дифузійну довжину, але, оскільки ці області не беруть участь в генерації носіїв, воно не впливає на розділення носіїв. Крім того, якщо поверхня з високою рекомбінацією знаходиться близько до переходу, для зменшення рекомбінації потрібно збільшити легування.

Дифузійна довжина

Напруга холостого ходу

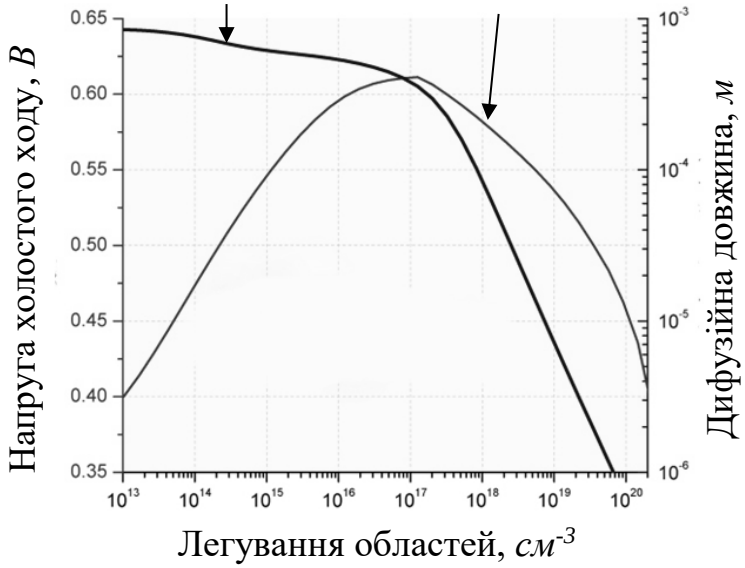


Рисунок 1.12 - Вплив легування (N_D) на дифузійну довжину і напругу холостого ходу за умови хорошої пасивації поверхні

Щось схоже відбувається на задній поверхні для того, щоб мінімізувати вплив швидкості поверхневої рекомбінації на напругу і струм, якщо відстань від задньої поверхні до p-n-переходу менше дифузійної довжини. Поле на задній поверхні утворюється за допомогою її сильного легування. Інтерфейс між областями з високим і низьким рівнями легування поводиться аналогічно p-n-переходу, утворюючи електричне поле, яке не дає неосновним носіям підійти до задньої поверхні. В результаті в нелегованій області підтримується висока концентрація неосновних носіїв, і наявність поля призводить до такого ж ефекту, як пасивація поверхні.

Ще однією важливою умовою досягнення високого ККД СЕ, на додаток до збільшення поглинання і зменшення рекомбінації, є зниження втрат на паразитних опорах. І послідовний і паралельний опори зменшують коефіцієнт квадратичності і ККД СЕ. Шкідливий паралельний опір є швидше дефектом виробництва, ніж недоліком проектування. В той же час послідовний опір, залежний від розташування лицьових контактів і опору емітера, має бути ретельно спроектований для кожного виду СЕ для того, щоб збільшити ККД.

Послідовний опір СЕ складається з декількох компонент, які показані на

рисунку 1.13. Основний вклад в опір вносять опір емітера і лицьових контактів (що складається з опорів шини і пальців).

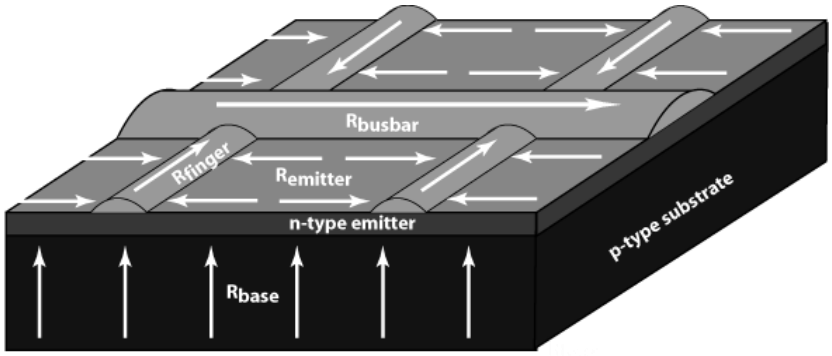


Рисунок 1.13 - Складові опору і напрями струмів в СЕ

Лицьові контакти потрібні для того, щоб збирати струм, СЕ, що згенерував. Шина безпосередньо сполучена із зовнішніми виводами, тоді як пальці є тонкими металізованими областями, необхідними для підведення струму до шини. При створенні лицьових контактів існує компроміс між втратами на опір внаслідок більшої відстані між пальцями і збільшенням відбиття від металу.

Струм, що згенерував, зазвичай тече перпендикулярно поверхні СЕ через його об'єм, далі через верхній легований шар і врешті-решт збирається контактами на лицьовій поверхні.

Передбачається, що опір і струм в базі постійні. Об'ємний опір (R_b), визначається, як

$$R_b = \frac{\rho l}{A} = \frac{\rho_b W}{A}, \tag{1.16}$$

де l – товщина бази, ρ_b – питомий опір матеріалу бази (величина, зворотна провідності) 0,5 - 5.0 Ом·см для звичайного кремнієвого СЕ, A – площа СЕ, W – ширина області бази СЕ [10].

Зазвичай питомий опір, а також товщина емітера не відомі. Тому опір

верхнього шару неможливо визначити. Проте, для верхнього шару можна виміряти величину, залежну від питомого опору і товщини, яка називається поверхневим опором. Для однорідно легованого шару поверхневий опір записується, як

$$\rho_b = \frac{\rho}{t}, \tag{1.17}$$

де ρ – питомий опір шару, t – товщина шару.

Для неоднорідного легованого n-шару поверхневий опір також неоднорідний і записується, як:

$$\rho_b = \frac{\rho}{\int_0^t \frac{1}{\rho(x)} dx}. \tag{1.18}$$

Втрату потужності внаслідок опору емітера можна виразити, як функцію відстані між поверхневими пальцьовими контактами. Важливо розуміти, що відстань, яку проходить струм по емітеру не однакова. Струм може прийти з бази ближче або далі від пальцьового контакту. Отже різні струми проходять різну відстань по емітеру.

