

М. Н. Аликулов

*Каршинский инженерно-экономический институт
проспект Мустакиллик, 225, Карши, Узбекистан*

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ И ПРОЦЕССОВ РЕКОМБИНАЦИИ НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

Рассматриваются фотоэлектрические явления в солнечных батареях, а также влияние примесных атомов и рекомбинационных процессов на фоточувствительность фотоэлементов. Разъяснена связь скорости рекомбинации в полупроводниках с концентрацией носителей неравновесного заряда, образующейся под воздействием света. Также показана зависимость времени жизни носителей заряда с расположением центров рекомбинации.

Ключевые слова: кремний, фотоэлемент, примесь, генерация, рекомбинация, полупроводник, фоточувствительность, солнечная батарея.

В связи с постепенным уменьшением запасов углеводородного сырья в недрах земли чувствуется острая необходимость в поиске альтернативных источников энергии и их эффективном использовании. В качестве альтернативных источников энергии можно выделить энергию воды, солнца, ветра, биомассы, геотермальную энергию и тепловую энергию земли. Среди них наиболее перспективным направлением, несомненно, является использование солнечной энергии.

В последние годы широко ведутся научно-исследовательские работы в этом направлении [1–5]. Результаты проводимых исследований применяются во многих сферах и отраслях экономики республики. Разрабатываются системы обеспечения горячей водой жилых и социальных объектов на основе водонагревательных установок, работающих от солнечной энергии. В целях экономии традиционных видов энергии во многих регионах республики устанавливаются и вводятся в эксплуатацию более ста установок альтернативной энергии в год.

Солнечные батареи отличаются простой конструкции, легкостью установки, безопасностью и долгосрочным использованием. Они характеризуются высокой вы-

ходной мощностью, рабочей и максимальной напряженностью, токами и коэффициентом полезного действия (КПД) при преобразовании световой энергии в электрическую.

Солнечные батареи изготавливаются на основе полупроводниковых материалов. Коэффициент полезного действия фотоэлементов, изготовленных из монокристаллов чистого кремния, очень низкий. Солнечные батареи с высоким КПД изготавливаются на основе монокристаллического кремния путем высокотемпературной диффузии. Высокотемпературная диффузия оказывает отрицательное влияние на основные параметры полупроводниковых материалов. Поэтому при создании приборов на основе полупроводниковых материалов необходимо уделять внимание снижению температуры диффузии.

Принцип работы фотоэлементов, изготовленных из полупроводниковых материалов, основан на физических явлениях, происходящих в результате поглощения полупроводниковыми материалами световой энергии. В полупроводниковых материалах в результате поглощения света образуется пара электрон-дырок, которая участвует в

транспортировке электрического тока. При определенных условиях в результате поглощения световой энергии полупроводником образование носителей дополнительных зарядов может изменить электропроводность кристалла (фоторезистивный эффект), или возможно образование электродвижущей силы (ЭДС) между разными сферами с электронными переходами (фотогальванический эффект).

Основными параметрами фотоэлементов являются:

- интегральная чувствительность $S_{\text{и}} = f(I_{\Phi}) S$ (не выше 700 мкА/лм);
- фото ЭДС E_{Φ} (около 0,6 В);
- частота ограниченной чувствительности $f_{\text{огр}}$ (ее значение не превышает нескольких сотен Гц);
- КПД кремниевых солнечных батарей (около 13–19 %) [6].

Остановимся на физических явлениях, влияющих на фоточувствительность солнечных батарей.

