

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра прикладної фізики і наноматеріалів**

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

**на тему: «ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ТА
КОНСТРУКЦІЇ ФЕП НА ОСНОВІ
МУЛЬТИКРЕМНІЯ»**

Виконала: студентка _____ 2 _____ курсу, групи _____ 8.1058
спеціальності _____ 105 прикладна фізика та наноматеріали
(шифр і назва спеціальності)

Л.В. Скитецька

(ініціали та прізвище)

Керівник _____
Доцент кафедри прикладної фізики та
наноматеріалів, доцент, кандидат фізико-
математичних наук Яновський О.С.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент _____
Доцент кафедри фізики твердого тіла, доцент,
кандидат фізико-математичних наук
Смоляков О. В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет математичний

Кафедра прикладної фізики і наноматеріалів

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 105 прикладна фізика та наноматеріали

(шифр і назва)

Освітня програма прикладна фізика

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри
прикладної фізики і
наноматеріалів,
д.т.н., професор

Міщенко В.Г.

(підпис)

« 28 » вересня 2019 р.

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Скитецькій Лідії Валеріївні

(прізвище, ім'я та по батькові)

1. Тема роботи Оптимізація параметрів та конструкції ФЕП на основі мультикремнію

керівник роботи Яновський Олександр Сергійович кандидат фізико-матем. наук, доцент
(прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 29 » травня 2019 року № 811-с

2. Строк подання студентом роботи 23.12.2019

3. Вихідні дані до роботи 1. Постановка задачі.
2. Перелік літератури.

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

1. Літературний огляд.

2. Моделювання ФЕП у програмі PC1D.

3. Результати та їх обговорення.

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

7. Дата видачі завдання _____ 28.09.2019 _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Розробка плану роботи.	28.09.2019	
2.	Типові конструкції та принцип роботи кремнієвих ФЕП	30.09.2019	
3.	Основні параметри ФЕП.	01.10.2019	
4.	Методи моделювання ФЕП.	03.10.2019	
5.	Оптимізація ефективності ФЕП.	15.11.2019	
6.	Оформлення та нормоконтроль кваліфікаційної роботи.	23.12.2019	
7.	Захист кваліфікаційної роботи.	14.01.2020	

Студент _____
(підпис)

Л.В. Скитецька _____
(ініціали та прізвище)

Керівник роботи _____
(підпис)

О.С. Яновський _____
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____
(підпис)

Н.І. Тихонська _____
(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра «Оптимізація параметрів та конструкції ФЕП на основі мультикремнію»: 59 с., 22 рис., 15 джерел.

ЛЕГУВАННЯ, МУЛЬТИКРЕМНІЙ, НАПРУГА ХОЛОСТОГО ХОДУ, РЕКОМБІНАЦІЯ, СОНЯЧНІ БАТАРЕЇ, ТЕКСТУРУВАННЯ ПОВЕРХНІ, ФОТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЧ.

Об'єктом дослідження цієї роботи є залежності ефективності сонячних елементів на основі мультикремнію від їх параметрів і конструкцій.

Метою дипломної роботи є теоретичне дослідження фізичних процесів, які лежать в основі фотоелектричних систем, технологій їх виготовлення і конструкцій фотоелектричних перетворювачів.

Метод дослідження – аналітичний.

У кваліфікаційній роботі розглянуто різні види фотоелектричних перетворювачів, їх принцип роботи, конструкцію та основні параметри, проведено аналіз технології виготовлення фотоелектричних перетворювачів. Виконано чисельні розрахунки з моделювання вихідних параметрів фотоелектричного перетворювача із використанням програми PC1D.

Змодельовані структури мають великий потенціал для застосування в різних областях: накопичення енергії, перетворення сонячної енергії, хімічні та біологічні сенсори. Створена модель фотоелектричного перетворювача може використовуватись на підприємствах для виготовлення панелей сонячних елементів з підвищеним коефіцієнтом корисної дії.

SUMMARY

Master's Qualification Thesis «Design and Parameters Optimization of Multicrystalline Silicon Solar Cells», 59 pages, 22 figures, 15 references.

DOPING, MULTICRYSTALLINE SILICON, OPEN-CIRCUIT VOLTAGE, RECOMBINATION, SOLAR PANELS, SURFACE TEXTURING, PHOTOELECTRICAL CONVERTER.

The object of this study is to establish the dependence of multi-silicon solar cells efficiency from their parameters and structures.

The aim of the thesis is theoretical study of the physical processes that underlie photoelectric systems, technologies for their production and designs of photoelectric converters.

The method of research is analytical.

In qualification work the various types of photoelectric converters, their principle of operation, design and basic parameters are considered, the technology of manufacturing of photoelectric converters is analyzed. Numerical calculations were performed to simulate the output parameters of the photoelectric converter using the PC1D software.

Simulated structures have great potential for application in various fields: energy storage, solar energy conversion, chemical and biological sensors. The created model of photoelectric converter can be used at the enterprises for production of panels of solar cells with the increased efficiency.

ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу.....	2
Реферат.....	4
Summary.....	5
Перелік скорочень.....	8
Вступ.....	9
1 Типові конструкції та принцип роботи кремнієвих ФЕП.....	10
1.1 Принцип дії фотоелектричного перетворювача.....	11
1.2 Загальна конструкція та основні параметри ФЕП.....	13
1.2.1 ВАХ, струм короткого замикання, напруга холостого ходу, фактор заповнення, ККД.....	16
1.3 Технологія виготовлення ФЕП	20
1.3.1 Вибір матеріалу	21
1.3.2 Хімічна обробка	21
1.3.3 Плазмохімічне травлення.....	24
1.3.4 Антивідбиваюче покриття.....	25
1.3.5 Металізація лицьових контактів кремнієвих ФЕП.....	28
1.3.6 Металізація тильних контактів кремнієвих ФЕП.....	31
1.3.7 Тестування і сортування готових сонячних елементів...	34
1.4 Зниження втрат енергії в ФЕП	37
1.5 Дефекти кремнієвих ФЕП.....	38
2 Методи моделювання ФЕП.....	42
2.1 Моделювання конструкції кремнієвих сонячних елементів з використанням програми PC1D.....	42
3 Оптимізація ефективності ФЕП	45
3.1 Залежність ККД ФЕП від легування областей.....	45

3.2	Залежність ефективності ФЕП від часу життя нерівноважних носіїв заряду.....	47
3.2	Залежність ККД сонячного елемента від геометрії текстурованої поверхні	50
3.4	Вплив питомого опору бази на струм короткого замикання, струм холостого ходу і потужність.....	52
	Висновки.....	57
	Перелік посилань.....	58

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ККД – коефіцієнт корисної дії;

ФЕП – фотоелектричний перетворювач;

ЕРС – електрорушійна сила;

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

СЕ – сонячний елемент;

ДПС – двигун постійного струму;

АКБ – акумуляторна батарея;

ГП – гетероперехід;

АВП – антивідбиваюче покриття;

АМ – повітряна маса;

ПХТ – плазмохімічне травлення.

ВСТУП

Фотоелектроенергетика є простим і елегантним методом використання сонячної енергії. Фотоелектричні пристрої (сонячні елементи) є унікальними в тому плані, що вони перетворюють падаюче сонячне випромінювання в електроенергію безпосередньо, без шуму, забруднень, використання рухомих частин, що робить їх надійним і довговічним джерелом енергії.

Метою дипломної роботи є теоретичне дослідження фізичних процесів, які лежать в основі фотоелектричних систем, технологій їх виготовлення і конструкцій фотоелектричних перетворювачів.

Для виконання поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Дослідити теоретичні основи, які лежать в основі роботи сонячних елементів;
2. Засвоїти моделі, методики і програмні засоби чисельного моделювання сонячних елементів;
3. Дослідити залежність ефективності сонячних елементів на основі мультикремнія від їх параметрів і конструкцій.

Для моделювання фізичних процесів і розрахунків основних параметрів сонячних елементів було використане програмне забезпечення, PC1D версія 5.9.

Наукова і практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що математичні моделі, методики і програмні засоби чисельного моделювання сонячних елементів і технологій їх виготовлення дозволять виробити обґрунтовані рекомендації по розробці технологічних процесів і методів проектування сонячних елементів.

1 ТИПОВІ КОНСТРУКЦІЇ ТА ПРИНЦИП РОБОТИ ФЕП

Сонячні батареї – об'єднання сонячних елементів (фотоелектричних перетворювачів) – напівпровідникових приладів, які прямо перетворюють сонячну енергію в електричний струм. Сонячні батареї представляють собою спаяні і гідроізольовані сонячні елементи. Акумулятор, який є основною частиною блоку живлення, може накопичувати електричну енергію вдень, і віддавати це заряд вночі на освітлення.

Фотоелектричні перетворювачі або сонячні елементи (solar cells) – це напівпровідникові вироби, які перетворюють сонячне випромінювання в електричний струм. Сьогодні для комерційних систем найбільш популярними є кристалічні кремнієві (близько 80-85% світового ринку) та тонкошарові сонячні елементи (близько 10%) [1].



Рисунок 1.1 - Фотоелектричний перетворювач

Фотоелектричні перетворювачі (в літературі часто зустрічається й інше визначення – сонячні елементи від англійського solar cells) – напівпровідникові пристрої, що перетворюють енергію сонячного випромінювання (сонячну радіацію) в електричний струм. Існує безліч способів перетворення сонячної енергії в електричну, при цьому технологічно вони можуть дуже сильно відрізнятися – як фізичними принципами, так і технічною реалізацією. Найбільш ефективними – як з

точки зору організації виробництва, так і економічної енергетичної доцільності, є пристрої, що використовують для перетворення сонячної енергії фотоелектричні напівпровідникові перетворювачі (ФЕП), головною перевагою якого є одноступінчатий прямий перехід енергії. Аналізуючи сучасний ринок комерційних систем наземної установки, слід зазначити, що переважна частка (близько 80-85% від усього обсягу світового ринку) припадає на кристалічні кремнієві елементи. Набагато менший відсоток складають тонкоплівкові сонячні елементи (наприклад, CdTe) – близько 10% [11].

1.1 Принцип дії фотоелектричного перетворювача

Фотоелектричний елемент (фотоперетворювач) — напівпровідниковий прилад, робота якого базується на розділенні фотоносіїв електричним полем та який призначений для безпосереднього перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну [2].

В основі перетворення енергії лежить фотоелектричний ефект, який спричиняється впливом фотонів на напівпровідник. Неоднорідну структуру напівпровідника утворюють за рахунок проведення легування домішками. В результаті, на легованій наприклад фосфором пластині утворюється надлишок електронів, а на легованій бором – надлишок дірок. Поглинаючи енергію фотонів, електрони починають рух, і це викликає утворення струму. Крім того на пластини наносять тонкі смужки міді, які підводять струм до споживача [5]. Очевидно, що чим більше сонячної енергії поглинається напівпровідником, тим більше електричної енергії генерується, але продуктивність ФЕП залежить від багатьох факторів.

Суть фотоефекту, завдяки якому відбувається перетворення випромінювання, полягає у виникненні напруги при падінні світла на систему між двома електродами, які прикріплені до цієї системи. В основі роботи всіх напівпровідникових ФЕП лежать наступні два основних явища:

1. утворення вільних носіїв в результаті поглинання квантів електромагнітного випромінювання;
2. використовуючи внутрішні електричні поля ФЕП проводиться розділення згенерованих світлом носіїв та їх виведення через електроди в зовнішній ланцюг.

Розглянемо найпростішу структуру фотоелемента на основі р-п переходу на рис. 1.2 та принцип його роботи. Р-п перехід формується в результаті дифузії фосфору або сурми в пластині кремнію р-типу. Нижній омічний контакт представляє собою суцільну металізацію, а верхній – свого роду гребінка. Саме така конструкція може забезпечити низький опір елемента та досить значну поверхню для опромінення світлом. Потім наносять покриття, що є прозорим для світла [2].

При освітленні сонячного елемента, кванти світла з різною енергією поглинаються поверхнею і проходять в напівпровідникову зону, в область просторового заряду. Зіткненні фотони з атомами породжують вільні носії, що називають процесом генерації фотоносіїв, які після цього розділяються під дією електричного поля р-п переходу. Електрони відходять в п-область, а дірки в р-область. Тоді в р-області утворюється надмірна концентрація позитивних зарядів, а в п - негативних електронів. Між цими областями виникає різниця потенціалів, яку ще називають фотоелектрорушійною силою (фото-ЕРС) [2].

Фото-ЕРС буде збільшуватись у результаті нагромадження фотоносіїв у сусідніх областях р-п переходу. В результаті зниження потенціального бар'єру під дією фото-ЕРС, починається дифузія дірок з р

в n область і електронів з n в p. Коли світловий потік зростає, кількість фотоносіїв збільшується і в результаті збільшується ЕРС, проте граничне її значення не може бути вищим потенціального бар'єру [14].

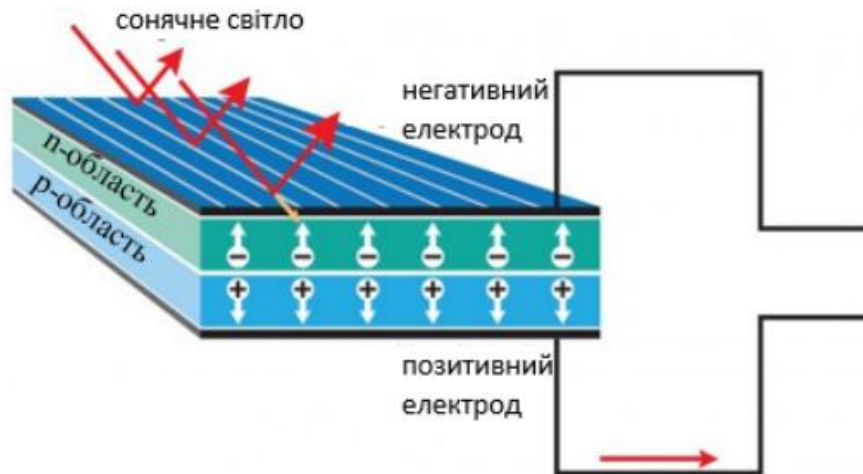


Рисунок 1.2 - Схема роботи фотоелемента

1.2 Загальна конструкція та основні параметри ФЕП

До складу сонячного елемента входять такі основні частини (рис.1.3):

- p-n перехід;
- контакти;
- катод;
- база;
- зовнішнє навантаження;
- антивідбиваюче покриття.

