

Ці розрахунки відкривають перспективи для технології прямого відновлення кремнію у вакуумних печах.

Висновки. Проведені плавки в індукційній печі показали утворення карбїду кремнію при використанні капсульованого піровуглецем кварцового піску, що є однією із проміжних стадій утворення високочистого кремнію. Таким чином, аналіз теоретичних та експериментальних результатів свідчить про можливість одержання кремнію, який можна застосовувати для виробництва фотоелектричних перетворювачів шляхом його відновлення чистим піровуглецем.

1. *Solar photovoltaic electricity empowering the world.* Report EPIA / Greenpeace "Solar Generation", September. – 2007. – 64 p.

2. *Nemtchinova N.V., Krasin B.A., Kloytz V.E.* High puri-

ty metallurgical silicon a base element for solar energy // *Climate and environment: proc. of the conf.* (21-23 April 2006. – Amsterdam Holland) // *European journal of Natural History.* – 2006. – № 3. – P. 95–96.

3. *Geiranger R.* Silicon for the Chemical Industry IV // Norway. – 1998. – 240 p.

4. *Geerligs L.J.* Et al solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology. <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2002>

5. *Patent WO/2007/102745* Method for the manufacture of pure Silicon Metal and amorphous silica by reduction of quartz (SiO₂). Sorvik, Arvid. Publication date: 13.09.2007

6. *Пат. на винахід 98747* Укр., МПК C01B 33/023 (2006/01), Спосіб одержання високочистого кремнію. – Богомолів В.О., Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Сімейко К.В. – Публ. 11.06.2012, Бюл.№11.

7. *Пат. на кор. модель 83147* Укр., МПК C10G 9/32 (2006.01), Реактор для піролізу газоподібних вуглеводнів. – Богомолів В.О., Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Сімейко К.В. – Публ. 27.08.2013, Бюл.№16.

УДК: 548.4, 542.8, 539.8

Л.П.Стебленко, докт.физ.-мат.наук, **А.А.Подольн**, канд.физ.-мат.наук,
О.А.Коротченков, докт.физ.-мат.наук, **Д.В.Калиниченко**, **Ю.Л.Кобзарь**, канд.физ.-мат.наук,
А.Н.Курилюк, канд.физ.-мат.наук (Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, Киев),
Т.Т.Тодосийчук, докт.хим.наук, **Л.Н.Ященко**, канд.хим.наук,
Л.О.Воронцова (Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев)

Влияние полимерных покрытий и магнитной обработки на время жизни носителей в кремнии, используемом в солнечной энергетике

В работе изучалась возможность повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов, изготавливаемых на основе базовых кристаллов solar-Si, при нанесении на их поверхность полимерных (эпоксиретановых) покрытий и при использовании магнитной обработки в слабых магнитных полях. Показано, что сочетание пассивирующих просветляющих полимерных покрытий с влиянием магнитного поля приводит к изменению характера спада фото-ЭДС и к увеличению диффузионной длины носителей и, соответственно, указывает на возможность повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов.

Ключевые слова: кристаллы solar-Si, полимерное покрытие, магнитное поле, фото-ЭДС, время жизни носителей, структурная перестройка.

У роботі вивчалася можливість підвищення коефіцієнта корисної дії сонячних елементів, що виготовляються на основі базових кристалів solar-Si, при нанесенні на їх поверхню полімерних (епоксиуретанових) покриттів і при використанні магнітної обробки в слабких магнітних полях. Показано, що поєднання пасивуючих просвітлюючих полімерних покриттів із впливом магнітного поля приводить до зміни характеру спаду фото-ЕРС та до збільшення дифузійної довжини носіїв і, відповідно, вказує на можливість підвищення коефіцієнта корисної дії сонячних елементів.

Ключові слова: кристали solar-Si, полімерне покриття, магнітне поле, фото-ЕРС, час життя носіїв, структурна перебудова.

