*А. Фаренбрух, Р. Бьюб*

# *СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ*

## *Теория и эксперимент*

---

*Перевод с английского*
*И.П. Гавриловой*
*и А.С. Даревского*

*Под редакцией доктора*
*технических наук,*
*профессора М.М. Колтуна*

*МОСКВА ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ 1987*

ББК 31.252
Ф24
УДК 622.995

Рецензенты: М. М. Колтун, А. В. Симашкевич

ALAN L. FAHRENBRUCH, RICHARD H. BUBE
FUNDAMENTALS OF SOLAR CELLS.
PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION
New York. 1983

**Фаренбрух А., Бьюб Р.**

Ф24 Солнечные элементы: Теория и эксперимент/ Пер. с англ. под ред. М. М. Колтуна. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.: ил.

Рассмотрены основные физические процессы, происходящие в полупроводниковых солнечных элементах при преобразовании солнечного излучения в электроэнергию. Представлены соотношения, позволяющие оптимизировать конструкцию и параметры солнечных элементов из кремния и арсенида галлия. Дан анализ особенностей различных моделей солнечных элементов. Приведены результаты экспериментальных исследований по разработке солнечных элементов с высоким КПД преобразования энергии.

Для научных работников в области физики полупроводников и преобразования энергии, а также для аспирантов и студентов.

Ф $\frac{2301000000\text{-}372}{051(01)\text{-}87}$ 115-87 ББК 31.252

© Academic Press, 1983
© Перевод на русский язык, Энергоатомиздат, 1987

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Авторы книг, посвященных фотоэлектрическому методу преобразования солнечного излучения в электрическую энергию, часто делают основной упор на проблемах, связанных с их личными научными интересами и специализацией. Эти книги, как правило, носят сравнительно односторонний – теоретический или экспериментальный – характер, и в них отражаются далеко не все фундаментальные научные проблемы, разрабатываемые при создании высокоэффективных солнечных элементов.

В книге, лежащей перед Вами, теория неразрывно сплетена с экспериментом, а основные физические процессы, происходящие при преобразовании света в электричество в солнечных элементах, рассмотрены как с точки зрения теоретических возможностей осуществления их без значительных потерь, так и с позиций экспериментатора, перед которым стоит задача получить наиболее простыми и воспроизводимыми технологическими методами солнечные элементы высокого качества. Эта книга посвящена раскрытию физической природы основных этапов преобразования света в электроэнергию в солнечных элементах; ее цель состоит в углублении и расширении наших знаний о физике солнечных элементов.

В научной периодике за последнее десятилетие появилось много публикаций этих авторов, в которых описаны выполненные ими исследования по созданию солнечных элементов новых типов, в основном на базе полупроводниковых соединений группы $A_2B_6$. В частности, им удалось разработать солнечный элемент с КПД более 10% на перспективной гетероструктуре пленка ITO (смесь оксидов индия и олова) – теллурид кадмия.

Глубокое понимание рассматриваемых проблем и собственный научный опыт позволили авторам написать книгу, в которой изложены как основы полупроводникового фотоэлектричества, так и новейшие перспективные достижения в этой области знаний, причем изложены в очень четкой форме, доносящей до читателя суть происходящих физических явлений.

Авторы книги поставили перед собой не только образовательно-просветительную, но и чисто практическую задачу: научить инженера и научного работника создавать солнечный элемент не с КПД около 4–5%, что достаточно легко, а с КПД 10–20%, что уже требует глубокого понимания всех этапов процесса преобразования света в электричество. При построении книги авторы руководствовались весьма полезным методическим правилом: чтобы изучить сложное комплексное явление, полезно рассмотреть подробно его отдельные стадии. В связи с этим главы первой половины книги посвящены вопросам, без уяснения которых невозможно понять, как осуществляется генерация электрического тока в полупроводниковых структурах под влиянием солнечного света

и каковы пути улучшения эффективности каждой стадии преобразования света.

Авторам удалось в весьма сжатой и вместе с тем ясной форме изложить комплекс чрезвычайно сложных и взаимосвязанных вопросов, определяющих совершенство $p-n$-переходов в полупроводниках, не поступаясь при этом строгостью и научной корректностью в описании происходящих физических явлений.

Книга содержит также материал, посвященный анализу физических свойств солнечных элементов из определенных полупроводниковых материалов.

При этом основное внимание концентрируется на проблемах, наиболее актуальных для солнечных элементов конкретного типа. Так, много места отведено различным методам удешевления и очистки исходного сырья для получения кремния, изложены способы вытягивания кремния из расплава сразу в виде лент, представлены основные результаты работ, позволивших в последние годы резко увеличить КПД кремниевых солнечных элементов, таких, как разработка элементов с текстурированной внешней поверхностью, с изотипным барьером на тыльной стороне элемента, со сверхмелким залеганием $p-n$-перехода. При описании солнечных элементов на основе гетеропереходов авторы остановились главным образом на вопросах согласования кристаллографических параметров двух или трех полупроводниковых слоев, влиянии структурных факторов на электрофизические характеристики, методах изготовления гетеропереходных солнечных элементов, особенно тонкопленочных, с помощью, например, газовой или жидкостной эпитаксии, химической пульверизации, путем испарения в квазизамкнутом объеме.