В настоящее время широко изучена возможность управления электрофизическими свойствами полупроводниковых материалов посредством ввода примесей, образующих глубокий уровень [7–11]. Следует учесть, что некоторые примесные элементы способствуют повышению чувствительности кремния к световой энергии. Авторами работы [12] на основе Si <S> и Si <Rh> созданы структуры, чувствительные к световой энергии. Повышение чувствительности структуры к свету объясняется неравномерным распределением атомов серы и радия в кремнии. Известно, что под влиянием света в полупроводниках образуются неравновесные носители зарядов, что, в свою очередь, является причиной изменения фотопроводимости:

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= e\mu_n n_0 + e\mu_p p_0, \\ \sigma_{\text{свет}} &= e\mu_n n + e\mu_p p, \\ \Delta\sigma &= \sigma_{\text{свет}} - \sigma_0 = e\mu_n \Delta n + e\mu_p \Delta p, \\ n &= n_0 + \Delta n, \quad p = p_0 + \Delta p.\end{aligned}$$

Здесь μ_n и μ_p – подвижность электронов и дырок соответственно, n и p – концентрация электронов и дырок.

Изменение концентрации электронов (Δn) и дырок (Δp) в примесных полупроводниках объясняется следующим образом.

Атомы примесей образуют в кремнии уровни акцепторного и донорного свойства. Атомы примесей могут быть в нейтральном или ионном виде. Если атомы примесей нейтральны, под влиянием света они ионизируются. Если падающая световая энергия будет удовлетворять условию $\hbar\omega > E_d$, то наблюдается переход электронов с донорского уровня E_d на уровень проводимости E_c . Также при падающей световой энергии $\hbar\omega \geq E_A$ наблюдается переход электронов с зоны валентности E_v на акцепторный уровень E_A . В результате увеличивается концентрация электронов (Δn) и дырок (Δp), что, в свою очередь, приводит к повышению проводимости. Если атомы примесей будут ионизированы из валентной зоны на донорский уровень, наблюдается переход электронов с акцепторного уровня в зону проводимости, что также является причиной повышения концентрации электронов Δn и дырок Δp . Для этого достаточна следующая энергия световых квантов:

$$\begin{aligned}\hbar\omega &\geq E_g - \Delta E_d, \\ \hbar\omega &\geq E_g - \Delta E_A.\end{aligned}$$

Фоточувствительность солнечных батарей, изготовленных на основе полупроводников, связана также со скоростью рекомбинации. В свою очередь, скорость рекомбинации связана с концентрацией неравновесных электронов и дырок. В процессе рекомбинации различаются следующие ее виды, связанные с выделением энергии по отношению к начальному и конечному состояниям электрона:

- рекомбинация «зона-зона»;
- рекомбинация через местные центры;
- поверхностная рекомбинация.

При рекомбинации «зона-зона» электрон непосредственно переходит из зоны проводимости в зону валентности. Под влиянием света из зоны валентности электрон переходит в зону проводимости. В процессе рекомбинации электрон за счет выделения полученной энергии переходит из зоны проводимости в зону валентности (рис. 1).

Количество электронов в зоне проводимости с энергией от E^1 до $E^1 + dE^1$ выражается в виде $N_c(E)f(E^1)dE^1$. Для валентной зоны это выражение имеет вид

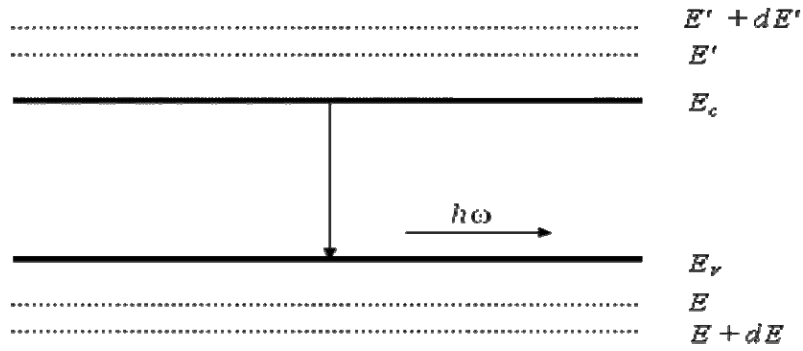


Рис. 1. Процесс рекомбинации «зона-зона»