© Л.П.Стебленко, А.А.Подольн, О.А.Коротченков,
Д.В.Калиниченко, Ю.Л.Кобзарь, А.Н.Курилюк,
Т.Т.Тодосийчук, Л.Н.Ященко, Л.О.Воронцова, 2014

Введение. Зависимость между параметрами солнечного элемента и временем жизни неосновных носителей в различных типах солнечных элементов (СЭ), в том числе и СЭ, изготовленных на основе базовых кристаллов solar-Si, изучалась многими исследователями. Достаточно полную информацию о результатах указанных исследований можно найти в работах [1, 2]. Способность солнечного элемента генерировать фототок при падающем свете данной длины может быть оценена количественно величиной эффективности собирания. Этот параметр, как известно, представляет собой отношение носителей, которые дают вклад в фототок, к общему числу носителей, генерируемых при поглощении света. Генерируемый в СЭ ток короткого замыкания возрастает примерно пропорционально $\lg(L_n)$, где L_n – диффузионная длина носителей.

Коэффициент полезного действия (КПД) СЭ в значительной степени зависит от диффузионной длины и, соответственно, от времени жизни носителей. Хорошей аппроксимацией относительного изменения КПД, связанного с изменением времени жизни носителей, является соотношение $\Delta\eta/\eta \sim 0,1\ln(\Delta\tau/\tau)$. Для готовых кремниевых СЭ время жизни неосновных носителей исходного материала должно значительно превышать 10 мкс и, по возможности, достигать величины порядка 100 мкс.

Как известно, концентрация рекомбинационных центров, которые определяют время жизни носителей, может изменяться вследствие влияния многих факторов. Перераспределение имеющихся в кристалле Si рекомбинационных центров, влияющих на время жизни носителей, может быть обусловлено не только определенными обработками (химическими, радиационными, магнитными), но и такими процессами как геттерирование и адсорбция примесей поверхностью, а также нанесение различных покрытий на поверхность [3, 4]. При этом время жизни носителей исходного материала может вырасти или снизиться – наблюдаются оба эффекта.

В работе [5] установлено, что предварительная обработка кремниевых фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии в стационарном магнитном поле (СМП) с индукцией

$B = 0,2$ Тл в течение 7 суток существенно влияет на исходные параметры таких приборов, повышая их КПД. Недостатком достигнутых в работе [5] результатов является деградация эффекта повышения КПД при увеличении времени магнитной обработки.

Наличие определенных пробелов, а иногда и противоречий в исследованиях, связанных с изучением влияния внешних факторов на время жизни носителей в СЭ указывает на актуальность проблематики. Повышение КПД СЭ стандартной конструкции требует дальнейшего накопления новой экспериментальной информации по способам (возможностям) оптимизации системы захвата и удержания солнечного света.

Цель настоящей работы состояла в исследовании оптимального сочетания пассивирующего полимерного покрытия и магнитного влияния, при котором деградация электрофизических параметров, определяющих фото-ЭДС в базовых для СЭ кристаллах solar-Si, нивелируется.

Результаты исследований. В нашей предыдущей работе [6] были установлены особенности влияния магнитной обработки (МО) в стационарном магнитном поле на спад фото-ЭДС в кристаллах solar-Si. Эти особенности заключаются в следующем. После завершения МО, которая состояла в выдержке образцов solar-Si в слабом ($B = 0,17$ Тл) стационарном магнитном поле в течение $t_{МО} = 7$ суток, наблюдалось уменьшение долговременной компоненты спада фото-ЭДС (τ_2) по сравнению с параметром τ_2 , измеренном в образцах solar-Si, не подвергавшихся магнитному воздействию. Фиксируемый сразу после завершения магнитной обработки эффект сохранялся неизменным в течение длительного времени наблюдения (230 суток). При исследовании особенностей поведения кратковременной компоненты спада фото-ЭДС (τ_1) в условиях магнитного влияния был установлен своеобразный эффект "последствия". Данный эффект заключался в том, что параметр τ_1 сразу после окончания МО уменьшался в 3 раза, а через определенное время после завершения МО наблюдаемые изменения параметра τ_1 были более существенными. Параметр τ_1 через 30 суток, прошедших после окончания магнитного воздействия, уменьшался при-

мерно в 10 раз. Установленные эффекты деградации, связанные с изменением времени жизни носителей при магнитном воздействии, послужили толчком для поиска и подбора таких факторов, которые улучшают и стабилизируют электрофизические характеристики и при длительном магнитном воздействии, в частности, при достаточно большой его продолжительности.

В качестве пассивирующего покрытия была использована эпоксиуретановая композиция, полученная взаимодействием эпоксиуретанового олигомера (ЭУО) на основе толуилендиизоцианата (2,4-2,6 ТДИ) и полиоксипропиленгликоля (ПОПГ ММ 1052) с дальнейшим добавлением оксидного олигомера ЭД-20, отвержденная изометилтетрагидрофталевым ангидридом при 125°C.