У місці з'єднання напівпровідника і металевого контакту виникає контактний опір. Аби зменшити контактні втрати потрібно по можливості сильно легувати n-шар. Проте високий рівень легування створює інші проблеми. При дифузії великої кількості фосфору в кремній, невелика його частина залишається на поверхні СЕ, утворюючи “мертвий шар”, в якому ймовірність розділення носіїв дуже низька. Через “мертвий шар” багато комерційних СЕ мають низьку чутливість в синій області спектру. Тому сильно має бути легований лише шар безпосередньо під металевим контактом. Рівень легування емітера є компромісом між досягненням низького струму насичення в емітері і великої дифузійної довжини.

У комерційних СЕ, виконаних за технологією трафаретного друку, контактний опір різний для різних областей СЕ. Фізика впалення срібної пасти

досить складна. Невеликі варіації топології поверхні, локальні перегріви, що виникають в ході цього процесу, приводять до різних властивостей контактів між сріблом і кремнієм.

Аби створити високу провідність, поверхня СЕ має сітку контактів, розташованих особливим чином. Клиновидні контакти теоретично мають нижчий опір, проте зазвичай їх роблять прямокутними через технологічні обмеження.

2. РЕКОМБІНАЦІЙНІ ВТРАТИ В СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВІ МУЛЬТИКРЕМНІЮ

2.1. Переборні й не переборні втрати. Аналіз переборних втрат

При спробі підвищити ефективність (ККД) сонячних елементів, корисно проаналізувати фізичні причини втрат. Для одноперехідного кремнієвого сонячного елементу існують декілька фундаментальних механізмів втрат, які принципово не можуть бути усунені. Більшість цих власних (внутрішніх) втрат пов’язані з енергією фотонів, яка не відповідає ширині забороненої зони кремнію. Інший вид втрат пов'язаний з міжзонною випромінювальною і Оже-рекомбінацією. Разом ці власні процеси втрат знижують максимально досяжну межу ефективності (ККД) кремнієвого сонячного фотоелемента, що працює без штучної концентрації світлової енергії, приблизно до 29,8% [11]. Серійні mc-Si сонячні елементи не наблизилася навіть близько до цієї верхньої фундаментальної межі. Вони зазвичай мають ККД близько 13-14%.

Можна вважати, що принципово цих втрат можна уникнути або їх мінімізувати.

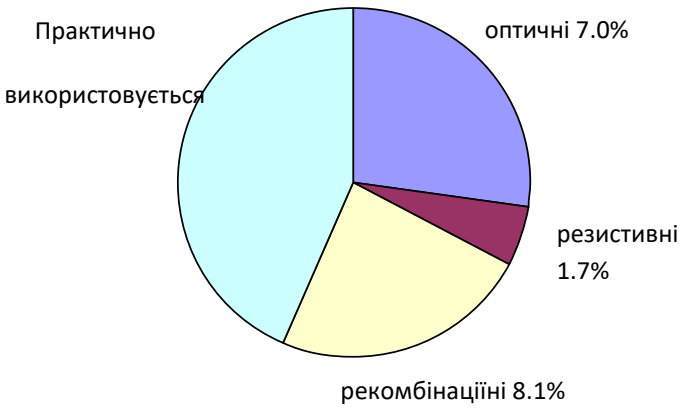


Рисунок 2.1 - Класифікація механізмів втрат у типовому комерційному сонячному елементі виготовленого з литого mc-Si

Рисунок 2.1 показує джерела цих втрат, які можна розділити на три основні групи - оптичні, резистивні і рекомбінаційні. Відсотки - це приблизні значення цих втрат типових для стандартної mc-Si комірки, яка виробляється на комерційній основі з використанням технології трафаретного друку контактів на однорідному сильно легованому емітері з покриттям, що відбиває (antireflection coating - ARC) і електричним полем на тильній поверхні (BSF), що забезпечується алюмінієвим покриттям.

Оптичні втрати містять в собі віддзеркалення від фронтальної (передньої) поверхні (від металевих «пальців» (електродів) і ARC), поглинання покриттям, що відбиває та задньою поверхнею, і відсутність поглинання довгохвильового світла передньою поверхнею. Резистивна складова включає втрати в об'ємі, емітері, контактах і металевих електродах. Нарешті, рекомбінаційні втрати мають декілька складових, головними з яких є рекомбінація в об'ємі, емітері на передній і задній поверхнях.

2.2. Рекомбінація, її види, способи зменшення швидкості рекомбінації

Кругова діаграма ясно показує те, що рекомбінаційні втрати в цілому грають важливу роль у відносно низькоефективних комерційних mc-Si комірках. Рекомбінація в об'ємі комірок часто складає значну частину цих глобальних рекомбінаційних втратах (швидкість поверхневої рекомбінації можна ефективно зменшити застосувавши різні способи пасивації поверхні). Механізми процесів рекомбінації в напівпровідниках можуть бути класифіковані по різним ознакам. Найбільш вдалою і повною класифікацією, на наш погляд, є наступна:



Рисунок 2.2 - Класифікація видів рекомбінації

Аналіз численних експериментальних даних і теоретичні оцінки показують, що міжзонна випромінювальна, безвипромінювальна і оже-рекомбінація не входять до числа найбільш вірогідних механізмів рекомбінації в кремнії. Ці механізми рекомбінації характерні для прямозонних напівпровідників з малою шириною забороненої зони (<0,5 еВ). Крім того, оже-рекомбінація є процесом, в якому електрон і дірка рекомбінують під час переходу зона-зона, а енергія, що виділяється в результаті, передається іншому електрону або дірці. Вірогідність такого трьохчасткового процесу значно нижча, ніж двочасткового. Для кремнію, широкозонного (1,1 еВ) напівпровідника з непрямою забороненою зоною, вірогіднішою є рекомбінація через локальні рівні або рекомбінаційні пастки (рис. 2.3).