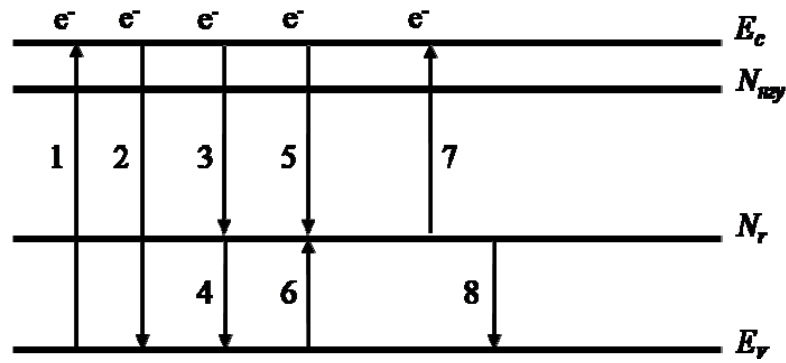


Рис. 2. Генерация и возможные рекомбинационные переходы в кремнии через местные центры

$N_V(E)f(E)dE$. Чем больше в зоне проводимости электронов, а в зоне валентности дырок, тем больше будет число рекомбинаций, которое выражается в следующем виде:

$$dr = W(E^1, E)N_C(E)N_V(E)f(E^1)f(E)dEdE^1. \quad (1)$$

Функция Ферми неравновесных носителей зарядов, образующихся в полупроводниках под внешним влиянием, имеет вид

$$f(E^1) = \left[\exp\left(\frac{F_n - E^1}{kT}\right) + 1 \right]^{-1},$$

$$f(E) = \left[\exp\left(\frac{E - F_p}{kT}\right) + 1 \right]^{-1},$$

$$n = n + \Delta n = N_C \exp\left(\frac{F_n - E_c}{kT}\right),$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_V \exp\left(\frac{E_v - F_p}{kT}\right),$$

$$\begin{aligned} np &= n_0 p_0 \exp\left(\frac{F_n - F_p}{kT}\right) = \\ &= n_i^2 \exp\left(\frac{F_n - F_p}{kT}\right). \end{aligned}$$

Тогда

$$f(E^1)f(E) = \frac{n \cdot p}{N_V \cdot N_C} e^{-\frac{E^1 - E_c}{kT}} e^{-\frac{E_v - E}{kT}},$$

и при интегрировании уравнения (1) получается

$$\begin{aligned} r &= \int dr = \\ &= \iint W(E, E^1)N_C(E^1)N_V(E)f(E^1)f(E)dEdE^1. \end{aligned}$$

Это выражение дает полную рекомбинацию

$$r_n = \gamma np, \quad (2)$$

где γ – коэффициент рекомбинации:

$$\gamma = \frac{1}{N_c N_v} \int_{E^1=E_c}^{+\infty} \int_{E=-\infty}^{E_v} W(E, E^1) N_c(E^1) N_v(E) \times \\ \times e^{-\frac{E^1-E_c}{kT}} e^{-\frac{E_v-E}{kT}} dE dE^1, \\ r_0 = \gamma_r n_0 p_0. \quad (3)$$

Равенство (3) выражает рекомбинацию в темноте при отсутствии внешнего влияния. Скорость рекомбинации образуется при вычитании равенства (3) из равенства (2) только при воздействии внешнего влияния:

$$r_{\text{свет}} = r_n - r_0 = \\ = \gamma_r [(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_0 p_0] = \\ = \gamma_r [n_0 p_0 + n_0 \Delta p + p_0 \Delta n + \Delta n \Delta p - n_0 p_0] = \\ = \gamma_r (\Delta n p_0 + \Delta p n_0 + \Delta n \Delta p).$$