Книга удачно написана и с методической точки зрения, все ее части хорошо уравновешены, и каждый вывод авторов логично вытекает из предшествующего изложения.

В списке дополнительной литературы приведены работы советских и зарубежных авторов, посвященные вопросам, недостаточно освещенным в настоящей книге, и, в частности, по методике расчета влияния тянущих полей на свойства солнечных элементов или по конструкциям элементов для высоких концентраций светового потока. При переводе были опущены главы, в которых описаны хорошо известные советскому читателю проблемы измерения солнечного излучения, оценки общих перспектив солнечной фотоэнергетики и разработки тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей.

Перевод книги выполнен специалистами в области физики солнечных элементов и исследования их оптических, электрофизических и фотоэлектрических параметров, авторами многих научных работ в этой области кандидатом технических наук Ириной Петровной Гавриловой (гл. 1 – 3) и кандидатом физико-математических наук Анатолием Семеновичем Даревским (гл. 4–6).

*М. М. Колтун*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1960–1970 гг. произошли существенные изменения в представлении людей о Земле. Стало ясно, что запасы ископаемого топлива, к которому мы все привыкли относиться как к чему-то само собой разумеющемуся, не беспредельны. Это приводит к необходимости изыскивать новые, и предпочтительно возобновляемые, источники энергии. По всей вероятности, наиболее полезным окажется сочетание нескольких видов энергии, в том числе энергии, получаемой при сгорании каменного угля, солнечной тепловой и фотоэлектрической энергии, энергии ветра, атомного ядра, океана, энергии, извлекаемой из биомассы, и некоторых других источников. Авторы надеются на то, что книга будет способствовать расширению масштаба использования солнечной энергии от относительно ограниченных и специальных областей применения до такого уровня, когда фотоэлектрическая энергетика сможет играть важную роль в удовлетворении энергетических потребностей населения.

Книга предназначена для специалистов, достаточно глубоко знакомых с физикой твердого тела, а также для научных работников и инженеров, занимающихся исследованием и разработкой солнечных элементов. В ее основу положен курс лекций, которые один из авторов (А. Фаренбрух) читает в Станфордском университете начиная с 1977 г. Уровень развития фотоэлектрического метода преобразования энергии изменяется быстрыми темпами, и постоянно возрастающий интерес научных, технических и деловых кругов привел к появлению большого количества литературы, знакомящей читателей с современными достижениями в этой области. Мы не могли рассчитывать на то, что наша книга вольется в этот поток литературы, и ставили перед собой другую цель. Данная книга освещает фундаментальные вопросы физики солнечных элементов и не связана с обсуждением особенностей отдельных приборов. Приборы специального назначения рассмотрены в основном в качестве примеров для иллюстрации наиболее существенных физических явлений и возможностей усовершенствования конструкций. Солнечный элемент представляется на первый взгляд довольно простым устройством, однако для получения высокоэффективных и экономичных приборов необходимо применение достижений многих областей науки и техники. Солнечные элементы с КПД около 5% относительно просто изготовить из многих полупроводниковых материалов. Сообщалось даже о том, что обнаружен фотовольтаический эффект у элементов, изготовленных из органических веществ естественного происхождения[1]. Однако

[1] New York Times, 1979, July № 31.

повышение КПД преобразования солнечной энергии до 10–20% возможно лишь при глубоком понимании процессов, происходящих в элементах.

По способу представления материала начало книги напоминает детскую игру, когда ребенок впервые знакомится с часами или другими таинственными устройствами: происходящие в элементах физические процессы его не интересуют. Далее при обсуждении основных вопросов, связанных с принципом действия элементов, используется по возможности наиболее наглядный подход. Приведенное в гл. 1 уравнение переноса устанавливает взаимосвязь между процессами рекомбинации и переноса фотогенерированных носителей заряда и позволяет рассчитать полный фототок и спектральную чувствительность элементов. Разделение носителей заряда и характеристики потенциального барьера в области перехода подробно исследуются в гл. 2. В гл. 3 мы возвращаемся к изучению свойств солнечных элементов, вычисляем КПД преобразования солнечной энергии, определяем потери мощности на последовательном и шунтирующем сопротивлениях, а также устанавливаем взаимосвязь между этими потерями и свойствами полупроводниковых материалов.

В гл. 4, 5 и 6 рассматриваются в качестве примеров некоторые типы солнечных элементов и отмечаются особенности процесса их изготовления и возможности усовершенствования. Речь идет о монокристаллических кремниевых солнечных элементах с гомогенным переходом, монокристаллических элементах с гетеропереходом и скрытым гомопереходом на основе AlGaAs – GaAs и тонкопленочных поликристаллических элементах со структурой $Cu_xS - CdS$. В гл. 6 перечислены вопросы, с которыми приходится сталкиваться при разработке солнечных элементов на основе тонкопленочных поликристаллических материалов с учетом особенностей процессов переноса и рекомбинации носителей заряда при наличии потенциальных барьеров в области границ зерен.