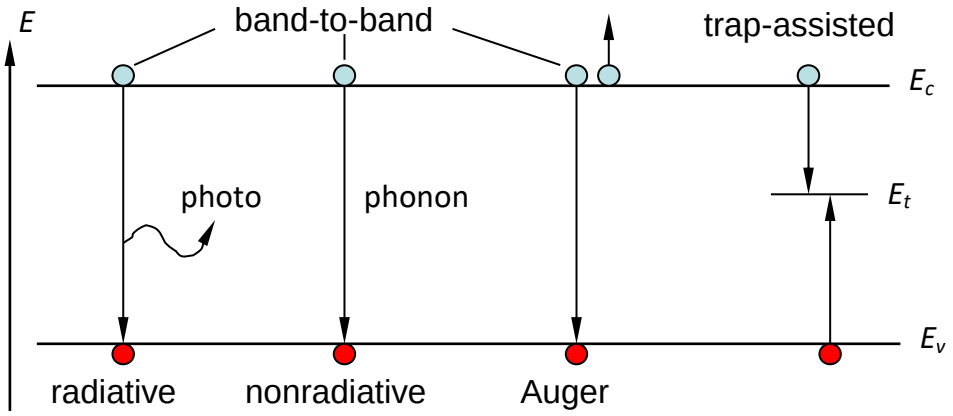


Рисунок 2.3 - Механізми рекомбінації носіїв заряду

Рекомбінація через рекомбінаційні пастки відбувається коли електрон із зони провідності (вільний) потрапляє на "пастку" - рівень енергії в забороненій зоні, поява якого викликана присутністю домішкових атомів (як правило, атомів перехідних і важких металів) або структурних дефектів. Як тільки пастка заповнюється, вона більше не може захопити ще один електрон. Електрон, який займає пастку, на другому етапі, потрапляє на вільний стан у валентній зоні, завершивши тим самим процес рекомбінації. Можна уявити собі цей процес як двоступінчатий перехід електрона із зони провідності у валентну зону або "анігіляцію" електрона і дірки, які зустрічаються один з одним на пастці. Цей процес добре описується моделлю Холла-Шоклі-Ріда (ХШР).

Металеві домішки, особливо перехідні і важкі метали, є характерними для кристалічного кремнію "фотогальванічної якості". Ці домішки можуть бути безпосередньо введені в об'єм кремнієвих пластин з розплаву при вирощувані кристалів, підготовці пластин і термічних процесах відпалу. Вони призводять до появи глибоких рівнів в забороненій зоні кремнію і, як відомо, сильно впливають на дифузійну довжину неосновних носіїв заряду, час життя нерівноважних носіїв і ККД сонячних елементів.

Згідно моделі Холла-Шоклі-Ріда (ХШР) час життя нерівноважних носіїв виражається як:

$$\tau = \tau_{p_0} \frac{n_0 + n_1 + \Delta n}{n_0 + p_0 + \Delta n} + \tau_{n_0} \frac{p_0 + p_1 + \Delta p}{p_0 + n_0 + \Delta p}, \tag{2.1}$$

де n_0 и p_0 рівноважні концентрації електронів і дірок; Δn, Δp надлишкові концентрації електронів і дірок (вважаються рівними для електронів і дірок). Параметри τ_{no}, τ_{po} пов'язані з перерізом захвату електронів і дірок s_n. і s_p рекомбінаційного центру, їх концентрацією N_t і тепловими швидкостями носіїв заряду v_{th}:

$$\tau_{no} = \frac{1}{s_n v_{thn} N_t} \text{ і } \tau_{po} = \frac{1}{s_p v_{thp} N_t}. \tag{2.2}$$

Величини n_1 і p_1 - рівноважні концентрації носіїв заряду за умови співпадання рівня Фермі і рекомбінаційного рівня:

$$n_1 = N_c e^{-\frac{E_c - E_t}{kT}} \text{ і } p_1 = N_v e^{\frac{E_v - E_t}{kT}}, \tag{2.3}$$

тобто n_1 і p_1 визначають положення рекомбінаційного рівня в забороненій зоні. При $\Delta n << n_0 + p_0$ (низький рівень збудження):

$$\tau = \tau_{p_0} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \tau_{n_0} \frac{p_0 + p_1}{p_0 + n_0}. \tag{2.4}$$

При $\Delta n >> n_0$; $\Delta p >> p_0$; $\Delta n >> n_1$, $\Delta p >> p_1$ (високий рівень збудження):

$$\tau_\infty = \tau_{po} + \tau_{no} = \frac{\gamma_n + \gamma_p}{\gamma_n \gamma_p N_t} = \frac{1}{N_t} \cdot \frac{\gamma_n + \gamma_p}{\gamma_n \gamma_p}. \tag{2.5}$$

Таким чином, рекомбінаційна активність даної домішки визначається трьома параметрами: положенням енергетичного рівня і перерізами захвату для електронів і дірок. Значення цих параметрів для деяких металів [12] представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Рекомбінаційні параметри металевих домішок у стані точкових дефектів у кристалічному кремнії при кімнатній температурі [12]

Impurity	RT lattice site	Type	Energy, (eV)	S_n, (cm^2)	S_p, (cm^2)	$k=S_n/S_p$
Ti	Interstitial	Donor	E_C–0.27	$3{,}1\cdot10^{-14}$	$1{,}4\cdot10^{-15}$	22
	Interstitial	D. donor	E_V+0.26	$1{,}3\cdot10^{-14}$	$2{,}8\cdot10^{-17}$	460
V	Interstitial	D. donor	E_V+0.36	$5{,}0\cdot10^{-14}$	$3{,}0\cdot10^{-18}$	17000
Cr	Interstitial	Donor	E_C–0.22	$2{,}3\cdot10^{-13}$	$1{,}1\cdot10^{-13}$	2
Mo	Interstitial	Donor	E_V+0.28	$1{,}6\cdot10^{-14}$	$6{,}0\cdot10^{-16}$	30
Fe	Interstitial	Donor	E_V+0.38	$5{,}0\cdot10^{-14}$	$7{,}0\cdot10^{-17}$	700
Au	Substitutional	Acceptor	E_C–0.55	$1{,}4\cdot10^{-16}$	$7{,}6\cdot10^{-15}$	0.02
Zn	Substitutional	Acceptor	E_V+0.33	$1{,}5\cdot10^{-15}$	$4{,}4\cdot10^{-15}$	0.34
	Substitutional	D. accep.	E_C–0.47	$1{,}3\cdot10^{-19}$	$6{,}6\cdot10^{-15}$	0.00002