На рис. 1.4 наведено еквівалентну схему такого фотоперетворювача, де R_S - послідовний опір; R_{SH} - шунтуючий опір; I_D – струм діоду на основі p-n переходу.

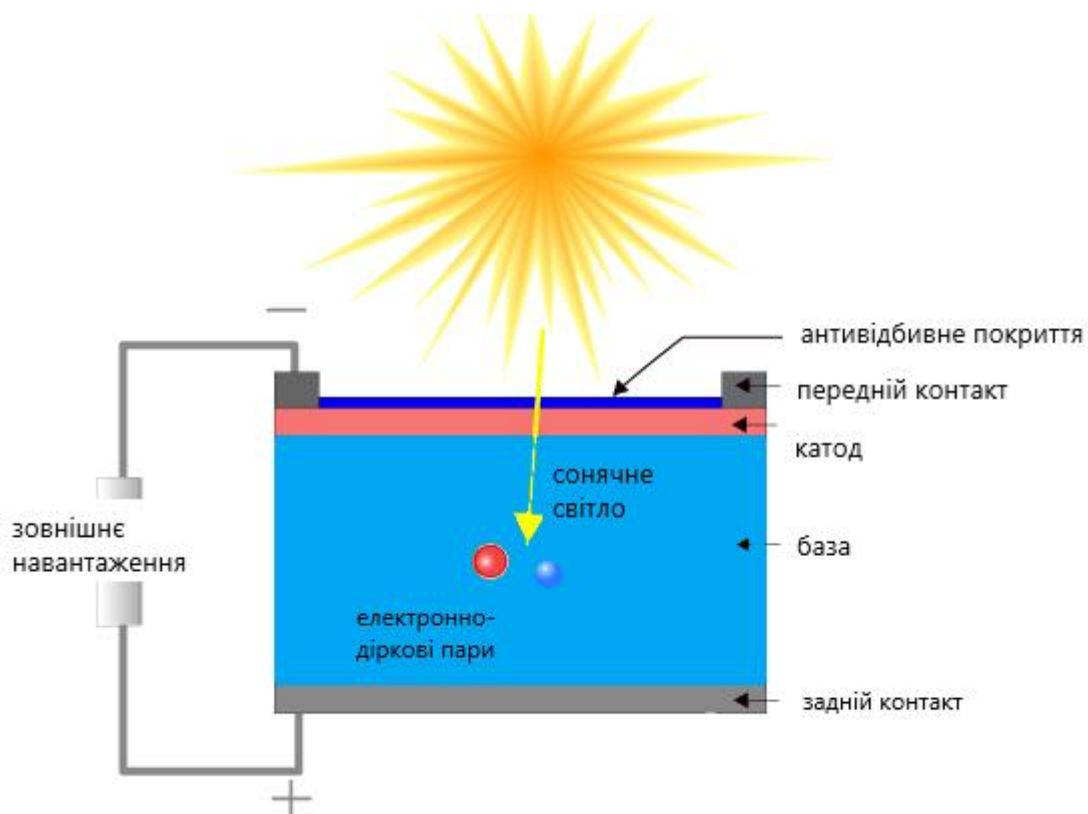


Рисунок 1.3 - Загальна конструкція ФЕП [4]

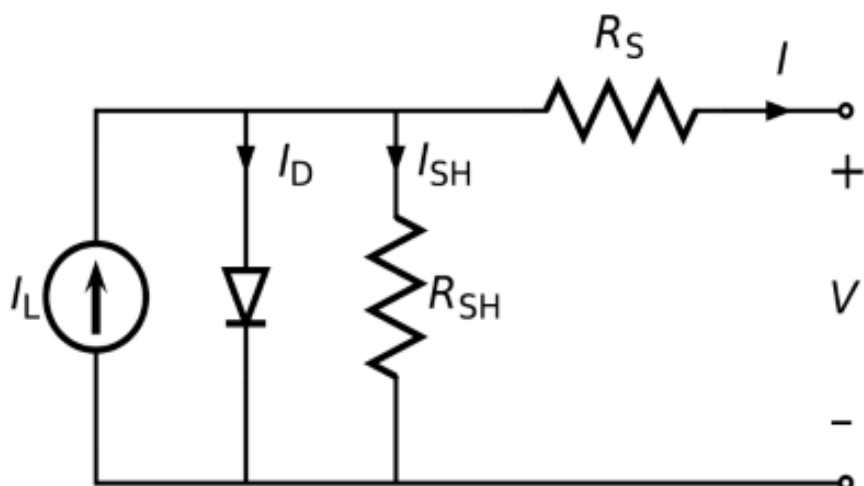


Рисунок 1.4 - Еквівалентна схема ФЕП

Найбільш важливим параметром сонячної батареї, що робить вагомий вплив на економічність установки, є корисна потужність, що визначається напругою і вихідним струмом. Відповідно ці параметри залежать від інтенсивності сонячного світла, яке потрапляє на батарею.

Електрорушійна сила сонячних елементів не залежить від їх площі і при нагріванні батареї знижується, приблизно на 0,4% при збільшенні температури поверхні на 1°C . Вихідний струм залежить від інтенсивності поглинутого сонячного випромінювання та розміру СЕ. Чим яскравіше сонячне світло потрапляє на панель, тим генерується більший струм.

Потужність P_H , яка виділяється в навантаженні визначається формулою

$$P_H = U_H \cdot I, \quad (1.1)$$

де U_H – напруга на затискачах батареї,

I – згенерований струм.

Найбільша потужність виділяється при певному оптимальному опорі R_{opt} , який відповідає найбільшому коефіцієнту ККД. У кожного перетворювача є свій R_{opt} , який залежить від якості та розміру робочої поверхні і ступеня освітленості [6].

Сонячна батарея складається зі з'єднаних між собою сонячних елементів. Таке з'єднання може бути послідовним та паралельним. При послідовному з'єднанні вихідна напруга збільшується, а при паралельному - збільшується вихідний струм. Тому щоб збільшити струм і напругу, виконують комбіноване з'єднання сонячних елементів. Більш того, при такій комбінації способів з'єднання, якщо одна з панелей вийшла з ладу, це не призведе до поломки всього ланцюга. Таким чином підвищується надійність роботи всієї батареї.

Оскільки сонячна батарея складається з сонячних елементів, паралельно-послідовно з'єднаних, величина максимально можливого струму, є прямо пропорційною величині струмів паралельно включених, а ЕРС - послідовно включених СЕ. Комбінуючи типи з'єднання таким чином збирають батарею з необхідними параметрами [1].

Сонячні елементи батареї шунтуються діодами. Зазвичай їх 4 - по одному, на кожному $\frac{1}{4}$ частини батареї. Діоди оберігають від виходу з ладу частини батареї, які з якоїсь причини виявилися затемненими, тобто якщо в якийсь момент часу світло на них не потрапляє. Батарея при цьому тимчасово генерує на 25% меншу вихідну потужність, ніж при нормальному освітленні сонцем всієї поверхні батареї [1].

1.2.1 ВАХ, струм короткого замикання, напруга холостого ходу, фактор заповнення, ККД

Вольт-амперні характеристики (рис.1.5) фотоелемента такі ж самі, як і характеристики фотодіода. Ділянка ВАХ у четвертому квадраті показує режим генерації фото-ЕРС (фотоелектрорушійна сила).

Фотоелектрорушійна сила — це електрорушійна сила (ЕРС), яка виникає в напівпровіднику, при його освітленні. Робота, потрібна для підтримання струму виконується за рахунок енергії фотонів, що поглинаються речовиною [15].

Якщо зовнішнє коло фотоелемента замкнути, то в ньому буде протікати струм, величина якого буде залежати від опору навантаження. Якщо цей опір навантаження дорівнює нулю, то струм, що протікає в колі, буде максимальним (його ще називають струмом короткого замикання). При розімкненому колі буде діяти максимальна ЕРС (яка ще називається напругою холостого ходу) [2].

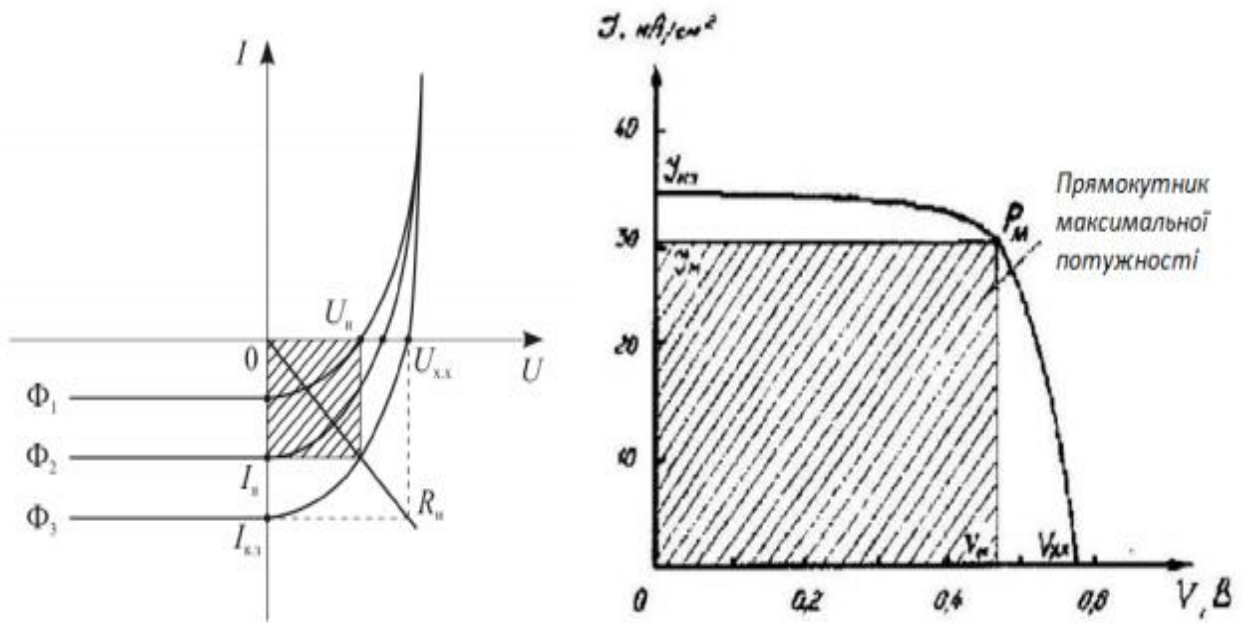


Рисунок 1.5 - ВАХ фотоелементів [2]

Таким чином, до основних параметрів відносяться:

1. струм короткого замикання – максимальний струм, що протікає в замкненому колі при нульовому значенні опору навантаження, визначається за виразом (при $U=0$):

$$I_{SC} = I_F \quad (1.2)$$

2. напруга холостого ходу $U_{x,x}$ Це максимальна фото-ЕРС при розімкнутому зовнішньому колі:

$$U_{x,x} = \varphi_T \ln \frac{I_F}{I_0} + 1 \quad (1.3)$$

3. коефіцієнт заповнення (fill factor) FF – відношення потужності навантаження до максимальної потужності:

$$FF = \frac{I_n \cdot U_n}{I_{SH} \cdot U_{x,x}} \quad (1.4)$$

4. коефіцієнт корисної дії (ефективність) η – відношення максимальної потужності, до потужності оптичного випромінювання, яке потрапляє на робочу поверхню:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_H} \quad (1.5)$$

де P_{max} є дорівнює площі закресленого прямокутника (рис.1.5) і отримується підбором оптимального R_H .

Важливою характеристикою є світлова, що показує як зі збільшенням світлового потоку зростає струм короткого замикання та сповільнюється напруга холостого ходу. Тобто, світлова характеристика зображає залежність напруги і струму від світлового потоку (рис.1.6). Оскільки висота потенціального бар'єру має нелінійну залежність від конструкції ФЕП, і зі збільшенням світлового потоку зменшується, то і світлова характеристика є нелінійною.

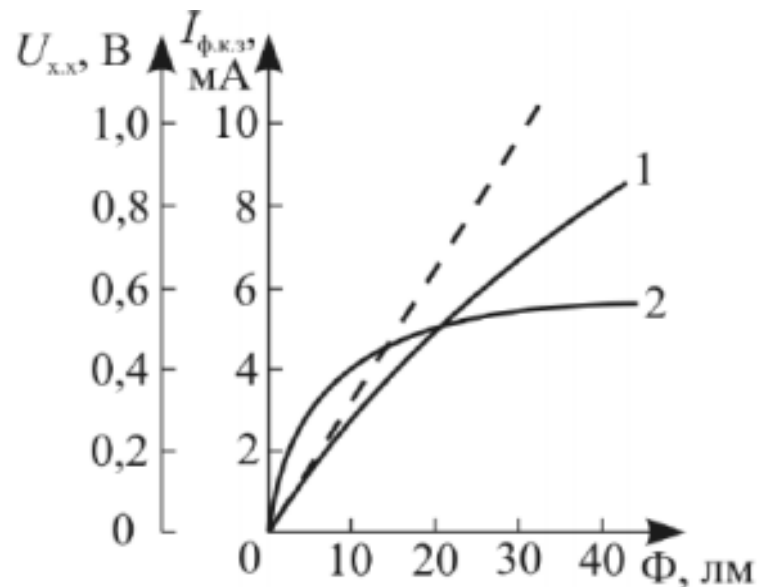


Рисунок.1.6 - Світлова характеристика фотоелементів [2]

Спектральні характеристики показують залежність фотоструму від довжини хвилі падаючого світла. Особливим є те, що максимум спектральної характеристики майже відповідає максимуму розподілу

енергії сонячного випромінювання. Еквівалентна схема ФЕП на кристалічному кремнії враховуючи послідовний та шунтуючий опори, а також опір навантаження представлена на рис. 1.7.