Предполагая использовать эпоксиуретановые композиции для оптических покрытий, целесообразно было определить их оптическую прозрачность. Нами было установлено, что коэффициент светопропускания эпоксиуретановых покрытий без наполнителей составлял 59%, с наполнителем достигал 77%.

В настоящей работе использовались эпоксиуретановые покрытия без наполнителя. В будущем планируется провести исследования с наполненными эпоксиуретанами.

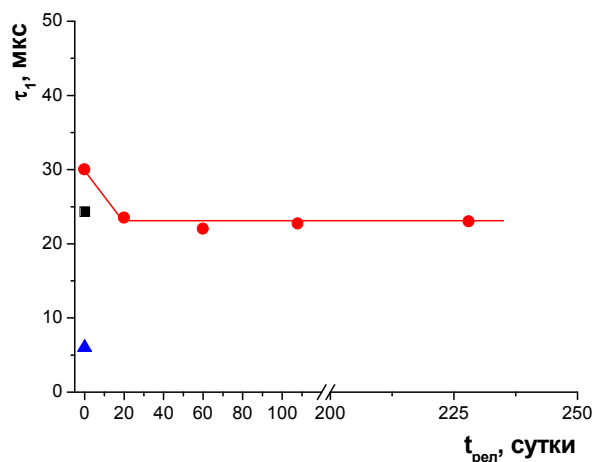
Магнитное влияние на образцы solar-Si с пассивирующим полимерным покрытием осуществлялось путем длительной (200 суток) выдержки образцов в стационарном магнитном поле с индукцией $B = 0,17$ Тл.

В данной работе было обнаружено, что нанесение полимерных (эпоксиуретановых) покрытий на поверхность solar-Si приводит к нескольким положительным с практической точки зрения результатам.

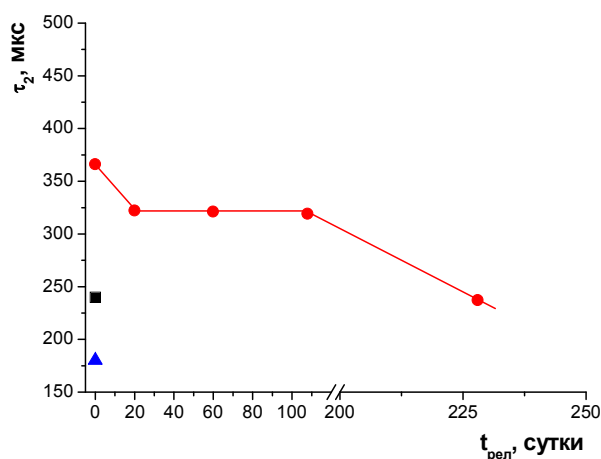
Коротко остановимся на этих результатах.

Как видно из рис. 1, полимерное покрытие толщиной около 20 мкм, нанесенное на поверхность solar-Si, вызывает возрастание как кратковременной, так и долговременной компонент спада фото-ЭДС. Магнитная обработка образцов solar-Si с полимерным покрытием вызывает эффект дополнительного возрастания обеих компонент спада фото-ЭДС. Следует отметить, что эффект увеличения времени жизни носителей, а

следовательно, и диффузионной длины, фиксируемый сразу после окончания магнитного воздействия, постепенно релаксирует. При этом кратковременная и долговременная компоненты



(а)



(б)

Рис. 1. Зависимость величины кратковременной (а) и долговременной (б) компонент спада фото-ЭДС в образцах solar-Si от времени, прошедшего после завершения магнитной обработки. Образцы solar-Si: ▲ – без полимерной пленки; ■ – с полимерной пленкой; ● – с полимерной пленкой после магнитной обработки ($B = 0,17$ Тл, $t_{MO} = 200$ суток). Толщина полимерной пленки $h = 20$ мкм.