Введемо новий параметр, так звану *питому рекомбінаційну активність* даного центру рекомбінації (пастки), рівну добутку N_t і часу життя для певних температур і рівня легування. Наприклад, в сильно легованому напівпровіднику р-типу вона буде рівна

$$\tau_{no} N_t = \frac{1}{s_n v_{thn}}, \tag{2.6}$$

у сильно легованому напівпровіднику n-типу

$$\tau_{po} N_t = \frac{1}{s_p v_{thp}}. \qquad (2.7)$$

Таблиця 2.2 - Питома рекомбінаційна активність" деяких металевих домішок у стані точкових дефектів в Si

Impurity	Type	$\tau \times N_t$ (p-type), s/cm^3	$\tau \times N_t$ (n-type), s/cm^3	High injection, s/cm^3
Ti	Donor	$3{,}1 \cdot 10^6$	$5{,}0 \cdot 10^7$	$5{,}3 \cdot 10^7$
	D. donor	$4{,}4 \cdot 10^6$	$2{,}5 \cdot 10^9$	$2{,}5 \cdot 10^9$
V	D. donor	$1{,}9 \cdot 10^6$	$2{,}3 \cdot 10^{10}$	$2{,}3 \cdot 10^{10}$
Cr	Donor	$4{,}1 \cdot 10^5$	$6{,}3 \cdot 10^5$	$1{,}0 \cdot 10^6$
Mo	Donor	$5{,}9 \cdot 10^6$	$1{,}2 \cdot 10^8$	$1{,}3 \cdot 10^8$
Fe	Donor	$1{,}9 \cdot 10^6$	$9{,}9 \cdot 10^8$	$9{,}9 \cdot 10^8$
Au	Acceptor	$6{,}8 \cdot 10^8$	$9{,}1 \cdot 10^6$	$6{,}9 \cdot 10^8$
Zn	Acceptor	$6{,}4 \cdot 10^7$	$1{,}6 \cdot 10^7$	$8{,}0 \cdot 10^7$
	D. accep.	$7{,}4 \cdot 10^{11}$	$1{,}1 \cdot 10^7$	$7{,}4 \cdot 10^{11}$

Розрахункові значення цього параметра для рівня легування $1{,}3 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ (типового для питомого опору mc-Si «сонячної якості») і T = 300 K приведені в таблиці 2.2 і ілюструються рис.2.4.

Видно, що рекомбінаційна активність більшості металів вище в кремнії *p*-типу із-за більшого перерізу захвату електронів. *Cr, Fe, V, Ti* є найбільш небажаними домішками металів, розподілених у вигляді точкових дефектів.

Очевидно, що якщо значення часу життя порядку 1мкс концентрація більшості домішок має бути близько 10^{12} $см^{-3}$.

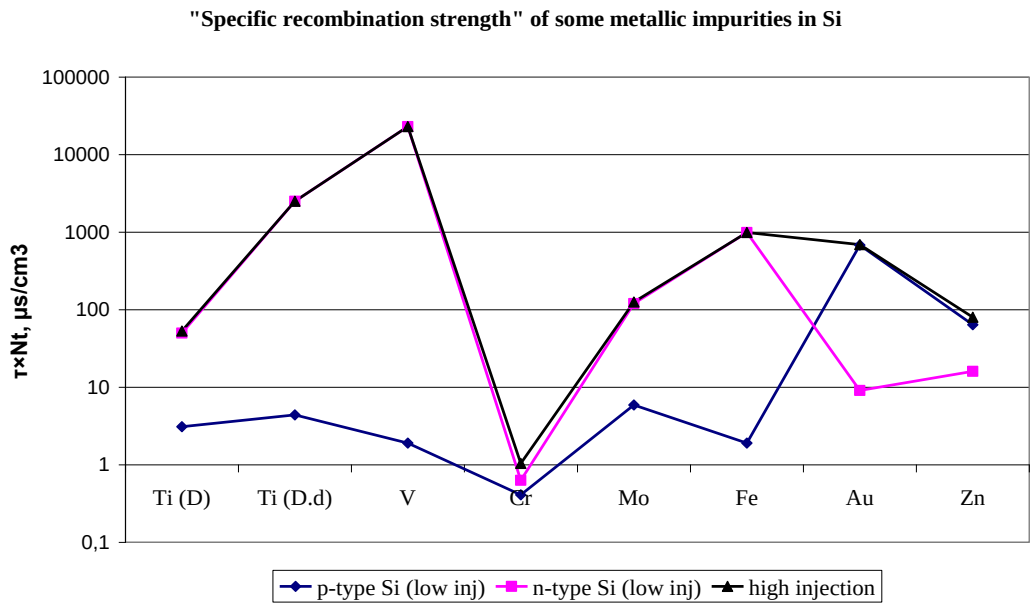


Рисунок 2.4 - Питома рекомбінаційна активність деяких металевих домішок в кремнії (Si)