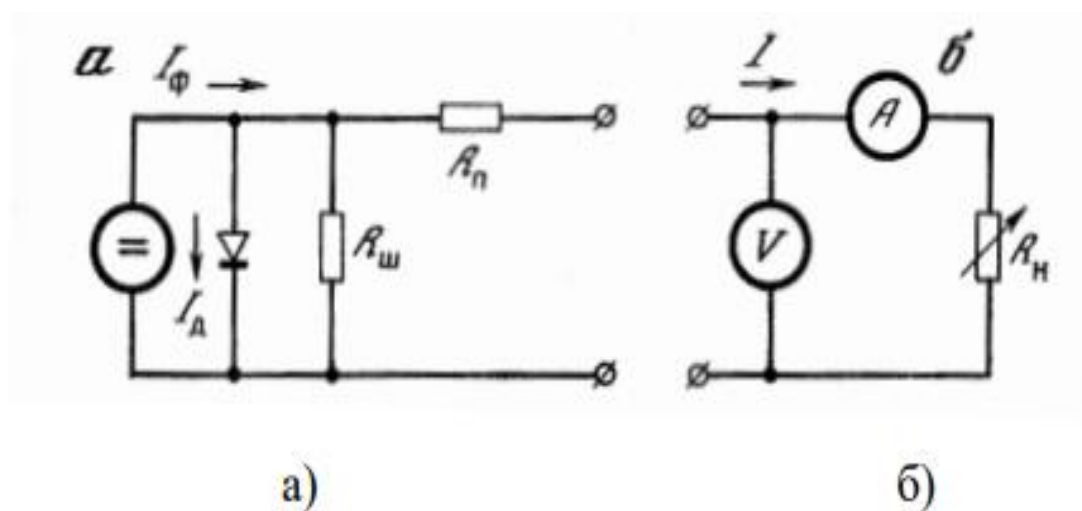


Рисунок 1.7 - Еквівалентна (а) та вимірювальна (б) електричні схеми ФЕП

1.3 Технологія виготовлення ФЕП

Типовий технологічний цикл виготовлення кремнієвих фотоелектричних перетворювачів включає в себе наступні технологічні операції:

1. вибір матеріалу;
2. видалення порушеного шару кремнію;
3. хімічна очистка поверхні пластин;
4. формування р-п переходу;
5. ізоляція переходу;
6. формування контактної металізації.

Оптичні втрати зменшуються внаслідок застосування, крім основних етапів, наступних методів:

- структурування поверхні;
- зменшення площі контактів;
- зменшення глибини залягання р-п переходу.

Для зменшення електричних втрат енергії:

- вибір товщини контактних шин на лицевій поверхні;
- використання генеруючих обробок;
- пасивація лицевої поверхні;
- мінімізація площі контактів [7].

1.3.1 Вибір матеріалу

При виборі вихідного матеріалу в першу чергу треба враховувати ширину забороненої зони. В даний час найбільш придатними для виготовлення ФЕП вважаються кремній (Si), арсенід галію (GaAs), телурид кадмію (CdTe) і фосфід індію (InP). Фотоелектричні перетворювачі також діляться на кристалічні та тонкоплівкові, монокристалічні, полікристалічні та аморфні. До твердотілих кристалічних матеріалів відносяться монокристалічний і мультикристалічний кремній, вирощений методом витягування через фільтру профільовані стрічки кремнію, дендритні кремнієві стрічки, арсенід галію.

Найбільшого поширення набули твердотільні кремнієві ФЕП, так як спектральна характеристика поглинання кремнію добре узгоджується зі спектральною характеристикою сонячного випромінювання. За допомогою кремнію можна перетворювати в електроенергію близько 91% енергії

падаючого світлового потоку, тобто частина сонячного спектра з довжиною хвилі 1,1 мкм і коротше.

ФЕП на основі кристалічного кремнію є досить дорогими, що пов'язану з вартістю різання пластин. Максимальний ККД 30%. Аморфний кремній – більш дешева альтернатива кристалічному кремнію. Оптичне поглинання в 20 разів вище, ніж кристалічного. Також для отримання 38 плівок аморфного кремнію не потрібна операція різання, що скорочує витрату матеріалу в 20 разів. Максимальний ККД на основі a-Si 16%. Перспективним матеріалом, є арсенід галію, який дозволяє отримати високий ККД. Ще одним плюсом таких ФЕП є велика ширина забороненої зони, що зменшує зворотній струм. Крім того, із зростанням температури відбувається більш повільне падіння ефективності [7].

1.3.2 Хімічна обробка

Найважливішою та найдорожчою частиною будь-якого сонячного елементу є кремнієва пластина. Вона може бути як монокристалічною, так і мультикристалічною. Із назви зрозуміло, що монокремнієвая пластина являє собою один кристал, з якого, наприклад, шляхом дротяного різання отримують кремнієві пластини необхідної товщини і розміру. Зазвичай монокремній вирощують у вигляді круглих злитків, з яких потім вирізають так звані псевдоквадратичні пластини. Ця форма забезпечує максимальне використання кремнію з круглого злитка і, в той же час, найбільш щільне заповнення поверхні майбутнього сонячного модуля (сонячної батареї). Мультикремнієві пластини ж являють собою правильні квадрати заданого розміру і товщини [7].

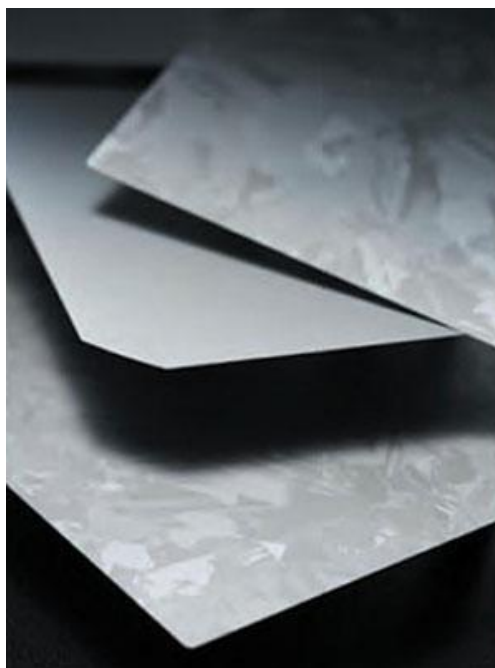


Рисунок 1.8 - Мультикремнієві пластини [7]

Так як при розрізанні злитків на нанорівні виникають поверхні з ушкодженнями, то виникає необхідність прибрати цей порушений шар. Використання хімічного травлення дозволяє зняти шар Si товщиною в кілька мікронів, по при цьому отримана поверхня виявиться занадто гладкою. Це призведе до того, що велика частина сонячного випромінювання, що падає на її поверхню, буде відбиватися. Так як ефективність сонячних елементів безпосередньо залежить від кількості сонячного світла, перетвореного в електричну енергію, то для її підвищення необхідно домогтися максимально більшого поглинання сонячного потоку. Саме тому на мікрорівні намагаються зробити поверхню нерівною.

Текстурована поверхня - це безліч мікропірамід, розташованих, на перший погляд, абсолютно хаотично. Що потрапив на поверхню піраміди сонячний промінь перевідбивається під тим же кутом, потрапляє на грань сусідньої піраміди. Таке взаємне перевідображення, отримане за рахунок текстурування поверхні, дозволяє знизити коефіцієнт відбиття кремнієвої

пластини з 35 відсотків до 11%. Домогтися необхідного ефекту - видалити порушений шар і сформувати необхідну текстуру на поверхні платини - можна, застосувавши хімічну обробку пластини [7].

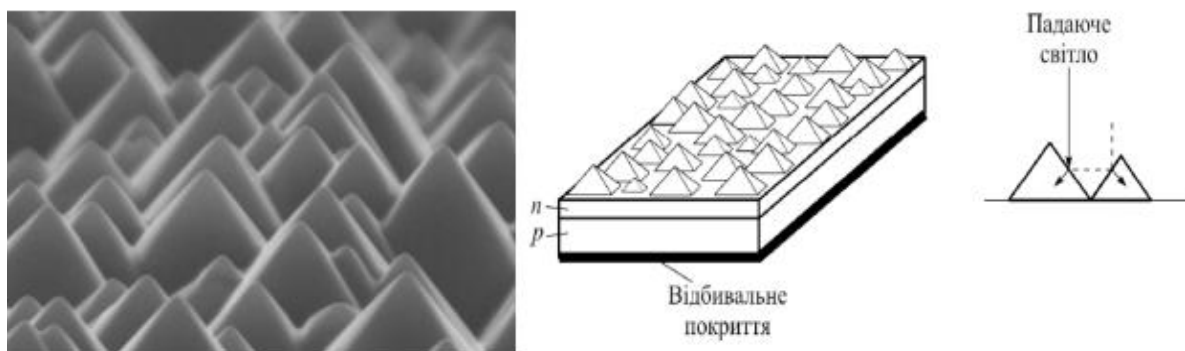


Рисунок 1.9 - Текстурована поверхня кремнію

Вибір температури, складу розчинів і тривалості обробки залежить від типу пластин і стану поверхні, які необхідно обробити, технологічних операцій, які будуть здійснюватися в подальшому, і інших чинників. Для мультиремнієвих пластин зазвичай використовують травлення в лужних розчинах з подальшою однієї (або декількома) кислотної обробкою. При цьому дуже важливо, при проведенні процедур для отримання рівномірної текстури поверхні, зберегти якомога більшу товщину пластини. Зменшення товщини пластини, викликане численними хімічними обробками, в результаті призводить до їх занадто частому бою при наступних технологічних операціях.

Пластини після виконання всіх передбачених операцій, промивають у воді і сушать. При цьому важливо точно дотримуватися правил проведення цих операцій - наприклад, якість сушки сильно впливає на параметри дифузного шару, яке буде створюватися під час наступної операції.

1.3.3 Плазмохімічне травлення

Конструкція сонячного елемента передбачає наявність р-n переходу поблизу від однієї з його поверхонь, яка називається лицьовою або робочою стороною. Інша ж поверхня називається тильною. Зазвичай на лицьовій поверхні розташовується струмо-з'ємна решітка, а на тильній — суцільний контакт. Так як n-шар, сформований за допомогою дифузії, сильно насичений домішками, то він добре проводить електричний струм. Під час дифузії цей шар утворюється не тільки на лицьовій стороні пластини, але і на її торцях і навіть по периметру тильної поверхні. При цьому має місце електричне замикання між лицевим і тильним струмо-з'ємним контактами.

Зазвичай таку проблему вирішують шляхом фізичного видалення n-шару з торців пластин. Зробити це можна механічно, лазером, хімічним або плазмохімічним травленням. Не вдаючись поки в аналіз переваг і недоліків кожного із зазначених методів скажу, що одним з найбільш раціональних з них все-таки є плазмохімічне травлення (скорочено ПХТ). Операція ПХТ являє собою обробку в плазмі стопки щільно притиснутих один до одного кремнієвих пластин. Процес видалення кремнію залежить від багатьох параметрів, серед яких — тривалість обробки, склад плазми, напрямок потоків іонів в реакторі, місце розташування і щільність прилягання пластин, розмір стопки та інше. На якість проведення процесу видалення кремнію впливає кілька чинників:

- склад плазми,
- тривалість обробки;
- який напрямок мають потоки іонів в реакторі,
- як розташовані пластини,
- розмір стопки (кількість пластин).

При відхиленні від оптимальних режимів можливо два протилежних результати:

- n — шар на торцях пластин не видаляється, що проводить до замикання сонячного елемента по торцях після формування контактів;
- n — шар видаляється не тільки на торцях пластини, але і по периметру лицьової і тильної поверхонь, тобто замикання виникає в місці контакту областей з різним типом провідності на його лицьовій стороні.

Проблеми, описаної в першому випадку, можна уникнути, якщо контролювати тип провідності, який утворюється на торцях оброблюваних пластин, при необхідності - відправляючи їх на повторне плазмохімічне травлення. Проблема, описана в другому випадку - трохи складніше, адже лицьова поверхня, повністю зіпсована як по електричним параметрам, так і зовнішнім виглядом, потребує відправки для проведення первинних технологічних операцій. Слід врахувати, що проведення повторного текстурирования викличе зменшення товщини пластини, як наслідок - зростання відсотка битих пластин при виконанні наступних операцій. Додаткові обробки пластин, не тільки знижують в результаті кількість придатних виробів, але і вимагають додаткових витрат, що в цілому погіршує економічні показники виробництва [8].

1.3.4 Антивідбиваюче покриття

Текстурування поверхні кремнієвої пластини дозволяє в середньому знизити відбиття світла з 35% до 11-12%. Але навіть при цьому фактично десята частина сонячного випромінювання, яке надходить на площину сонячного елемента, буде відбиватися, тобто буде втрачено, так як воно не викличе утворення вільних частинок і вироблення струму. Щоб зменшити втрати, викликані відбиттям сонячної енергії (ці втрати прийнято

класифікувати як оптичні), під час виконання подальших технологічної операції відбувається нанесення на робочу (лицьову) поверхню сонячного елемента анти відбиваюче покриття (АВП). Інженери, спираючись в своїх розрахунках на закони оптики, підбирають коефіцієнт заломлення і товщину покриття таким чином, що вдається зменшити відбиття до значення 1-2%, а це вже прийнятний показник.

Товщина АВП вибирається таким чином, щоб довжина хвилі в діелектричному матеріалі становила одну чверть довжини вхідної хвилі. АВП з прозорого матеріалу з показником заломлення n_1 і падаючого світла на покриття з довжиною хвилі вільного простору λ_0 , товщина d_1 , що викликає мінімальне відображення, обчислюється:

$$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1} \quad (1.6)$$

Сьогодні у виробництві сонячних панелей використовуються різні типи антивідбиваючих поверхонь, які можуть наноситись різними способами (PECVD, LPCVD, APCVD і т.п.). На практиці, все більше застосування в якості АВП знаходять плівки нітриду кремнію і оксиду титану, при цьому першому перевага віддається все частіше. Для нанесення нітриду кремнію зазвичай використовують метод PECVD, який полягає в хімічному напиленні покриття з газової фази, прискореному плазмою, в особливих трубчастих печах.

Під час процесу PECVD хімічний реактив, потрапивши в зону реактора, під впливом температури і плазми розпадається на окремі елементи, які осідають на поверхню пластини, де вступають в хімічну реакцію. Результат - на лицьовій (робочій) площині виникає найтонша плівка, створена молекулами нітриду кремнію, що володіє необхідними властивостями. Така плівка має товщину близько 70 нм, що значно менше тих розмірів, які мають мікропіраміди текстури. Таким чином, вдається

значно зменшити втрати сонячної радіації, викликані відбиттям від пластини, але при цьому зберегти необхідну структуру рельєфу.