Значит, возникающая под влиянием света скорость рекомбинации связана с концентрацией неравновесных носителей зарядов. Для уменьшения объемной скорости рекомбинации в полупроводниковых материалах необходимо снизить чувствительность к облучению или защитить их от него. В рекомбинациях, возникающих через центры рекомбинации, роль этих центров в запрещенной зоне полупроводников играют энергетические уровни, образуемые атомами примесей. При введении в состав полупроводниковых материалов примесей (Au, Ni, Co, Pt, Ir, Rh, ...), образующих глубокие уровни, изменяется концентрация носителей зарядов, что, в свою очередь, приводит к изменению скорости рекомбинации. Неглубокие уровни ($N_{\text{глуб}}$) не влияют на процесс рекомбинации в кремнии, так как эти центры находятся в полном ионизированном состоянии. На рис. 2 показаны генерация и возможные рекомбинационные переходы в кремнии через местные центры (N_r). Переходы 1, 7 и 8 означают процессы генерации, при этом электроны из зоны валентности или через энергетические уровни, образованные примесными атомами, переходят в зону проводимости. Переходы 2, 3 и 6 обозначают процесс рекомбинации, при этом посредством выделения собственной энергии электроны переходят в зону валентно-

сти или из зоны проводимости переходят на энергетические уровни, образованные примесными атомами. Скорости рекомбинаций, образованных через 2-, 3- и 6-переходы, выражаются следующим образом:

$$r_2 = \gamma_n p e^{\frac{\Delta n}{\tau_n}}, \\ r_3 = \gamma_n n (N_r - n_r), \\ r_6 = \gamma_p p n_r,$$

где n_r – концентрация электронов в центре рекомбинации, γ_n и γ_p – коэффициенты рекомбинации для электронов и дырок.

Скорости генераций, происходящих через 7- и 8-переходы, выражаются следующим образом:

$$g_7 = \alpha_n n_r, \\ g_8 = \alpha_p (N_r - n_r).$$

Изменение концентрации электронов, находящихся в зоне проводимости, происходит в контакте с процессами рекомбинации и генерации

$$\frac{d\Delta n}{dt} = g - \gamma_n n (N_r - n_r) + \gamma_n n_r n_1, \quad (4)$$

$$\frac{d\Delta p}{dt} = g - \gamma_p n_r p + \gamma_p (N_r - n_r) p_1. \quad (5)$$

Для решения уравнений (4) и (5) воспользуемся условием электронейтральности

$$\Delta p = \Delta n + \Delta n_r$$

и условием стационарности

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{d\Delta p}{dt} = 0.$$

Тогда

$$\Delta n_r = \frac{(\gamma_p p_1 + \gamma_n n) N_r}{\gamma_p (p_1 + p) + \gamma_n (n_1 + n)}. \quad (6)$$

При совместном решении уравнений (4), (5) и (6) образуется выражение, характеризующее скорость рекомбинации

$$r = \frac{\Delta n}{\tau_n} = \frac{\Delta p}{\tau_p} = N_r \frac{\gamma_n \gamma_p (np - n_i^2)}{(n_1 + n) \gamma_n \pm \gamma_p (p + p_1)}, \quad (7)$$

$$\tau = \tau_{po} \frac{n_o + \Delta n + n_1}{p_o + n_o + \Delta n} + \tau_{no} \frac{p_o + p_1 + \Delta p}{p_o + n_o + \Delta n}.$$

Время жизни носителей заряда зависит от местоположения центров рекомбинации. Например, для полупроводников n -типа при $E_r < F < E_c$ будут иметь место соотношения $n_o \gg p_o$, $n_o > n_1$, $p_1 \gg p_o$, и в данном случае $\tau \approx \tau_{po}$. Если же $E_i = \frac{E_g}{2} < F < E_r$, то имеют место соотношения $n_o \gg p_o$, $n_1 \gg n_o$, $p_1 \gg p_o$, $n_1 \gg p_1$ и в этом случае

$$\tau = \frac{n_1}{n_o} \tau_{po} = \tau_{po} e^{-\frac{E_r - F}{kT}}. \quad (8)$$

Следовательно, при введении примесей в полупроводники наблюдается увеличение или снижение фоточувствительности. Это связано со свойствами энергетических уровней, которые образуются примесными атомами в кремнии. Во-вторых, из выражения (7) видно, что фоточувствительность полупроводниковых фотоэлементов связана со скоростью рекомбинации, что, в свою очередь, зависит от концентрации и времени жизни носителей неравновесных зарядов.