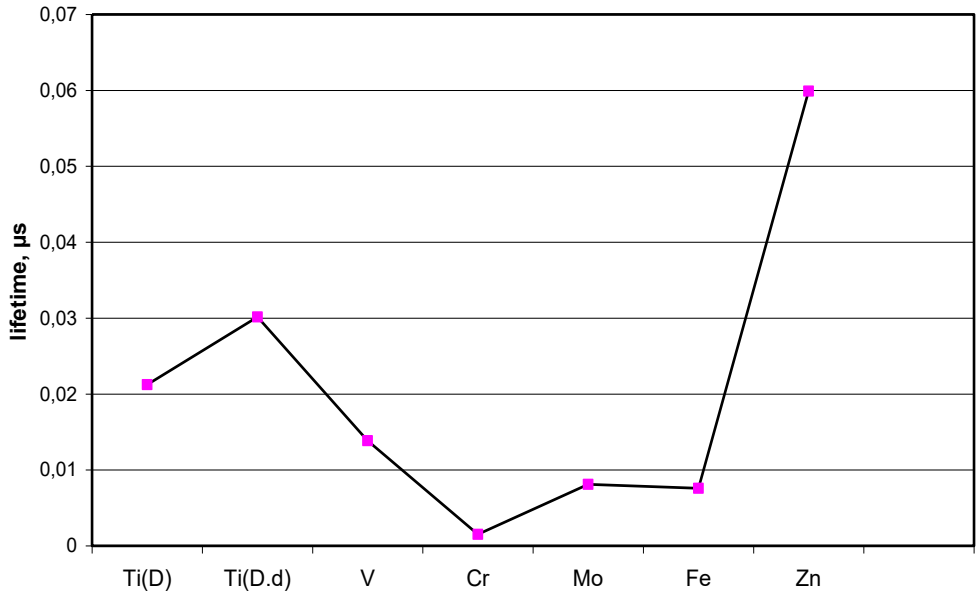


Рисунок 2.5 - Значення часу життя, що відповідають деяким домішкам у стані точкових дефектів

3. МОЖЛИВІ ШЛЯХИ ЗНИЖЕННЯ РЕКОМБІНАЦІЙНИХ ВТРАТ ЕФЕКТИВНОСТІ КРЕМНІЄВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Розрахункові значення часу життя для концентрацій, відповідних до цієї межі (рис. 2.5) значно нижче, ніж виміряні (~ 0,7 - 3,5 мкс). Це може означати, що або концентрації відповідних домішок значно нижче за цю межу (на один-два порядки), або ці домішки не знаходяться в стані рівномірно розподілених точкових дефектів.

У роботі [13] був проведений детальний аналіз часток, що містять метали в матеріалах для сонячних елементів (комірок) з мультикристалічного кремнію від різних постачальників, включаючи злитки, вирощені направленою кристалізацією, листи і стрічки, а також у мультикристалічних матеріалах, отриманих зоною плавки, які забруднені в процесі росту. Прослідкуються деякі загальні фізичні принципи, які, регулюють поведінку металів практично в усіх матеріалах: (а) спостерігаються два типи часток, що містять метал (нанопреципітати силіцидів металів і збагачені металами включення розмірами аж до десятків мікрон, часто окислені) (б) просторові розподіли окремих елементів сильно залежать від їх розчинності і коефіцієнтів дифузії, і (в) існують сильні взаємодії між металами і певними типами структурних дефектів і легуючих домішок, таких як B, P і ін.

Повчально порівняти типові концентрації домішок в металургійному кремнії (MG-Si), в кремнії сонячної якості (SoG-Si) і стандартному mc-Si, що використовується в даний час в сонячних елементах.

Не всі джерела містять дані по всім елементам. Відсутність ліній на діаграмах не завжди означає, що цей елемент не був у наявності в кількості вище межі чутливості, скоріше аналіз на нього не проводився.

Діаграма, яка представлена на рис.3.1 заснована на даних з робіт [14, 15, 16-21].