Ще однією перевагою цього методу є рівномірність нанесення покриття по всій площі пластини. Оцінити якість і товщину нанесеного АВП можна навіть візуально, без спеціального обладнання - чим не рівномірніше нанесено шар, чим більше коливається його товщина, тим сильніше буде змінюватися забарвлення по всій площі пластини. Аналогічну інтерференцію світла можна побачити, якщо спостерігати за бензином, потрапили в калюжу - плівка буде переливатися, граючи всіма барвами веселки. Колір буде змінюватися в залежності від того, як натягується плівка бензину на поверхні води, тим самим - буде змінюватися і її товщина. Інші методи формування антивідбиваючого покриття на кремнієвій пластині набагато складніше в технологічному плані, наприклад, вимагають попередньо нанести спеціальний розчин на площину пластини. Домогтися ідеально рівномірного розподілу практично неможливо - через пірамідальну структуру поверхні пластини, речовина що наноситься, не затримуючись на вершині пірамід, буде збиратися між мікропірамідами в щілинах. У підсумку це призводить до погіршення параметрів сонячного елемента і зниження обсягів виробленої електроенергії.

Нанесення АВП гарантує поглинання пластиною здебільшого сонячної енергії, яка потрапляє на пластину кремнію. При цьому товщину покриття підбирають так, щоб забезпечити найбільш ефективну роботу сонячного елемента в самому дієвому діапазоні спектра - в його синій частині. Саме тому сонячні панелі мають глибокий, насичений темно-синій колір.

Сонячний елемент з нанесеним антивідбиваючим покриттям вже фактично готовий до роботи. Під впливом сонячного світла в ньому вже відбувається генерація вільних носіїв зарядів, які, після фільтрації р-п

переходом, здатні видати електричний струм. Але для цього необхідно їх передати в зовнішній ланцюг - на навантаження, а для цього потрібно на поверхні сонячного елемента сформувати контакти.

1.3.5 Металізація лицьових контактів кремнієвих ФЕП

Основне призначення лицьової поверхні - максимально можливе поглинання падаючого на неї сонячного випромінювання. Виходячи з цього, і визначаються головні технічні вимоги до створення контактної металізації. Саме тому контакт, який встановлений на лицьовій робочій стороні пластини, виготовляють у вигляді решітки, що складається з широких контактних ділянок (зазвичай 2-3) і декількох десятків ліній що збирають струм, дуже тонких, які мають у своєму розпорядженні перпендикулярно щодо широких контактів [14].

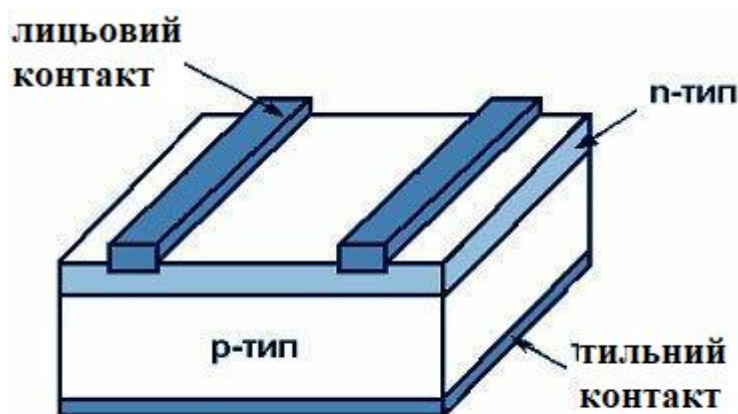


Рисунок 1.10 - Схематичне зображення контактної металізації пластини

Вибір дизайну лицьового контакту - це пошук оптимального рішення двох протилежних завдань.

З одного боку, необхідно мінімізувати оптичні втрати, викликані затінюванням лицьовій поверхні пластини металом - тому лінії решітки намагаються виготовити якомога тонше і при цьому розташувати їх максимально можливо віддаленно один від одного.

З іншого боку, слід врахувати, що поверхня елемента, як і будь-який інший провідник, має власний електричний опір (він визначається особливостями режиму дифузії, при якому відбувалося формування рп переходу). Тому частина вільних носіїв зарядів, через занадто велику відстань між елементами контактної решітки, встигне рекомбінувати всередині напівпровідника, не встигнувши досягти контакту. Тому, щоб знизити енергетичні втрати, виходячи з наявного значення поверхневого опору пластини, відстань між сусідніми лініями контактної решітки не може бути більше певного значення.

Аналогічна ситуація складається і при виборі ширини лінії. Для зменшення оптичних втрат потрібно лінія мінімальної товщини. Але з іншого боку - чим тонше провідник, тим більше буде значення опору, а значить - і втрати при передачі струму від сонячного елемента до корисного навантаження. Крім того, сам процес виробництва ліній-провідників накладає свої обмеження по мінімальній ширині. Наприклад, зробити контакт, який має ширину 125 мкм - досить просто, в той час як випуск провідника товщиною 80 мкм - процес дуже складний і витратний, він виправданий, наприклад, при необхідності проведення лабораторних досліджень.

Щоб знизити вартість готового сонячного елемента, зазвичай контактну металізацію наносять, використовуючи метод шовкографії (трафаретного друку). Його суть полягає в тому, що використовуючи так званий ракель (спрощено кажучи - гумовий брусок) через дрібну сітку, що виконує роль трафарету, продавлюється спеціальна паста, що містить флюс, металеві кульки і різні зв'язуючі добавки. Так як до складу пасти

входять досить тверді елементи, щоб збільшити стійкість при випуску сонячних елементів використовують трафарети, виготовлені на металевих сітках. Параметри сита визначаються виходячи з ширини тонких ліній контактної металізації - зазвичай сито-трафарет містить 165-325 отворів на дюйм. Ці параметри в підсумку дозволяють отримати контакти, ширина яких дорівнює 125 мкм.

Завдяки заданому на сітці малюнку-трафаретом, на пластині формуються місця з нанесеною пастою. Саме тут, після підсушування пасти і термічної обробки пластини при температурі вище 800 С в печі, відбудеться впікання металу в поверхню фотоелектричного елемента.

Сучасні технології виробництва сонячних елементів для отримання лицьової металізації передбачають використання паст з вмістом срібла. Тип і властивості пасти роблять сильний вплив на характеристики готової сонячної пластини. Наприклад, використання паст які містять срібло, удосконалення їх складу та способу нанесення за останні кілька років дозволило збільшити ККД фотоелектричних елементів на 1-1,5%. Якщо врахувати, що середнє значення ККД сонячного елемента, виготовленого на основі кремнієвої пластини, коливається в межах 15-17%, то навіть підвищення його ефективності на 1% призводить до істотного приросту обсягів генерації електроенергії. Розглядаючи особливості і складності технології отримання лицьової металізації, обов'язково слід зазначити ще один важливий момент. Як зазначалося вище, глибина залягання р-п переходу, отриманого в результаті дифузії фосфору, складає близько 0,5 мкм. Впікання срібної пасти повинно забезпечити насичення металу якомога глибше в n-шар кремнієвої пластини, але при цьому необхідно не допустити його проникнення на глибину, де відбудеться його зустріч із р-шаром. В цьому випадку, через всталений електричний контакт між двома типами провідника, сонячний елемент стане короткозамкненим. Саме в цьому і полягає складність виконання операції впікання пасти - з одного

боку, щоб забезпечити надійність з'єднання, метал повинен якомога глибше проникнути в глибину пластини, а з іншого - надмірне проникнення викличе відмову пластини. Щоб досягти такої точності, термообробку пластин з нанесеною пастою проводять в особливих високошвидкісних печах, в яких вдається досягти пікового температурного впливу на пластину протягом короткого (близько 10-15 секунд) відрізка часу.

При використанні застарілої технології, при якій впалювання проводиться повільними конвеєрними печами, пластини знаходяться в зоні інтенсивного термічного впливу досить довго - близько 3 хвилин. Слід зазначити, що і в цьому випадку вироблені сонячні елементи мають в цілому прийнятними параметрами, але використання сучасних технологічних процесів, удосконалених за складом паст і високошвидкісних печей дозволяє в підсумку отримати виріб, який має ККД, як мінімум, на 0,5 відсотків більше. Така надбавка дозволяє за рік значно збільшити сумарну потужність випущеної продукції [7].

1.3.6 Металізація тильних контактів кремнієвих ФЕП

На тильну поверхню сонячного елемента зазвичай наносять два типи металу. Це пов'язано з тим, що на відміну від лицьової металізації, яка виконує виключно функцію електричного контакту, на тильну металізацію покладається ще одна додаткова задача. Практично всю тильну поверхню пластини покриває суцільний шар алюмінію, в якому передбачено кілька отворів, які служать для формування в них срібної металізації, яка виконує функцію контакту.

Необхідність нанесення суцільного алюмінієвого шару полягає в тому, що він виступає свого роду дзеркалом для вільних носіїв заряду.

Тільки в цьому випадку мова йде не про оптичне, а енергетичне дзеркало. Як вже говорилося вище, вільні дірки і електрони мають властивість з часом рекомбінувати - здійснювати перехід з вільного стану в пов'язане. Рекомбінації відбувається, якщо в одному місці зустрінуться два заряди з різними знаками. Нанесення шару алюмінію покликане уникнути одного з крайніх видів рекомбінації - поверхневої. Справа в тому, що будь-яка поверхня кремнієвої пластини - це безліч обірваних зв'язків кристалічної решітки (візуально це можна уявити на зразок залізобетонної плити зі зруйнованими торцями, звідки хаотично стирчать кінці арматури). Ці обірвані зв'язки виступають в ролі «пасток», поглинаючих вільні носії заряду. Щоб звести до мінімуму вплив даного типу рекомбінації за допомогою алюмінієвої металізації створюють тильне поле (загальноприйнята аббревіатура - BSF, від англійського back side field), яке повинно віддзеркалювати носії заряду, не даючи їм можливості рекомбінувати, тим самим - збільшуючи кількість частинок, що створюють електричний струм.

Використання алюмінієвої металізації, що наноситься на тильну сторону сонячного елемента дозволяє збільшити генерацію на десятки МВт в порівнянні з панелями, які не мають шар алюмінію на неробочому боці. Якщо взяти стандартну сонячну панель потужністю 24 В, то нанесення шару алюмінію збільшує потужність в середньому на 0,5 В, що становить цілих 2% збільшення значення потужності. Якщо підсумувати всі зазначені вище способи підвищення потужності, то можна відзначити, що всі вони окремо дозволяють незначно збільшувати продуктивність, але в цілому це призводить до істотного збільшення потужності.

Суцільний шар алюмінію на тильній стороні фотоелектричного елемента формується трафаретним друком. У цьому випадку просто коригується малюнок трафарету, а також параметри сітки, використовуваної для нанесення пасти. Через те, що входять до складу

пасти частки алюмінію за розміром більші, то і сітки доводиться використовувати з більшими ячейками, ніж використовуються для нанесення паст які містять срібло. Крім того, є відмінності як в натягу сітки, так і параметрах, і особливості самого процесу. Основна відмінність полягає в тому, що пасту необхідно просушити в спеціальній печі після нанесення кожного шару. І тільки після того, як нанесені і просушені всі три шари (1 - на лицьовій стороні і 2 - на тильній), пластина відправляється на процес впалювання.

Якщо аналізувати в цілому весь процес трафаретного друку, то слід зазначити, що він - досить примхливий, тому вимагає певного досвіду і навичок. Наприклад, велике значення має температура повітря і вологість в цехах, наявність протягів - ці фактори впливають на багато властивостей паст, наприклад, на в'язкість. Навіть зміна температури у виробничому приміщенні на 2-4 градуси зажадає трудомісткою перенастроювання всіх технологічних процесів. Крім того, при підготовці необхідно враховувати умови і термін зберігання паст, налаштування принтера, стан ракеля, а також характеристики повітря, яке буде нагріватися в печі. Складність операції формування металізації ще і в тому, що це - остання операція в технологічному процесі. До цього часу вже минуло накопичення помилок, що сталися на попередніх стадіях, наприклад, на початку виготовлення всі заготовки мають практично однакові розміри і параметри. Але після виконання цілого ряду операцій пластини навіть в одній партії можуть істотно відрізнитися, тому домогтися оптимальних кондицій для проведення металізації значно складніше, ніж для початкових операцій. Своєрідною розрадою за подолання всіх труднощів можна вважати той факт, що це - остання операція і по її закінченні буде отримано закінчений сонячний елемент, який буде необхідно протестувати, розсортувати по параметрам і підготувати до відправки покупцеві [7].

1.3.7 Тестування і сортування готових сонячних елементів

Перед відправкою споживачеві будь-який виріб, незалежно від ступеня складності, має пройти тестування з метою перевірки його працездатності і параметрів. І в цьому плані готові сонячні панелі не виняток, але з їх тестуванням є певні труднощі.

Пов'язані вони з тим, що продуктивність панелі залежить від дуже великої кількості параметрів. Перш за все, велике значення має освітленість, яка сильно змінюється не тільки залежно від часу дня, але і також від пори року, географічної ширини, хмарності і т.д. Саме тому, щоб отримати результати тестування різних сонячних панелей можна було вважати коректними і їх можна було порівнювати, необхідно створити рівні умови, іншими словами - стандартизувати умови тестування та вимірювання параметрів сонячних елементів:

Інтенсивність випромінювання - основний параметр, що характеризує сонячне випромінювання, виражається в потужності, що припадає на одиницю площі. Цей параметр сильно відрізняється для різних районів Землі, наприклад, максимальне значення інтенсивності сонячного випромінювання може досягати значення в 1300 Вт на квадратний метр. Стандартне значення інтенсивності випромінювання, прийняте для зручності і єдності умов тестування сонячних панелей, становить 1 кВт / кв.м.

Спектральний склад світла - визначає, як розподілена потужність сонячного випромінювання в залежності від довжини хвилі. Це другий за важливістю параметр для тестування сонячних панелей, спеціально для його характеристики введено поняття «повітряна маса» (Air Mass - AM). Значення повітряної маси AM0 відповідає спектральному складу випромінювання за межами атмосфери Землі, а повітряна маса AM1 - визначає випромінювання, яке досягає поверхні Землі в тому випадку,

коли Сонце розташоване строго над місцем вимірювання, іншими словами - промені світла подолали 1 атмосферу. Для проведення тестування обраний АМ1,5, який відповідає спектральному складу світла, який пройшов 1,5 атмосфери.

Температура - ще один важливий параметр, який впливає на точність проведення тестування. Відомо, що обсяг виробленої електроенергії залежить від температури сонячної батареї, при підвищенні температури обсяги генерації електрики скорочуються. Тому прийнято проводити тестування при температурі повітря 25 градусів за Цельсієм.