Во многих случаях поверхностная рекомбинация играет решающую роль в полупроводниковых приборах. На поверхности полупроводника и в сферах контакта полупроводника с другими материалами в большом количестве образуются центры рекомбинации. Поверхностная рекомбинация связана с технологическими процессами.

Из выражения (8) видно, что время жизни зарядов увеличивается экспоненциально. Это, в свою очередь, свидетельствует об отсутствии необходимости выполнения дорогостоящей операции высокотемпературной диффузии.

Список литературы

1. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики: Пер. с англ. / Под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. М.: Мир, 1988.
2. Ольховский Г. Г. Глобальные проблемы энергетики // Электрические станции. 2005. № 1. С. 4–10.

3. Гуламова М. А., Потаенко К. Д., Турсунов М. Н. и др. Солнечные элементы из отходов монокремния серийного производства // Гелиотехника. 1990. № 4.

4. Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шерченков А. А. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011.

5. Кашкаров А. П. Ветрогенераторы, солнечные батареи и другие полезные конструкции. М.: ДМК Пресс, 2011.

6. Каримов Б. Х. Учебник по дисциплине «Электроника и микроэлектроника». Фергана, 2011.

7. Юнусов М. С. Физические явления в кремнии, легированном элементами платиновой группы. Ташкент: Фан, 1983, 80 с.

8. Юнусов М. С. Природа глубоких примесных центров, создаваемых атомами группы платины в кремнии // Глубокие уровни в полупроводниках / Под ред. В. И. Фистулы. Ташкент: ТашГУ, 1981. С. 45–51.

9. Азимов С. А., Юнусов М. С., Турсунов Н. А., Султонов Н. А. Некоторые свойства кремния с примесью палладия // ФТП. 1972. Т. 6, вып. 8. С. 1438.

10. Азимов С. А., Умаров Б. В., Юнусов М. С. Исследование диффузии и растворимости иридия в кремнии // ФТП. 1976. Т. 10, вып. 7. С. 1418.

11. Юнусов М. С., Турсунов Н. А. Электрофизические свойства кремния с примесью рутения // ФТП. 1974. Т. 8, вып. 6. С. 1145.

12. Юнусов М. С., Каримов М., Кочкаров Р. Х. Влияние радиации на параметры фоточувствительных структур на основе Si <S>, Si <Rh> // Актуальные проблемы полупроводниковых структурных элементов: Тез. докл. республиканской науч. конф. Фергана, 1992. С. 34.

Материал поступил в редколлегию 15.03.2018

M. N. Alikulov

*Karshi Engineering-Economics Institute
225 Mustakillik Ave., Karshi, Uzbekistan*

**INFLUENCE OF IMPURITY CENTERS AND RECOMBINATION PROCESSES
ON PHOTOELECTRICITY OF PHOTOELEMENTS**

The article deals with photoelectric phenomena in solar batteries, as well as the influence of impurity atoms and recombination processes on the photosensitivity of photocells. Explained the relationship between the rate of recombination in semiconductors and the concentration of carriers of a non-equilibrium charge formed under the influence of light. The dependence of the lifetime of charge carriers on the location of recombination centers is also shown.

Keywords: silicon, photocell, impurity, generation, recombination, semiconductor, photosensitivity, solar battery.

For citation:

Alikulov M. N. Influence of Impurity Centers and Recombination Processes on Photoelectricity of Photoelements. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 2, p. 80–85. (In Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-2-80-85