после завершения времени экспериментального наблюдения за процессом релаксации (230 суток) достигали значений параметров τ_1 и τ_2 , типичных для кристаллов solar-Si с полимерным покрытием. Таким образом, в условиях магнитного влияния полимерное покрытие тормозит процесс деградации параметров τ_1 и τ_2 . Отсутствие полной релаксации кратковременной и долговременной компонент к исходным значениям, ха-

рактарным для кристаллов solar-Si без полимерного покpытия, указывае на наличие остаточного эффекта. Полученные в работе результаты, связанные с увеличением времени жизни носителей при нанесении на поверхность solar-Si полимерного покpытия, могут быть объяснены из следующих соображений. Известно [7, 8], что основу физических механизмов, объясняющих магниточувствительные эффекты и явления в немагнитных материалах, составляет механизм синглет-триплетной конверсии, протекающей в комплексах точечных дефектов (КТД). Стимулированное магнитным воздействием изменение спиновой конфигурации в КТД приводит к разрыву химических связей в структурных нанокластерах. В кремнии подобные спин-зависимые процессы приводят к распаду связей Si-Si, а также к разрыву доминирующих в кремнии Si-O связей оксидных преципитатов. Еще один аспект магнитного влияния на кремний сводится к структурной перестройке, протекающей вследствие усиления междефектного взаимодействия. Процесс междефектных твердотельных реакций в кристаллах кремния завершается образованием кислородо-вакансионных (O-V) комплексов, известных в литературе [9] как А-подобные дефекты. Не исключено, что наличие полимерных покpытий, пассивирующих поверхность кристаллов solar-Si, нивелирует обусловленный магнитным влиянием процесс разрыва химических связей и, тем самым, нивелирует процесс образования глубоких центров рекомбинации, влияющих на время жизни носителей. Снижение концентрации рекомбинационных центров, обуславливающих глубокие рекомбинационные уровни в запрещенной зоне полупроводника (solar-Si), удлиняет время жизни неравновесных носителей и, как следствие, создает возможность повышения КПД изготавливаемых на основе solar-Si СЭ.

Выводы. Итак, в базовых кристаллах solar-Si, используемых для нужд солнечной энергетики, при нанесении полимерных покpытий и при проведении магнитной обработки наблюдаются следующие особенности в поведении электрофизических параметров:

1. Наличие пассивирующей полимерной пленки на поверхности solar-Si и осуществление длительной (200 суток) магнитной обработки приводит к возрастанию как кратковременной, так и долговременной компонент спада фото-ЭДС. Возрастание диффузионной длины носителей и соответственно времени их жизни может приводить к росту фототока и, как следствие, к повышению КПД СЭ.

2. После завершения магнитной обработки наблюдается постепенная релаксация увеличенных в результате магнитного воздействия кратковременной и долговременной компонент спада фото-ЭДС в кристаллах solar-Si. При этом обе компоненты не релаксируют до значений, присутствующих контрольным (исходным) образцам solar-Si. Наблюдающаяся релаксация параметров τ_1 и τ_2 до значений, характерных для образцов с полимерными покpытиями, указывает на то, что полимерное покpытие замедляет процесс деградации параметров τ_1 и τ_2 .

1. Wolf M. // Energy Convers. – 1971. – No. 11. – P. 63–73.
2. Hovel H.J. // "Solar Cells", in Semiconductor and Semimetals. – 1975. – V. 11. – P. 0016373.
3. Фаренбух А., Бьюб Р. Солнечные элементы. Теория и эксперимент. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
4. Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела. / Под ред. Б. Серафина. Пер. с англ. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
5. Зайцев Р.В., Копач В.Р., Кириченко М.В., Ткаченко А.А., Хрипунов Г.С. // Техн.электродинамика. Тематический выпуск. – 2010. – Т. 22. – № 2. – С. 283–286.
6. Korotchenkov O.O., Steblenko L.P., Podolyan A.O., Kalinichenko D.V., Tesel'ko P.O., Kravchenko V.M., Tkach N.V., Magnetic field-stimulated change of photovoltage in solar silicon crystals, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2013. – V. 16. – No. 1. – P. 72–75.
7. Бучаченко А.Л. Физическая кинетика магнитопластичности диамагнитных кристаллов // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132. №4. – С. 827–830.
8. Бузыкин В.Н., Дацко О.И., Постников С.Н. Процессы долговременной релаксации реальной структуры кремния после ее обработки импульсным магнитным полем // Электронная обработка материалов. Академия наук Республики Молдова (Институт прикладной физики). – 1993. – №2. – 170 с. (С. 16–19).
9. Левин М.Н., Зон Б.А. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы Cz-Si // ЖЭТФ. – 1997. – Т. 111. – №4. – С. 1373–1397.