Тестування сонячного елемента дозволяє виміряти кілька важливих параметрів:

- струм короткого замикання J_{SC} ,
- максимальну потужність P_{max} ,
- напруга холостого ходу U_{xx} ,
- коефіцієнт корисної дії η (яка частина сонячної енергії, що падає на плоску поверхню сонячної панелі, перетворюється в корисну електричну потужність на навантаженні).

Вимірювання параметрів і характеристик сонячних панелей проводиться з використанням тестерів або тестерів-сортувальників, які можуть бути імпульсними або виробляти опромінення безперервної дії. Перевага імпульсних тестерів в тому, що завдяки дуже короткочасного випромінювання, сонячна панель не встигає нагрітися, що значно збільшує точність і достовірність одержуваних характеристик. Крім того, тестери класифікують за типом ламп, які створюють випромінювання з різною спектральною потужністю.

Стандартний тестер складається з еталонного сонячного елемента і вбудованого комп'ютера, узагальнюючого отримані при вимірюванні значення і приводить їх до значень, які були б отримані при повному дотриманні стандартів вимірювання. Це тільки на перший погляд вимір

представляється досить простий і тривіальним завданням, але насправді, щоб отримати коректні значення, необхідно врахувати цілий ряд факторів, основними з яких можна виділити наступні:

Оскільки виробляється сонячним елементом електричний струм прямо пропорційний інтенсивності освітлення, при проведенні тестування необхідно домогтися стабільності освітленості, її значення повинно бути відомим і постійним.

Необхідно досягти якомога більшої однорідності світла по всій поверхні панелі, що тестується.

Спектральний розподіл створюваної освітленості повинно максимально точно відповідати спектральному розподілу, характерному для природного сонячного світла.

Необхідно визначити температуру сонячного елемента і підтримувати її фіксованою протягом всього часу тестування.

Буде потрібно виключити нестабільність напруги в електричному ланцюзі вимірювального комплексу і безпосередньо на контактах - падіння напруги істотно впливає на точність проведених вимірювань.

Домогтися однорідності випромінювання можна, скориставшись двома найпоширенішими способами:

Задіяти точкове джерело випромінювання - в цьому випадку необхідної однорідності можна домогтися, розносячи тестований зразок сонячної панелі і джерело світла на значні відстані, наприклад, на кілька десятків метрів.

Скористатися спеціальною оптикою з розсіюючими і відображають елементами - досить складний в плані практичної реалізації спосіб, адже в цьому випадку доведеться постійно контролювати налаштування обладнання, своєчасно вносячи необхідні корективи. Крім того, буде потрібно компенсувати вплив рефлектора (а також і інших

використовуваних оптичних приладів) на спектральний розподіл потужності випромінювання, застосувавши додаткову фільтрацію.

У першому варіанті необхідно часто контролювати і налаштовувати обладнання, а також компенсувати вплив рефлектора і інших оптичних елементів на спектральний розподіл за допомогою додаткової фільтрації, що призводить до великих труднощів у використанні. У другому варіанті необхідно однорідність досягається рознесенням джерела та тестової образу на значну відстань. Найбільш поширеними в промисловості є імпульсні тестери з ксеноновим лампою.

Отже, вище були викладені основи традиційної технології, розробленої в Україні та впровадженої в серійне виробництво. Це була, напевно найбільш поширена технологія створення кремнієвих сонячних елементів з контактами, нанесеними методом трафаретного друку. Як може здатися, процес виробництва фотоелектричних перетворювачів досить простий в порівнянні з виробами традиційної мікроелектроніки. Але це тільки на перший погляд. Насправді в технології фотоелементів існує величезна безліч труднощів, підводних каменів і нюансів.

1.4 Зниження втрат енергії в ФЕП

Для зниження оптичних втрат, пов'язаних з неповним використанням падаючого на поверхню фотоелектричного перетворювача випромінювання, в даний час найбільш широко застосовуються такі методи:

- структурування поверхні, що призводить до зниження інтегрального коефіцієнта відображення ФЕП,
- нанесення на поверхню ФЕП одно- або двошарового антивідбиваючого покриття,

- зменшення площі контактів на лицьовій поверхні для зниження втрат на затінення,
- нанесення на тильну поверхню ФЕП металевого шару, що збільшує ефективність поглинання довгохвильового випромінювання за рахунок його багаторазового проходження через обсяг напівпровідника,
- зменшення глибини емітерного переходу і зниження концентрації легуючої домішки поблизу лицьової поверхні для підвищення чутливості ФЕП в короткохвильової частини спектра.

Електричні втрати енергії зазвичай зменшуються за допомогою таких методів:

- вибір оптимального кроку і товщини контактних шин на лицьовій поверхні для зниження послідовного опору ФЕП,
- використання гетерируючих обробок, що збільшують час життя неосновних носіїв заряду,
- пасивація лицьовій поверхні для зниження швидкості поверхневої рекомбінації,
- пасивація тильній поверхні і створення ізотипних переходу,
- мінімізація площі контактів і додаткове легування приконтактних областей для зменшення рекомбінаційних втрат на кордоні розділу метал-напівпровідник.

1.5 Дефекти кремнієвих ФЕП

У напівпровідникових матеріалах, використовуваних при виробництві фотоелектричних перетворювачів (ФЕП), спочатку мають місце дефекти різного типу, які залежать в першу чергу від способу і умов отримання напівпровідника. Активність дефектів визначається їх типом, розміром поля деформації, взаємодією дефектів один з одним і домішками,

розташуванням дефектів по відношенню до активних областях ФЕП, типу і особливостями виготовлення ФЕП.

Різні термічні і механічні процеси, які мають місце на всіх етапах виготовлення твердотільних ФЕП, можуть призводити до появи нових структурних дефектів, а також додаткових домішок в оброблюваному матеріалі. Крім того, в ході проведення технологічних операцій можливі зміни природи існуючих дефектів і розвиток нових дефектів. Дефектообразование на кожній стадії технологічного процесу сильно залежить від попередніх операцій і режимів проведення подальших операцій.

Структурні дефекти суттєво впливають на тривалість життя носіїв заряду і питомий опір матеріалу, що призводить в результаті до зміни вольтамперних характеристик ФЕП. Дефекти викликають збільшення струмів витоків, призводять до появи локального пробою р-п переходу, неоднорідності фронту дифузії домішок, обриву металізації, проколів оксиду, в свою чергу призводить до деградації ФЕП, а також зниження відсотка виходу придатних виробів і їх надійності.

До вихідних дефектів структури фотоелектричних перетворювачів відносяться агломерати точкових дефектів, дислокації і їх скупчення, планарні дефекти типу двійників, дефекти упаковки, межі зерен, а також преципітати і мікродефекти, які розташовані всередині зерен, макродефектів матеріалу і т.п. Відхилення в ході проведення технологічних операцій, забруднення поверхні і об'єму напівпровідникового матеріалу, рідких і газоподібних технологічних середовищ, термічні і механічні процеси також призводять до появи і розвитку дефектів, пов'язаних з недосконалістю конструкції ФЕП.

При дослідженні зразків були виявлені наступні види конструктивних дефектів кремнієвих ФЕП: дефекти структури і забруднення поверхні кремнієвих пластин, дефекти структури

антивідбиваючим покриття (АВП), нерівномірність глибини залягання тильній ізотипних переходів, механічні відколи по периметру пластин, дефекти контактної металізації.

Залишки порушеного шару кремнію призводять до збільшення швидкості поверхневої рекомбінації і зменшення спектрального відгуку ФЕП. Нерівномірність висоти пірамід текстури може бути причиною нерівномірності товщини АВП і, відповідно, збільшення інтегрального коефіцієнта оптичного відбиття від поверхні ФЕП. Наявність на поверхні пластин частинок металу та інших забруднень призводить до шунтування емітерного переходу.

Тріщини і пори в АВП виникають при високотемпературної обробки пластин внаслідок відмінності коефіцієнтів термічного розширення матеріалу покриття і кремнію. Ці дефекти призводять до зменшення оптичного коефіцієнта пропускання АВП і збільшення оптичних втрат.

Механічні відколи з'являються при контактах пластин з технологічним оснащенням, пінцетами і т.п., а також в результаті неакуратних маніпуляцій з пластинами. Механічні з тих пір є причиною утворення в пластинах мікротріщин, які призводять до істотної деградації електричних параметрів ФЕП.

До дефектів контактної металізації відносяться:

- Розриви і нерівномірність ширини срібною контактної шини, поява білих ділянок і відхилення геометрії малюнка металізації внаслідок дефектів трафарету при нанесенні контактів методом трафаретного друку.
- Нерівномірність товщини металізації.
- Відсутність адгезії лицьовій або тильній контактної металізації в результаті відхилення від оптимальних режимів вжигання і забруднень на поверхні пластин.
- Відшарування і відпадання алюмінієвої металізації через різницю коефіцієнтів термічного розширення кремнію і алюмінію.

Дефекти контактної металізації призводять до виникнення механічних напруг пластин, зменшення щільності струму короткого замикання і неможливості з'єднання ФЕП в модулі для отримання заданих значень струму і напруги в робочій точці [7].

2 МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ ФЕП

При досягнутому на даний час рівні розвитку вітчизняної електронної промисловості коефіцієнт корисної дії (ККД) кращих зразків кремнієвих фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) вітчизняного виробництва з р-п-структурою при 25 С та опроміненні в режимі АМ0 досягає 14 %. Така обставина обумовлена, перш за все зниженою приблизно у 1,2 рази густиною фотоструму вітчизняних ФЕП. Перспективним способом її збільшення є підвищення часу життя неосновних носіїв заряду в базовому кристалі ФЕП, наприклад, шляхом зниження концентрації легуючої домішки. Проте промисловий випуск ФЕП такої конструкції відсутній. В зв'язку з цим перспективною є розробка фізично обґрунтованого підходу до оптимізації конструктивно-технологічних рішень мультикристалічних кремнієвих ФЕП з р-п-структурою [9,10].

2.1 Моделювання кремнієвих сонячних елементів з використанням програми PC1D

Для моделювання фізичних процесів і розрахунків основних параметрів сонячних елементів було використане програмне забезпечення, розроблене дослідницьким центром фотоелектричних систем університету Нового Південного Уелса у Сідней Паулем А. Басоре и Дональдом А. Клагстоном, під назвою PC1D версія 5.9. Комп'ютерна програма PC1D широко використовується для моделювання кристалічних сонячних елементів. Дана версія програми має ряд переваг: інтерактивне графічне середовище для створення моделі сонячного елемента (рис. 2.1), простота

зіставлення експериментальних і теоретичних результатів, дуже висока обчислювальна здатність, покращена модель ефектів генерації і рекомбінації. Акцент в цій програмі зроблений на достовірні відомості широкого діапазону параметрів елементів і граничних умов.

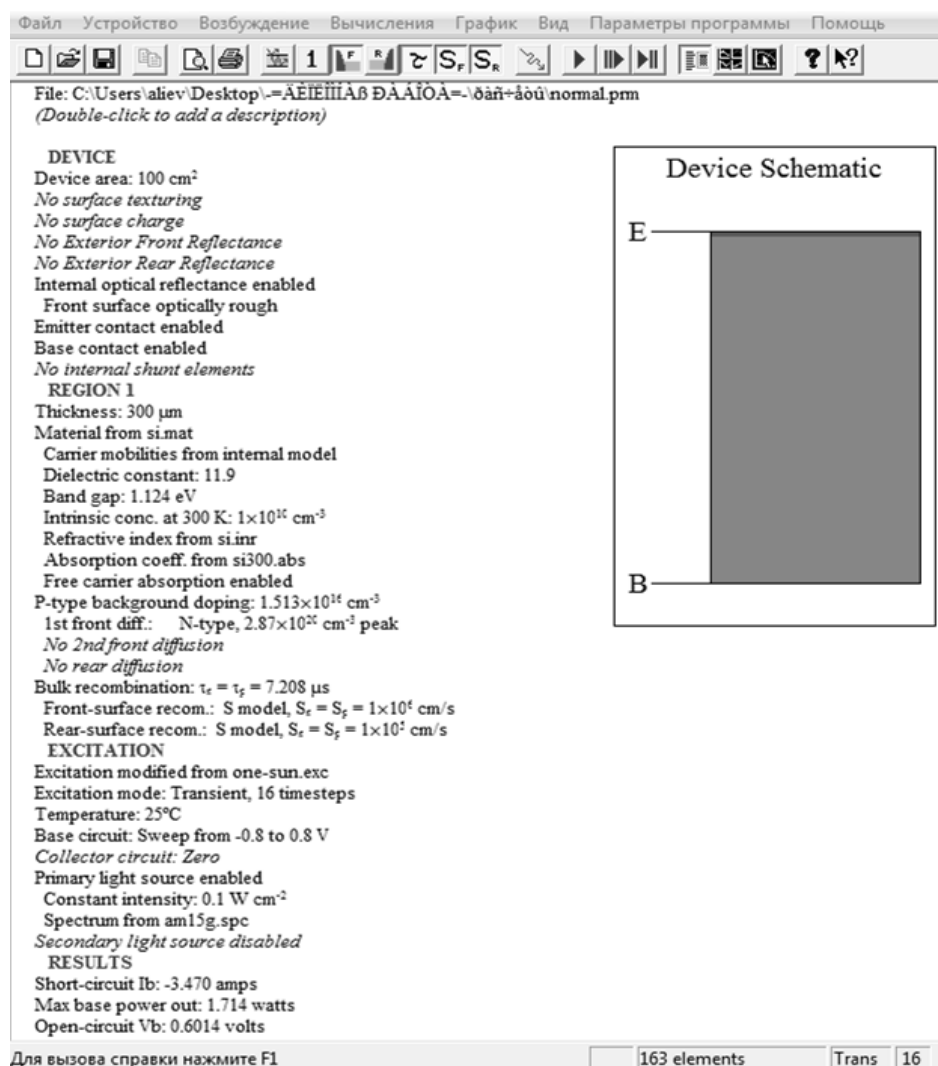


Рисунок 2.1 – Інтерфейс комп'ютерної програми PC1D

Моделювання характеристик сонячного елемента в програмі PC1D полягає в числовому методі розв'язку рівнянь (два рівняння перенесення Больцмана і рівняння Пуассона) виходячи з геометрії пристрою і спектру випромінювання.

$$\begin{cases} \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{q} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = p(x) + n(x) + N_D - N_A \\ -\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial j_n(x)}{\partial x} = G_n(x) - R_n(x) \\ \frac{1}{q} \cdot \frac{\partial j_p(x)}{\partial x} = G_p(x) - R_p(x) \end{cases} \quad (2.1)$$

де ε - відносна діелектрична проникність шару кремнію,
 ε - електрична постійна, q - заряд електрона,
 $p(x)$ і $n(x)$ - концентрація дірок і електронів в шарах,
 φ - електростатичний потенціал, N_D і N_A - концентрації донорів і акцепторів в шарах,

j_n і j_p - щільності електронного та діркового струмів,

$G_n(x)$ і $G_p(x)$ - швидкості генерації електронів і дірок,

$R_n(x)$ і $R_p(x)$ - швидкості рекомбінації електронів і дірок.