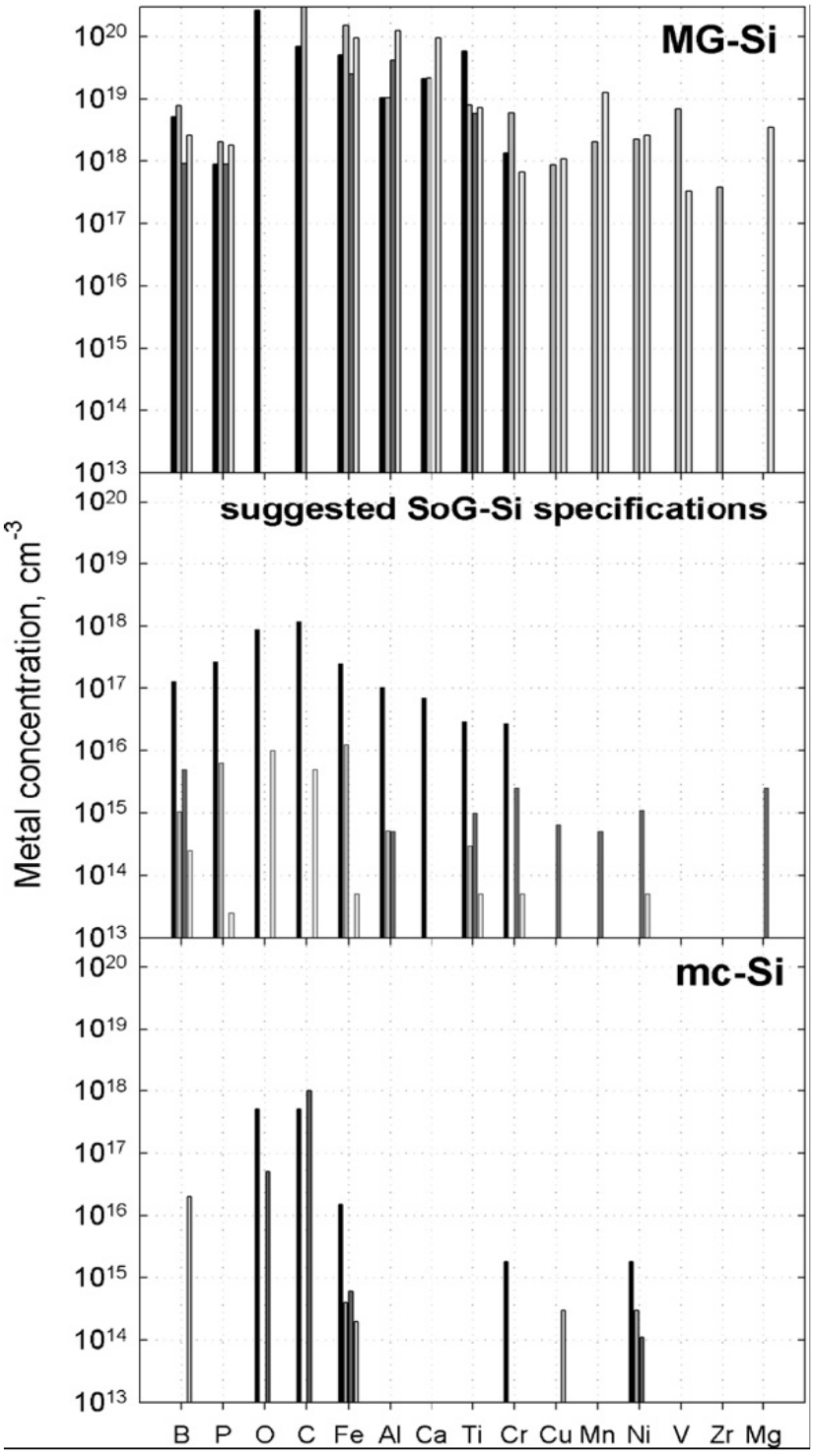


Рисунок 3.1 - Типові концентрації домішок у сонячних елементах, виготовлених з MG-Si (верхній графік), з SoG-Si (середній графік) та mc-Si (верхній графік) [17]

На рисунку 3.1 відсутні детальні підписи, оскільки зв'язок між сукупністю ліній на графіку і джерелами даних не має принципового значення.

Видно, що вміст домішок в MG-Si (верхній графік на рис.3.1) дуже висока і значення з різних джерел рідко відрізняється більш ніж на порядок. Вміст домішок в комерційному mc-Si (нижній графік на рис.3.1) на два-п'ять порядків нижче ніж в MG-Si і деякі елементи, такі як Ti, Mn, V, Zr, Mn, нижче за межу чутливості нейтронно-активаційного аналізу. Відмінності в концентрації металів на один-два порядки відображають відмінності в умовах вирощування і якості використовуваної сировини від різних виробників. Нарешті, найцікавіше на цьому малюнку це концентрації металів в SoG-Si (середній графік на рис.3.1). Ці дані засновані на аналізі матеріалів, які пройшли через один або декілька етапів очищення MG-Si. Відзначимо два факти. По-перше, існує величезний (до трьох порядків величини) розкид вмісту перехідних металів залежно від технології очищення. По-друге, вміст металів в SoG-Si матеріалах значно вище, ніж в mc-Si (нижній графік на рис.3.1). Доступний в даний час SoG-Si містить практично всі перехідні метали в діапазоні концентрацій від $3 \cdot 10^{13}$ до 10^{16} см$^{-3}$. В зв'язку з цим виникає питання, чи достатня чистота сучасного SoG-Si, щоб робити з нього сонячні елементи, які можуть бути конкурентними на ринку з елементами виготовленими з кремнію електронної якості. Питання полягає перш за все в концентрації перехідних металів, оскільки їх видалення як правило, не може бути виконано на тій же стадії очищення що і видалення бору або фосфору.

На рис.3.2 представлені дані для міжвузловинного заліза і пар Fe-B з роботи [22], дані для Cu і Ni з роботи [23]. Заштрихована частина на діаграмі позначає діапазон дифузійних довжин неосновних носіїв заряду типових для mc-Si сонячних елементів. Видно, що порогова концентрація міжвузловинного заліза прийнятна для сонячних батарей складає близько $2 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$. Концентрації Cu і Ni можуть бути прийнятні аж до 10^{14}–10^{16} см$^{-3}$. Важчі метали, такі як Ti або W можуть привести до зниження ККД комірки навіть при таких низьких концентраціях як 10^{11}–10^{12} см$^{-3}$.

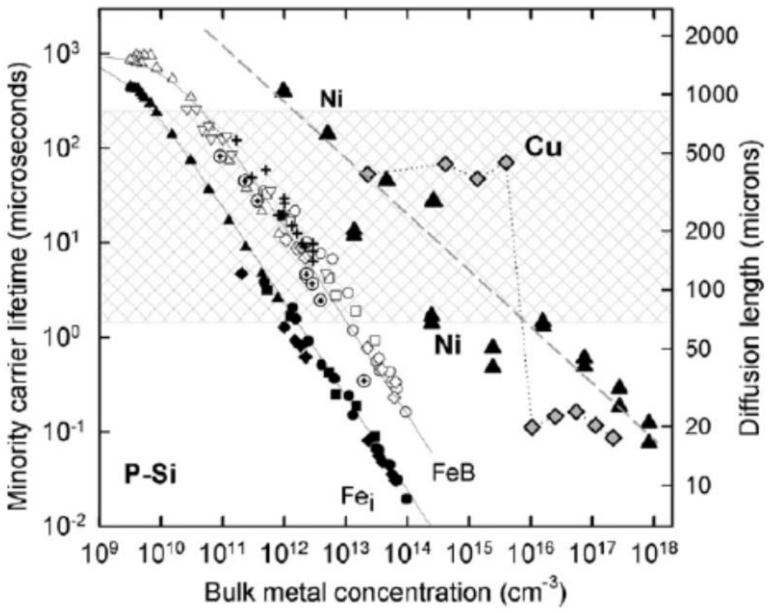


Рисунок 3.2 - Вплив заліза, міді та нікеля на дифузійну довжину неосновних носіїв заряду в монокристалічному кремнії [22]

Чи слід зробити висновок, що порядок концентрацій 10^{12}–10^{13} $см^{-3}$ для перехідних металів це межа для сонячних елементів? Дивно, але дані нейтронно-активаційного аналізу [18,19] для значного числа mc-Si матеріалів, які використовуються для виробництва сонячних елементів в комерційних масштабах показав, що ці матеріали містять $10^{15}см^{-3}$ заліза і 10^{12}–10^{14} $см^{-3}$ інших перехідних металів. Якби всі ці метали були однорідно розчинені в об'ємі в стані домішок впровадження або заміщення, ефективність сонячних елементів була б понижена до недопустимо низького рівня. Численні дані рентгенівської мікроскопії з використанням синхротронного випромінювання [19] показали, що, насправді, більшість перехідних металів присутні у вигляді металевих преципітатів або включень на межах зерен або внутрізеренних дефектах. У цьому стані рекомбінаційна активність на один атом металу зменшується в порівнянні з рівномірно розчиненими металами і вимоги до металевих забруднень сонячних елементів знижуються. Можливо навіть навмисно регулювати розподіл металів в mc-Si для зміни дифузійної довжини неосновних носіїв заряду. Наприклад, швидкий термічний відпал при високих температурах з подальшим швидким охолоджуванням може розчинити

металеві кластери і понизити ефективність сонячного елементу [20]. Навпаки, режими охолоджування, які сприяють формуванню металевих преципітатів може істотно поліпшити дифузійну довжину неосновних носіїв [21]. Цей підхід називається «інженерія дефектів» перехідних металів в кремнії [22].