Ці рівняння розв'язуються спільно з використанням схеми дискретизації. PC1D використовує квазіодновимірну модель, тобто кількість областей в пристрої обмежена.

Програма PC1D працює наступним чином:

1. Задається ряд параметрів сонячного елемента: температура, товщина текстурованого шару, концентрація легуючих домішок, коефіцієнт відбиття, час життя нерівноважних носіїв заряду, наявність поверхневого заряду, параметри шунтуючих елементів, параметри безпосередньо самого матеріалу і освітлення.

2. Результатами розрахунків є струм короткого замикання, напруга холостого ходу і потужність, що виробляється сонячний елемент.

3. Також в PC1D є можливість побудувати графіки залежностей вихідних параметрів від вхідних.

3 ОПТИМІЗАЦІЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЕП

3.1 Залежність ККД ФЕП від легування областей

Концентрацію легуючих домішок для будь-якого напівпровідника вибирають виходячи з ряду умов. Внаслідок розсіяння рухливість електронів і дірок зменшується із зростанням концентрацій донорної і акцепторної домішок. Крім того, при великій концентрації домішок може зменшитись час життя нерівноважних носіїв заряду внаслідок спотворення кристалічної ґратки і комплексоутворення. Тобто завданням розрахунків є знаходження значень концентрацій донорної і акцепторної домішок при яких ККД сонячного елемента буде максимальним.

В результаті розрахунків параметрів сонячного елемента можна побудувати графік залежності ККД від концентрації домішок в емітері при різному фоновому легуванні (рис. 3.1).

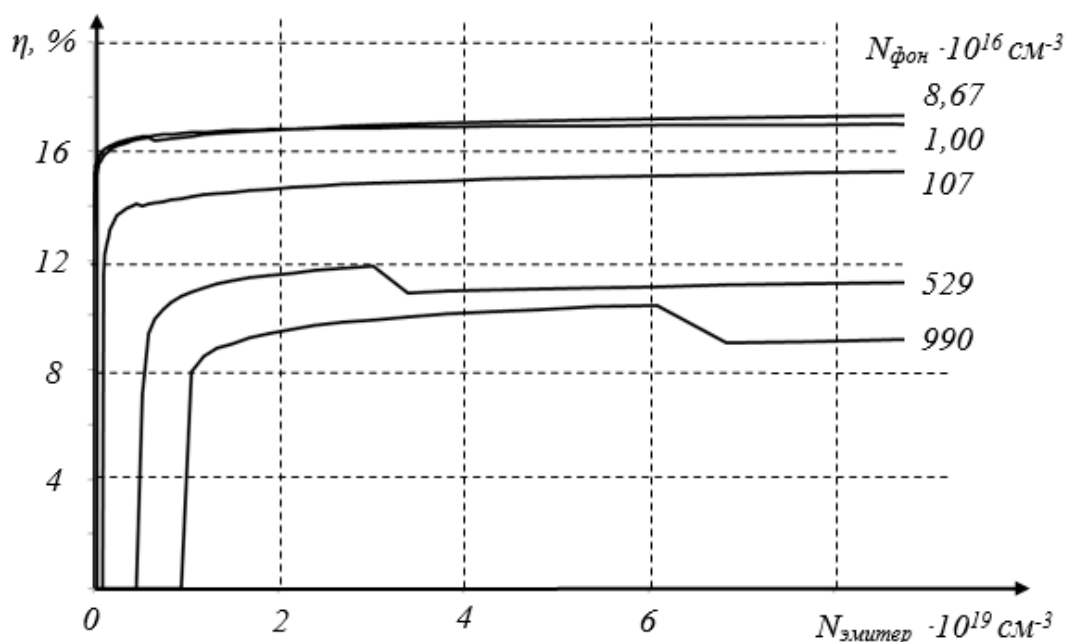


Рисунок 3.1 – Графік залежності ККД від концентрації домішок при однорідному легуванні (кремнієвий сонячний елемент площею 100 см^2 при $P_S=0,1 \text{ Вт/см}^2$)

Розрахунки про які говорилося вище проводилися за умови, що домішка розподілена однорідно по всій області сонячного елемента. З графіка можна встановити, що максимальна ефективність сонячного елемента досягається при фоновому легуванні (*p*-типу) $8,67 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і при концентрації домішок в емітері (*n*-типу) $3,91 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В ході вивчення залежності ефективності сонячного елемента від концентрації домішки було встановлено, що при створенні градієнту концентрації домішок по глибині сонячного елемента утворюється поле. Якщо базовий шар сонячних елементів (*p*-типу), легований нерівномірно і концентрація акцепторів в *p-n*-переході нижча, ніж в глибині шару, то виникає електричне поле, що допомагає збиранню створених світлом в базовому шарі надлишкових носіїв заряду (в цьому випадку діє не лише дифузійний, але і дрейфовий механізм збирання). Це, з одного боку, зменшує напругу холостого ходу, через зростання зворотного струму насичення при зменшенні потенційного бар'єру (при зниженні міри легування бази в *p-n*-переході), а з іншого — призводить до значного погіршення дифузійної довжини і часу життя нерівноважних носіїв заряду (при збільшенні ступеня легування віддалених від *p-n*-переходу областей базового шару).

Обидва відмічені явища можуть в значній мірі знизити ефект поліпшення коефіцієнта збирання, обумовлений введенням поля в базовий шар (зазвичай рівномірно легований) за рахунок його неоднорідного легування. При порівняно невеликих перепадах концентрацій в базовому шарі (10^{16} біля *p-n*-переходу і $2 \cdot 10^{19}$ — $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в глибині бази) можна збільшити ККД кремнієвих елементів шляхом введення поля, зберігши на досить високому рівні діодні параметри *p-n*-переходу і час життя нерівноважних носіїв заряду в базовому шарі.

Для створення високоефективних сонячних елементів можна було б використовувати майже власний кремній, продифундувавши домішки *n*- і

p -типу з обох боків кремнієвої пластини таким чином, аби отримати на необхідній відстані від поверхні p - n -перехід і одночасно оптимальний градієнт домішки з другого боку пластини. Виявилось, що сонячні елементи n^+p - p^+ - або p^+n - n^+ - структур мають вищий ККД, ніж елементи з p - n^+ - або n - p^+ - структур. Потенційний бар'єр в таких елементах, відбиває неосновні носії від тильного контакту, збільшуючи їх ефективну дифузійну довжину, і фактично зводить до нуля швидкість поверхневої рекомбінації на границі розділу базовий шар — тильний металевий контакт. Декілька зменшується також зворотний струм насичення елементів. Переваги сонячних елементів з такою структурою позначаються у тому випадку, коли дифузійна довжина неосновних носіїв в базовому шарі більше товщини базового шару.

3.2 Залежність ефективності ФЕП від часу життя нерівноважних носіїв заряду

ККД сонячного елемента безпосередньо залежить від ефективного часу життя нерівноважних носіїв заряду. У свою чергу, час життя визначається вмістом домішок, які можуть призводити до появи рекомбінаційних рівнів в забороненій зоні кремнію. Електрон, перш ніж рекомбінувати з діркою, може захоплюватися деяким локальним рівнем, а вже потім переходити у валентну зону і рекомбінувати з діркою, тобто йде рекомбінація через локальні рівні або рекомбінаційні пастки. Ця рекомбінація і грає, часто, домінуючу роль.

Перед тим, як приступити до розгляду залежності ККД від часу життя нерівноважних носіїв заряду, розглянемо як змінюється струм короткого замикання (рис. 3.2). Струм короткого замикання залежить від ймовірності розділення носіїв в сонячному елементі, яка залежить

головним чином від пасивації поверхні і часу життя нерівноважних носіїв заряду в базі. Чим більше час життя, тим більша кількість носіїв заряду, які приймають участь у створенні струму.

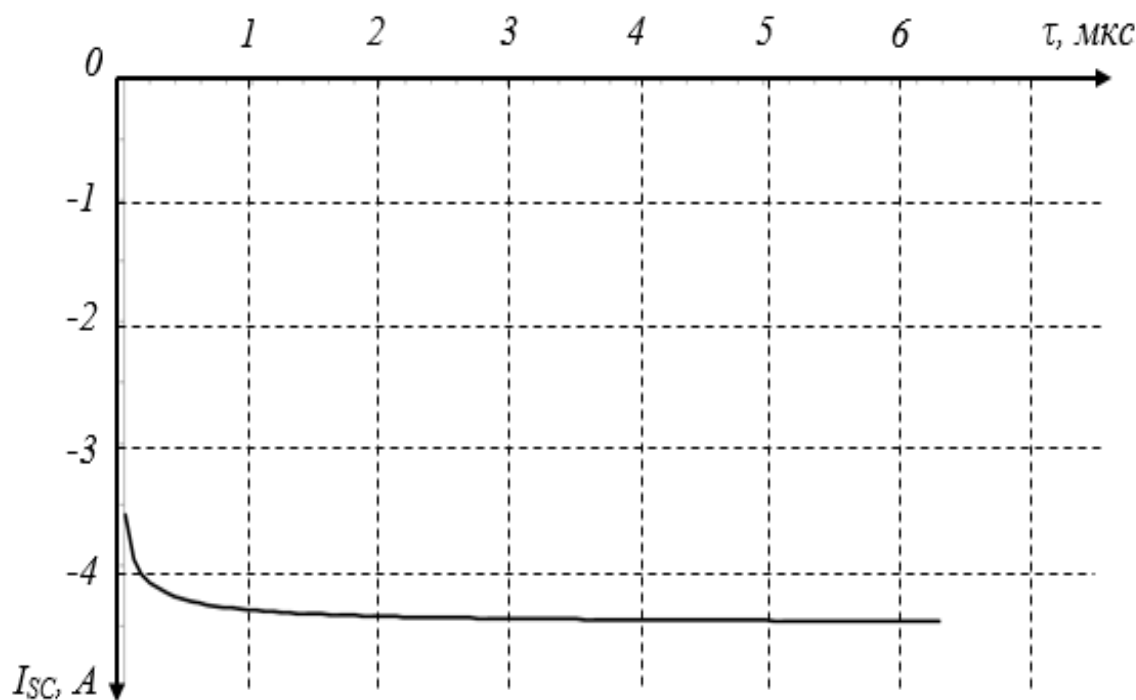


Рисунок 3.2 – Графік залежності I_{sc} від часу життя нерівноважних носіїв заряду τ (Кремнієвий сонячний елемент площею 100 см^2 при $P_s=0,1 \text{ Вт/см}^2$)

Так як час життя нерівноважних носіїв залежить від енергії рекомбінаційних рівнів, то можна побудувати цей відповідний графік залежності (рис. 3.3).

Оскільки ККД безпосередньо залежить від струму короткого замикання, то в результаті розрахунків отримуємо графіки залежностей для ККД сонячних елементів (рис. 3.4 - 3.5)

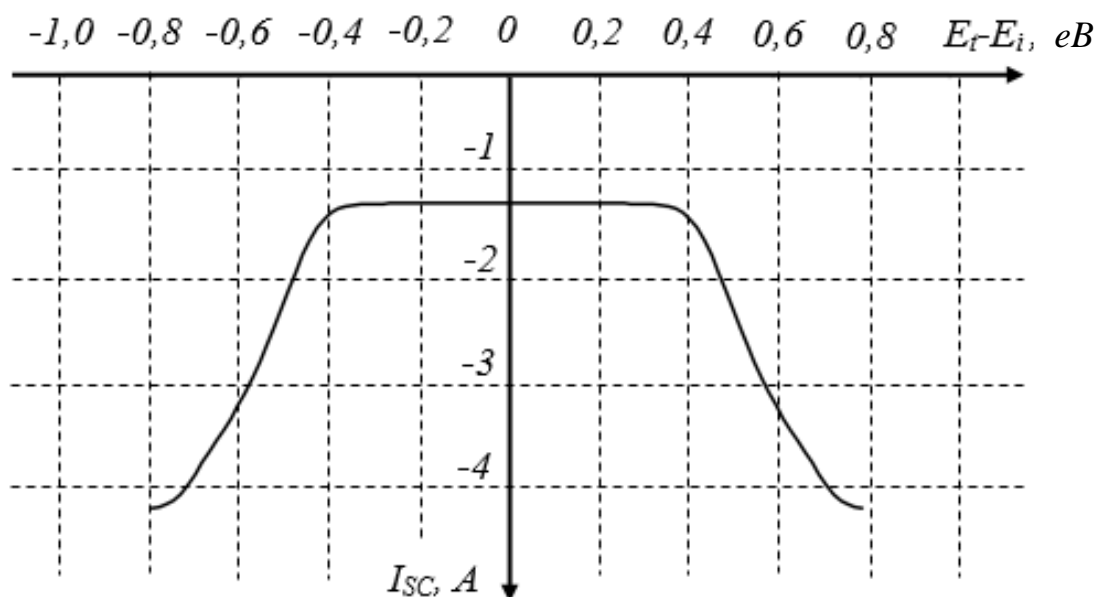


Рисунок 3.3 – Графік залежності I_{sc} від енергії рекомбінаційних рівнів $E_t - E_i$ (Кремнієвий сонячний елемент площею 100 см^2 при $P_S = 0,1 \text{ Вт/см}^2$)

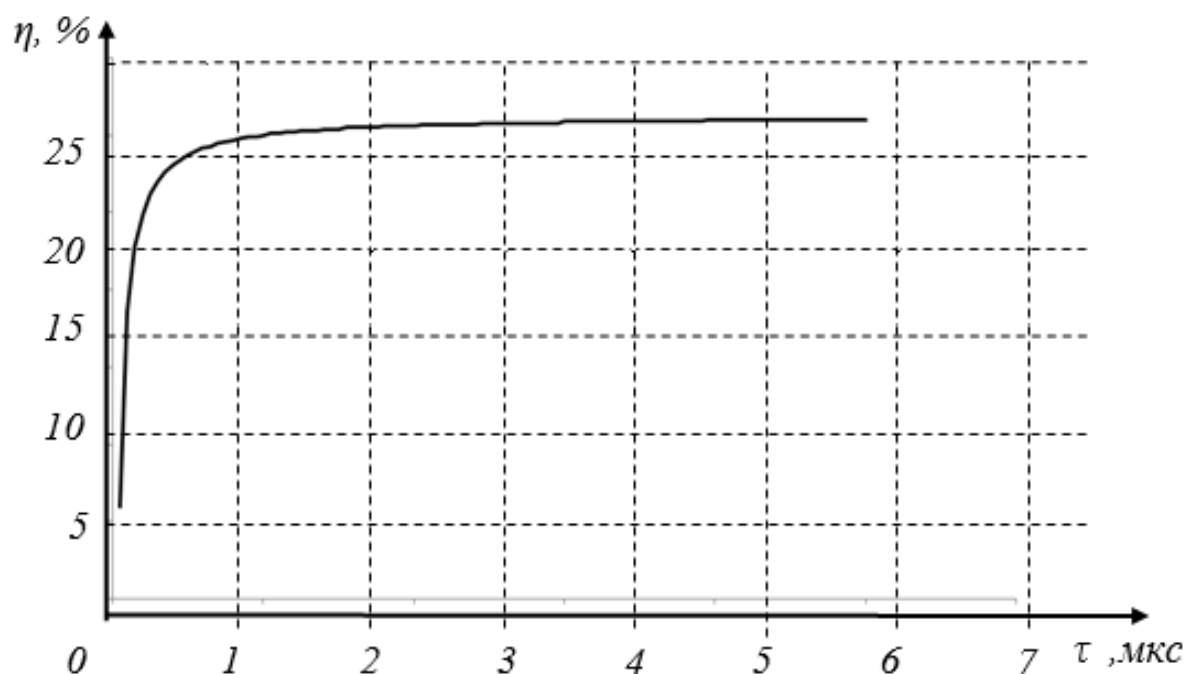


Рисунок 3.4 – Графік залежності ККД від часу життя нерівноважних носіїв заряду τ (Кремнієвий сонячний елемент площею 100 см^2 при $P_S = 0,1 \text{ Вт/см}^2$)

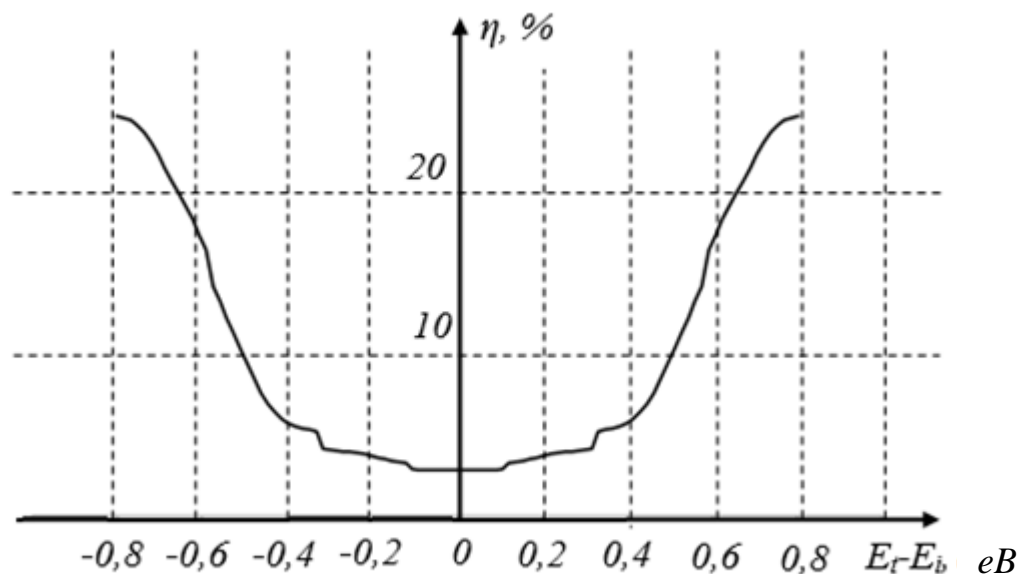


Рисунок 3.5 – Графік залежності ККД від енергії рекомбінаційних рівнів $E_r - E_i$ (Кремнієвий сонячний елемент площею 100 см^2 при $P_S = 0,1 \text{ Вт/см}^2$)

3.3 Залежність ККД сонячного елементу від геометрії текстурованої поверхні

Текстурована поверхня виконує два завдання: знижує оптичні втрати за рахунок ефекту багатократного відбиття світла від граней пірамід і створює умови, при яких шлях проходження світла в елементі не перпендикулярний площині $p-n$ -переходу. Друга обставина в середньому наближає область фотогенерації носіїв заряду до $p-n$ -переходу, тим самим зумовлюючи збільшення ефективності збирання носіїв, особливо в разі фотонів малих енергій.

Текстурована поверхня характеризується двома параметрами: товщиною і кутом. В результаті розрахунків була отримана залежність

ККД сонячного елемента від товщини текстурованої поверхні при різних кутах (рис. 3.6). Із всіх можливих комбінацій була вибрана та, при якій ефективність сонячного елемента найбільша (кут – 83° , товщина – $0,1$ мкм).

Дані залежності легко пояснюються. Світло проходячи через сонячний елемент може відбитися і заломитись кілька разів. І чим більше світло відбиватиметься в сонячному елементі, тим більше ККД.

Спільно з текстурованими поверхнями також використовують і покриття, що поглинає світло. Ясно, що чим вище коефіцієнт поглинання, тим вище ККД сонячного елемента (рис. 3.7). Це легко пояснюється тим, що світло проходячи через поглинаюче покриття відбивається у меншій мірі, ніж без нього.

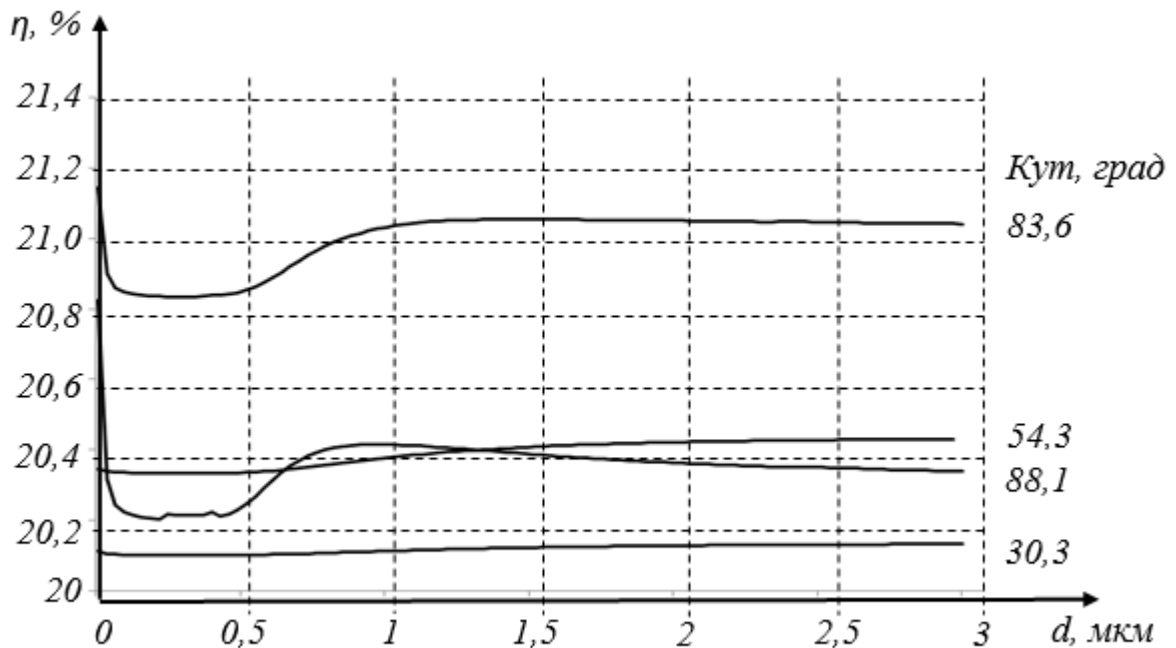


Рисунок 3.6 – Графік залежності ККД від текстурованості поверхні (Кремнієвий сонячний елемент площею 100 см² при $P_s=0,1$ Вт/см²)

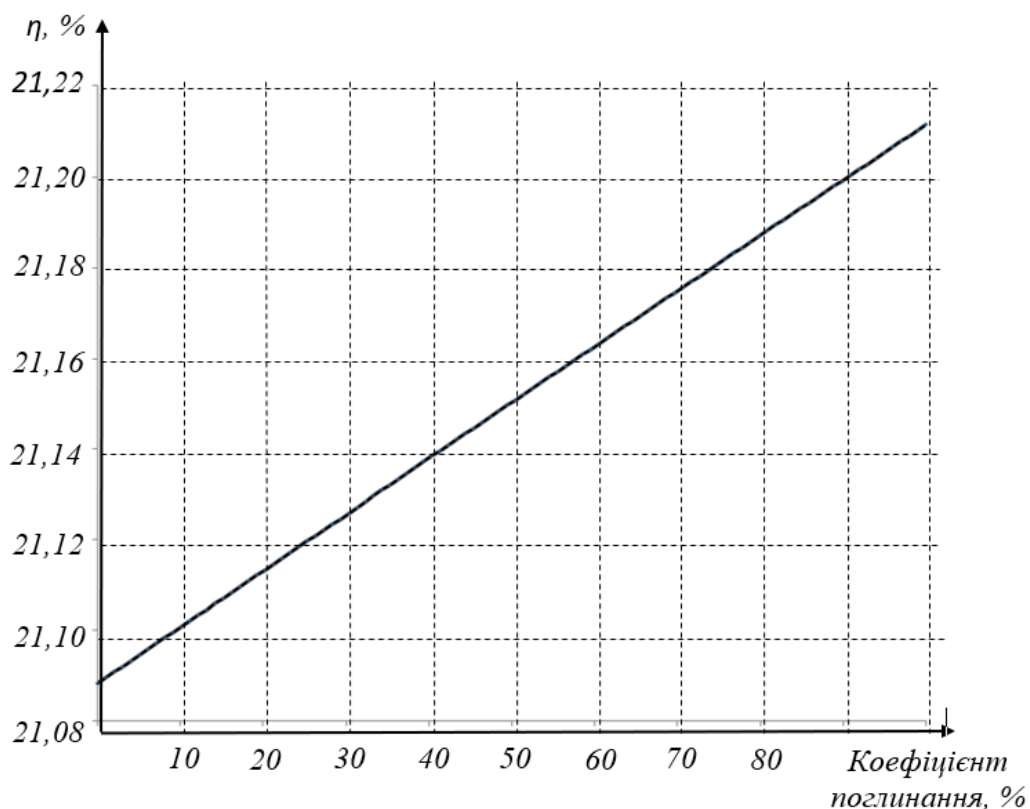


Рисунок 3.7 – Графік залежності ККД від коефіцієнта поглинання (Кремнієвий сонячний елемент площею 100 см^2 при $P_S=0,1 \text{ Вт/см}^2$)

3.4 Вплив питомого опору бази на струм короткого замикання, струм холостого ходу і потужність

У будь-якому реальному сонячному елементі існують втрати потужності, оскільки питомий опір $\rho > 0$. Розглянемо вплив ρ на діодні характеристики сонячного елементу.

Вплив питомого опору бази ілюструє рисунок 3.8, де показано залежність струму короткого замикання від питомого опору ρ .

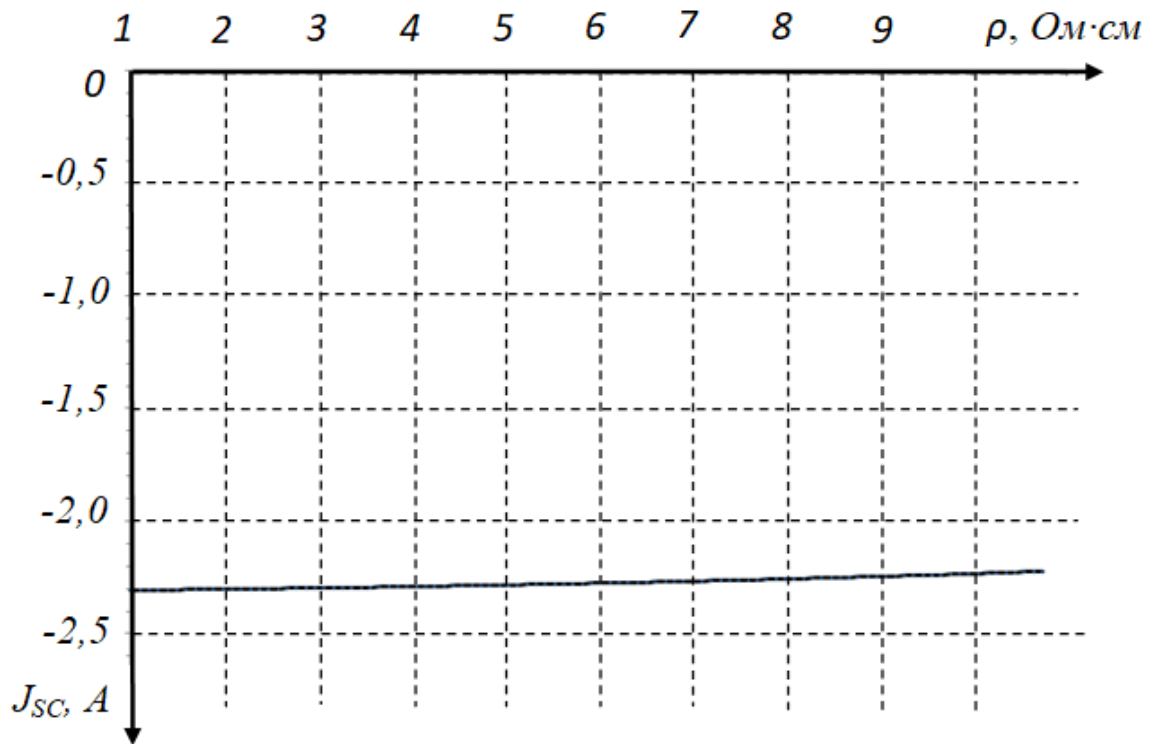


Рисунок 3.8 – Графік залежності I_{SC} від питомого опору бази ρ (Кремнієвий сонячний елемент при $P_s=0,1 \text{ Вт/см}^2$ і $T=300\text{K}$)

При обліку ρ V_{oc} сильно змінюється (рис. 3.9), а I_{sc} змінюється неістотно при досить малих значеннях ρ ; при збільшенні ж ρ характеристика елемента прагне до прямої і наближається до 2,2 А.