Ми бачимо, що SoG-Si містить високу концентрацію перехідних металів. Один з можливих підходів до використання цього матеріалу для виробництва сонячних елементів - запровадити додатковий етап очищення для зменшення вмісту металів на два-три порядки. Це приведе до збільшення вартості кремнієвої сировини. Альтернативний підхід - досягти глибшого розуміння взаємодії між металами і структурними дефектами в mc-Si для того, щоб за допомогою «дефект - інженерії» металів перевести їх в рекомбінаційно менш активний стан. Такий підхід може включати спеціально розроблені термообробки, оптимізацію умов вирощування на користь формування переважних типів і щільності границь зерен або дислокацій, використання реакцій між дефектами і металами з утворенням комплексів і змішаних силіцидів [23] і ін.

Підводячи підсумки докладного обговорення можна стверджувати:

- вміст домішок і структурні особливості (розмір зерна) mc-Si може значно відрізнятися при переході від однієї технології очищення до іншої і від одного виробника до іншого (на один-два порядки);

- концентрація багатьох фонових домішок, таких як Ti, Mo, V, Zr, Mn, Zn, Cr може бути нижче межі виявлення багатьох стандартних методів аналізу, хоча вони суттєво впливають на час життя носіїв;

- рекомбінаційна активність металевих домішок сильно залежить від їх хімічного стану і просторового розподілу в mc-Si;

- рекомбінаційна активність однієї і тієї ж домішки в різних зразках Si може значно відрізнятися в залежності від типу провідності (*n*-типу або *p*-типу), хімічного стану домішки, питомого опору, рівня інжекції, температури і т.д. (наприклад, рекомбінаційна активність Ti, Mo, Fe, V значно вище в кремнії *p*-типу, ніж у кремнії *n*-типу).

3.1. Електричні втрати у фотоелементах

Електричні втрати у фотоелементах виникають через кілька причин, які впливають на ефективність перетворення сонячної енергії на електричну. Основні типи електричних втрат у фотоелементах включають:

1. **Втрати через неповне поглинання світла:** Фотоелемент може не поглинати весь спектр світла, що падає на його поверхню. Частина світла може відбиватися або проходити через матеріал без взаємодії з ним. Це може знижувати ефективність фотоелемента.

2. **Втрати через рекомбінування носіїв заряду:** Коли електрони і дірки (відсутність електронів у матеріалі) знову з'єднуються до того, як вони можуть бути відведені до електричних контактів, це призводить до втрат енергії. Такий процес називається рекомбінуванням, і він знижує кількість корисних носіїв заряду.

3. **Втрати через шунтування (коротке замикання):** Якщо в процесі роботи фотоелемента відбувається коротке замикання (шунтуючи елементи), то електричний струм може текти по "короткому шляху", не проходячи через навантаження. Це спричиняє значні втрати.

4. **Втрати через високий опір контактів:** Якщо електричні контакти фотоелемента мають великий опір, це може призвести до втрат енергії, оскільки частина електричного струму витрачається на подолання цього опору.

5. **Температурні втрати:** Під час роботи фотоелементів виникає теплотворення, і з підвищенням температури матеріал може стати менш ефективним, оскільки збільшення температури може підвищити ймовірність рекомбінування носіїв заряду.

6. **Втрати через недосконалість матеріалу:** Матеріали, які використовуються в фотоелементах, не є ідеальними. Недосконалості в

кристалічній решітці або на межі контакту з іншими матеріалами можуть створювати дефекти, які сприяють втратам енергії.

Для зменшення втрат та підвищення ефективності фотоелементів застосовуються різноманітні технології, такі як використання антивідбивних покриттів, поліпшення матеріалів для зменшення рекомбінування, і удосконалення конструкцій для зниження внутрішніх втрат.

3.2. Втрати на поглинання

Втрати на поглинання у фотоелементах (сонячних батареях) — це енергія, яка не поглинається матеріалом фотоелемента або поглинається неефективно. Це можуть бути кілька різних видів втрат, що впливають на ефективність фотоелементів:

1. **Втрати через непоглинене світло**: Коли сонячне світло потрапляє на поверхню фотоелемента, частина світла може не поглинатися, а відбиватися від поверхні. Ці втрати можна зменшити, покращуючи антирефлексні покриття або структуру поверхні (наприклад, використовуючи текстуровані поверхні, що зменшують відбиття).
2. **Втрати через надмірне поглинання**: Існують матеріали, у яких світло поглинається тільки в певних частинах спектра. Частина енергії може бути поглинена на таких довжинах хвиль, які не є корисними для створення електричного струму (наприклад, якщо довжина хвилі є занадто короткою або довгою для енергетичних рівнів матеріалу фотоелемента).
3. **Втрати через слабку інтерфейсну ефективність**: У мульти- або багатошарових фотоелементах різні матеріали можуть неефективно взаємодіяти, що призводить до втрат енергії на межах між шарами, коли електрони не можуть ефективно переміщатися між шарами.
4. **Втрати через рекомбінацію носіїв заряду**: Після того, як світло поглинене фотоелементом і генерація електронно-діркових пар відбулася,

деякі з цих носіїв заряду можуть recomбінацію (відновлення попереднього стану) до того, як вони досягнуть електродів і спричинять електричний струм. Це також є значними втратами енергії.