Допустиме значення ρ забезпечує втрати потужності (рис. 3.10).

В більшості випадків сонячні елементи мають тонкий фронтальний шар, уздовж якого протікає струм, що збирається контактною сіткою. Оскільки втрати потужності на опорі розосереджені за всім обсягом цього шару, потрібний розгляд точніших моделей.

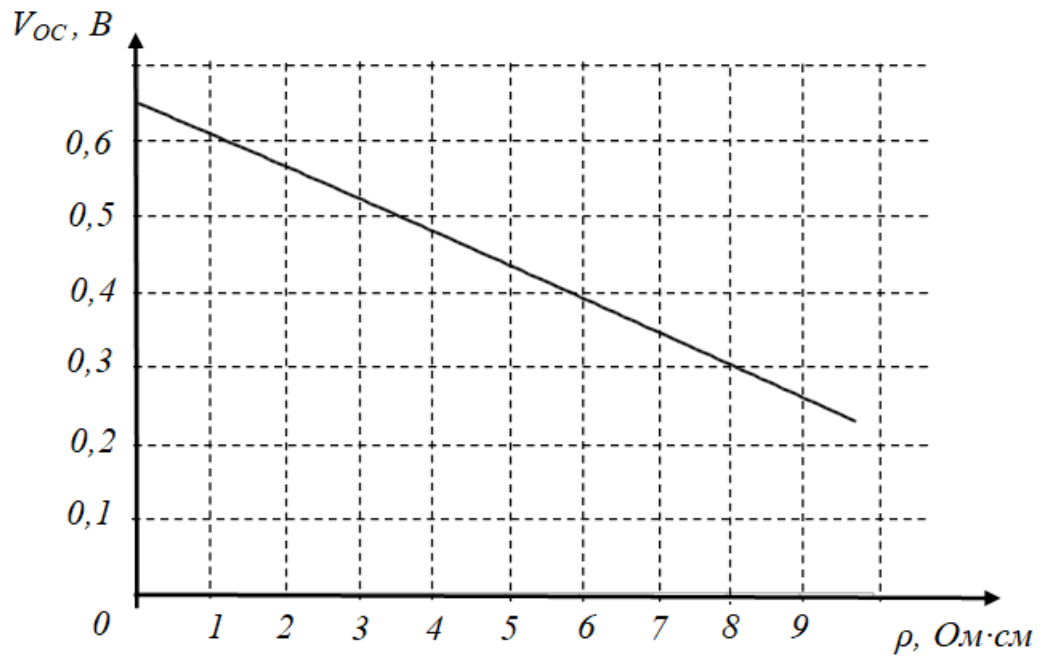


Рисунок 3.9 – Графік залежності V_{OC} від питомого опору бази ρ (Кремнієвий сонячний елемент при $P_S=0,1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ і $T=300\text{К}$)

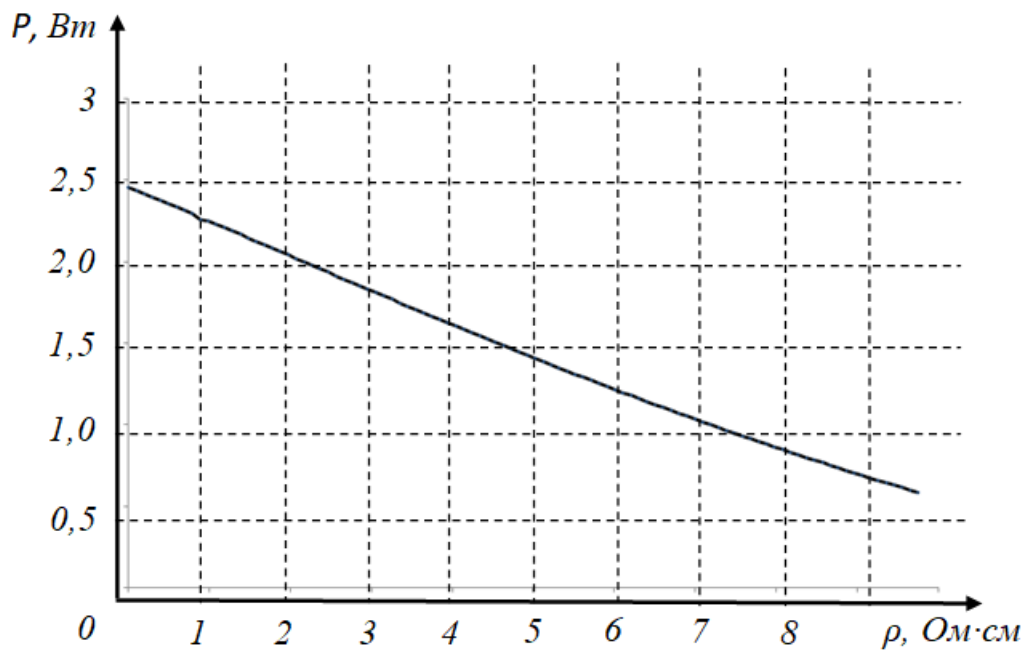


Рисунок 3.10 – Графік залежності потужності P , що виробляється сонячним елементом, від питомого опору бази ρ (Кремнієвий сонячний елемент при $P_S=0,1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ і $T=300\text{К}$)

Вклад питомого опору базовою областю ρ визначається параметрами конструкції сонячних елементів. Так, втрати потужності в тонкому фронтальному шарі (де лінії струму направлені уздовж поверхні приладу) будуть неістотні при умові, що його питомий опір $\rho < 10^{-3} \text{ — } 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, тоді як в базовій області, де струм тече перпендикулярно поверхні, достатньою умовою для зведення втрат до мінімуму є $\rho < 25 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Оскільки у фронтальні шари сонячних елементів є мультикристали, рухливість носіїв в них обмежена розсіянням на границях зерен і для питомого опору може бути характерна висока міра анізотропії. У цих випадках необхідно створювати або дуже високу концентрацію носіїв заряду, або наносити шар прозорого провідного вікна.

Облік впливу внутрішніх ізолюючих шарів в сонячному елементі (таких, як збіднені шари) на опір виявляється складнішим.

Якщо товщина цього шару менше дифузійної довжини носіїв заряду, змінної під впливом локального електричного поля, то опір по суті рівний нулю. При товщині i -шару, значно більшою L_n і L_p , при струмі, обмеженому процесами, що протікають в області просторового заряду, і в разі високих інжекційних струмів опір стає нелінійним і спостерігається залежність $I \sim V^2$.

При високих коефіцієнтах концентрації сонячного випромінювання носії заряду, що фотогенеруються, можуть модулювати провідність у міру того, як під дією світла зростає концентрація як неосновних, так і основних носіїв ($n \approx p$). За цих умов більшому току відповідає більш висока концентрація основних носіїв заряду; незалежно від значення I_L падіння напруги на сонячному елементі не перевищує декілька kT .

З врахуванням вищесказаного можна побудувати графік залежності ККД сонячного елемента від опору бази (рис.3.11).

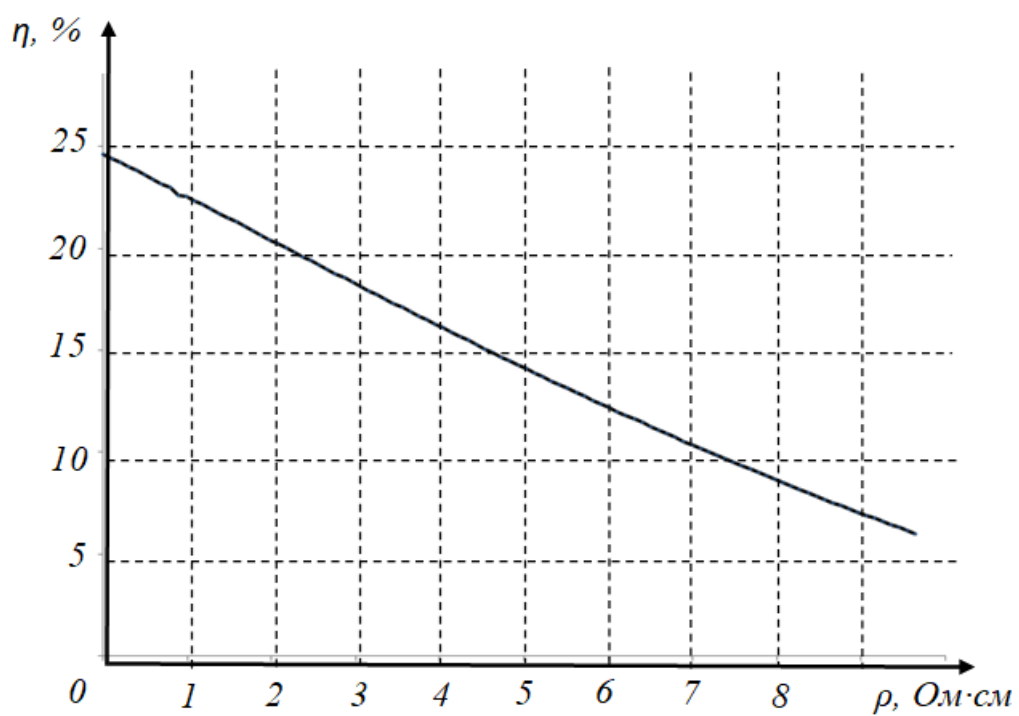


Рисунок 3.11 – Графік залежності коефіцієнта корисної дії η від питомого опору бази ρ (Кремнієвий сонячний елемент при $P_s=0,1 \text{ Вт/см}^2$ і $T=300\text{K}$)

ВИСНОВКИ

1. На моделі сонячного елемента за допомогою програмного пакету PC1D версія 5.9 досліджені залежності струму короткого замикання, напруги холостого ходу, коефіцієнта заповнення і коефіцієнта корисної дії від наступних параметрів: температура, товщина текстурованого шару, концентрація легуючих домішок, коефіцієнт поглинання і час життя нерівноважних носіїв заряду.

2. Виходячи з результатів моделювання високу ефективність фотоелектричних перетворювачів можна досягти варіюючи комбінаціями його параметрів. ККД сонячного елемента можна підвищити формуючи електричне поле біля тильної поверхні за рахунок градієнта концентрації домішки. За рахунок підвищення часу життя в базовому шарі майже досягнуте граничне оптимальне значення струму короткого замикання J_{SC} , втрати на відбиття світла мінімізовані в текстурованих елементах, зростання J_{SC} поліпшено за рахунок поглинаючих властивостей. Зростання коефіцієнта заповнення ff і напруги холостого ходу V_{OC} досягнуто шляхом оптимізації концентрацій носіїв заряду і профілів в базовому і дифузійних шарах.

3. З врахуванням аналізу втрат енергії були проведені розрахунки за допомогою програмного забезпечення PC1D, з яких видно, що максимальний теоретичний ККД сонячного елемента складає 25,4 % (за умови освітлення сонячним випромінюванням із спектром AM1.5 з врахуванням всієї площі елемента).

Слід зазначити, що ККД реальних сонячних елементів може бути менше розрахункових на 3-5%, так як що на експериментальних моделях з'являються деякі похибки, що не описуються формулами в аналітичній моделі. Тому на практиці слід очікувати ККД у реальних сонячних елементів порядку 12-13%.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Як влаштовані і працюють сонячні батареї. URL: <https://pobuduvati.ru/zamiskij-budinok/elektrika/cikavi-elektrotehnicni-novinki/8116-jak-vlashtovani-i-pracjуют-sonjachnibatarei.html>
(дата звернення: 06.12.2019).
2. Борисов О.В. Основи твердотільної електроніки: посібник. – К.: Освіта України, 2011. 462 с.
3. Кремнієві ФЕП. Революційні технології детектування. URL: <https://seltokphotonics.com/info/articles/sipm-revoljutsiyni-tekhnologiyi-detektuvannya/> (дата звернення: 02.12.2019).
4. Ідеальні сонячні клітини. Сонячна будова клітин. URL: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure>
(дата звернення: 22.12.2019).
5. Байэрс Т. 20 конструкций с солнечными элементами/пер. с англ. под ред. М.М. Колтуна. – М.: Мир, 1988. 197с.
6. Пристрій системи на сонячних батареях. Сонячні панелі в Алмати. Дата оновлення: 03.04.2017. URL: <https://ukrenerho.com/pristriij-sistemi-na-sonyachnih-batareyah-sonyachni-paneli-v-almati> (дата звернення: 22.10.2019).
7. Основи технології виробництва кремнієвих сонячних фотоперетворювачів. Дата оновлення: 26.11.2017. URL: <https://avenston.com/articles/fundamentals-of-the-technology-of-production-of-silicon-solar-cells/> (дата звернення: 22.11.2019).
8. Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича. Послідовність технологічних операцій при виготовленні СЕ з кристалічного кремнію. URL: <https://studfile.net/preview/5465464/page:2/>
(дата звернення: 10.11.2019).

9. А.П. Оксанич, В.А. Тербан, С.О. Волохов, та ін., Сучасні технології виробництва кремнію та кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії (Кривий Ріг: Мінерал: 2010).

10. M.A. Green, K. Emery, Y. Hisikawa, W. Warta, Prog. Photovolt: Res. Appl. 22, 1 (2014).

11. Теоретичні відомості. Сонячна електроенергетика – це напрямок енергетики, що займається перетворенням енергії сонячного випромінювання на електричну енергію. URL:<https://mylektsii.ru/1-36523.html>. (дата звернення: 10.11.2019).

12. Кристалічні сонячні батареї високої ефективності: стан та перспективи. URL:<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ee/c5ee-03380b> (дата звернення: 01.09.2019).

13. Принцип роботи сонячних батарей. Їх будова та характеристики. URL:http://mysolarenergyua.blogspot.com/2017/03/blog-post_25.html. (дата звернення: 10.09.2019).

14. Підвищення продуктивності кремнієвих сонячних батарей. URL:<https://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-9-658> (дата звернення: 15.09.2019).

15. Електрорушійна сила. Дата оновлення: 08.10.2019. URL:https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%95%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%80%D1%83%D1%88%D1%96%D0%B9%D0%BD%D0%B0_%D1%81%D0%B8%D0%BB%D0%B0. (дата звернення: 10.09.2019).