5. **Втрати через темні струми**: Внутрішні дефекти та домішки у матеріалах можуть призвести до того, що фотонні носії заряду створюються, але не можуть пройти через матеріал, що знижує ефективність фотоелемента.

Зменшення втрат на поглинання є важливим аспектом для покращення ефективності фотоелементів. Для цього використовують різні техніки, такі як багатошарові або гетероструктурні фотоелементи, покращення матеріалів (наприклад, перехід до більш ефективних напівпровідників) та використання спеціальних покриттів або наноструктур.

ВИСНОВКИ

На підставі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

- проведено детальний аналіз процесів рекомбінації в кремнії і оцінено внесок кожного механізму в зниження ефективності сонячних елементів;

- запропоновано оригінальну процедуру оцінки "питомої рекомбінаційної активності" різних домішок (особливо перехідних і важких металів) з метою визначення найбільш небажаних домішок у кремнії;

- проведено аналіз хімічного стану металевих домішок у Si (однорідно розподілені атоми у вигляді точкових дефектів, Me-B і Me-P пари, які істотно визначають рекомбінаційну активність металевих включень;

- вивчено взаємодію металевих домішок з різними типами структурних дефектів у mc-Si, особливо з межами зерен, щоб встановити кореляцію між концентрацією рекомбінаційної домішки, розміром зерна і часом життя;

- запропоновані технологічні прийоми (спеціальні термообробки - режими відпалу, швидкості охолодження, і т.д.) для регулювання розподілом домішок і їх хімічним станом з метою зниження їх рекомбінаційної активності.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Sharafutdinov R. G. Abnormal optical emissions in a condensing monosilane-argon gas jet activated by electron beam plasma / R. G. Sharafutdinov, S. Ya. Khmel Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2003. – V. 23, N 3. – P. 461-468.

2. Tiedje T., Yablonovitch E., Cody G. D. and Brooks B. G. IEEE Transactions on Electron Devices, Ed-31 5, (1984), pp. 711-716.

3. Macdonald D., Geerligs L. J. Appl. Phys. Lett., 85 (18), (2004) pp. 4061-4063.

4. Buonassisi T. Chemical natures and distributions of metal impurities in multicrystalline silicon materials / T. Buonassisi , A. A. Istratov, M. D. Pickett, M. Heuer, J. P. Kalejs, G. Hahn, M. A. Marcus, B. Lai, Z. Cai, S. M. Heald, T. F. Ciszek, R. F. Clark, D. W. Cunningham, A. M. Gabor, R. Jonczyk, S. Narayanan, E. Sauar, E. R. Weber. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol.14, issue 6, 2006, pp. 513-531.

5. Ciszek T.F., T.H.Wang, M.R. Page, R.E. Bauer, M.D. Landry, Conference Record of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2002 (Cat. No.02CH37361), IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2002, p. 206.

6. Yuge N., M. Abe, K. Hanazawa, H. Baba, N. Nakamura, Y. Kato, Y. Sakaguchi, S. Hiwasa, F. Aratani, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 9 (2001) p. 203.

7. Sarti D, R. Einhaus, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 72 (2002) 27.

8. Pizzini S, J. Power Sources 11 (1984) 115.

9. Jain G.C., S.N. Singh, R. Kishore, Sol. Cells (Switzerland) 6 (1982) 357.

10. Mauk M.G, J.A. Rand, R. Jonczyk, R.B. Hall, A.M. Barnett, in: K. Kurokawa, L.L. Kazmerski, B. McNelis, M. Yamaguchi, C. Wronski,W.C. Sinke (Eds.), Proceedings of Third World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (IEEE Cat. No.03CH37497), Part 1, vol. 1, Arisumi Printing Inc., Japan, 2003, pp. 939–942.

11. Macdonald D., A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, L.J. Geerligs, J. Appl. Phys. 97 (2005) 33523.

12. Istratov A.A., T. Buonassisi, R.J. McDonald, A.R. Smith, R. Schindler, J.A. Rand, J.P. Kalejs, E.R. Weber, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6552.

13. Istratov A.A., H. Hieslmair, E.R. Weber, Appl. Phys. A 70 (2000) 489.

14. Sachdeva R, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2937.

15. Macdonald D., A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, 29th Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New Orleans, LA, 2002, p. 285.

16. Buonassisi T, O.F. Vyvenko, A.A. Istratov, E.R.Weber, G. Hahn, D. Sontag, J.P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, J. Isenberg, R. Schindler, J. Appl. Phys. 95 (2004) 1556.

17. Buonassisi T., A.A. Istratov, M. Heuer, M.A. Marcus, R. Jonczyk, J. Isenberg, B. Lai, C. Zhonghou, S. Heald, W. Warta, R. Schindler, G. Willeke, E.R. Weber, J. Appl. Phys. 97 (2005) 74901.

18. Buonassisi T, A.A. Istratov, M.D. Pickett, M. Heuer, J. Kalejs, Z. Cai, B. Lai, M.A. Marcus, T.F. Ciszek, E.R.Weber, Prog. Photovoltaics Res. Appl., in press.

19. Buonassisi T., M.A. Marcus, A.A. Istratov, M. Heuer, T.F. Ciszek, B. Lai, C. Zhonghou, E.R. Weber, J. Appl. Phys. 97 (2005) 63503.

20. Buonassisi T., A.A. Istratov, S. Peters, C. Ballif, J. Isenberg, S. Riepe, W. Warta, R. Schindler, G. Willeke, Z. Cai, B. Lai, E.R. Weber, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 121918.

21. Buonassisi T, A.A. Istratov, M.A. Marcus, B. Lai, Z. Cai, S.M. Heald, E.R. Weber, Nat. Mater. 4 (2005) 676.

22. Istratov A.A, T. Buonassisi, M.D. Pickett, M. Heuer, E.R. Weber. Materials Science and Engineering B 134 (2006) 282–286.

23. Heuer M, T. Buonassisi, M.A. Marcus, A.A. Istratov, M.D. Pickett, E.R. Weber, Phys. Rev. B 73 (2006) 235204.