Анализ этих вопросов представляет особый интерес для экспериментаторов, создающих элементы, которые содержат электрически активные границы раздела, и элементы, в которых важную роль играют энергетические уровни, связанные с фотоактивными примесями. Отметим, что данные явления характерны для всех типов солнечных элементов, однако их влияние на свойства некоторых элементов может оказаться слабым.

И, наконец, мы хотели бы выразить признательность тем, кто рецензировал отдельные главы книги.

Кроме того, мы хотим поблагодарить аспирантов, устранивших в рукописи большое количество ошибок. Общение с ними способствовало также лучшему отбору материала книги. В заключение мы хотим выразить признательность организациям NSF – RANN, ERDA и Министерству энергетики за финансирование ряда исследований, о которых шла речь в книге.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$A$ – диодный коэффициент

$A^*, A^{**}$ – эффективные постоянные Ричардсона

$\mathcal{A}_A$, $\mathcal{A}_D$ – активная освещенная площадь и общая площадь диода

$a$ – постоянная кристаллической решетки

$C$ – емкость; коэффициент концентрации солнечного излучения

$D$ – коэффициент диффузии атомов, носителей заряда

$D_n, D_p$ – коэффициент диффузии электронов, дырок

$E$ – энергия

$E_A, E_D$ – энергетические уровни акцепторов, доиоров

$E_c$ – энергия, соответствующая краю зоны проводимости

$E_F$ – уровень Ферми

$E_{Fn}, E_{Fp}$ – квазиуровни Ферми для электронов, дырок

$E_g$ – ширина запрещенной зоны

$E_i$ – уровень химического потенциала в сббственном полупроводнике

$E_r$ – энергетический уровень рекомбинационного центра

$E_v$ – энергия, соответствующая краю валентной зоны

$E_{vac}$ – энергия электрона в вакууме

$E_0, E_{00}$ – характеристические энергии для процесса переноса носителей заряда, обусловленного термоэлектронно-полевой эмиссией

$\mathcal{E}$ – напряженность электрического поля

$f$ – функция распределения Ферми

$ff$ – коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики

$g$ – объемная функция собирания (внутренний коэффициент собирания носителей заряда)

$H$ – общая функция собирания

$h$ – функция собирания, соответствующая границе раздела

$I$ – ток

$I_{sc}$ – ток короткого замыкания

$J$ – плотность тока

$J_L, J_{Ln}, J_{Lp}$ – плотность фототока: общего, для электронов и дырок

$J_m$ – плотность тока, соответствующая максимальной выходной мощности

$J_n, J_p$ – плотности электронного и дырочного токов

$J_{sc}$ – плотность тока короткого замыкания

$J_0$ – плотность обратного тока насыщения

$J_{00}$ – предэкспоненциальный миожитель в выражении для $J_0$

$K_0, K_1$ – коэффициенты радиационного повреждения

$k$ – постоянная Больцмана ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $8{,}64 \cdot 10^{-5}$ эВ/К)

$k_0$ – равновесный коэффициент сегрегации

$L$ – диффузионная длина носителей заряда

$L_n, L_p$ – диффузионная длина электронов, дырок

$\mathcal{L}_s, \mathcal{L}_p$ – относительные потери мощности на последовательном и шунтирующем сопротивлениях

$m_e^*, m_h^*$ – эффективная масса электронов, дырок

$m_t^*$ – эффективная масса туннелирующих носителей заряда

$m_0$ масса покоя электрона ($9{,}11 \cdot 10^{-31}$ кг)

$N$ – концентрация

$N_A, N_D$ – концентрация акцепторов, доноров

$N_c, N_v$ – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, валентной зоне

$N_{gb}$ – поверхностная плотность состояний на границах зерен

$N_i$ – поверхностная плотность состояний на границе раздела

$N_r$ – концентрация рекомбинационных центров

$n$ – концентрация электронов

$n_i$ – собственная концентрация носителей заряда

$n_n, n_p$ – неравновесные концентрации электронов в материалах $n$- и $p$-типов проводимости

$n_{n0}, n_{p0}$ – равновесные концентрации электронов в материалах $n$- и $p$-типов проводимости

$n_r$ – показатель преломления

$P$ – удельная мощность

$P_m$ – удельная мощность, соответствующая оптимальной точке нагрузочной вольт-амперной характеристики

$P_s$ – облученность, создаваемая солнечным светом

$p$ – концентрация дырок

$p_p, p_n$ – неравновесные концентрации дырок в материалах $p$- и $n$-типов проводимости

$p_{p0}, p_{n0}$ – равновесные концентрации дырок в материалах $p$- и $n$-типов проводимости

$Q_{ss}$ – поверхностная плотность заряда на границе раздела

$q$ – заряд электрона ($|q| = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл)

$R$ – коэффициент отражения; сопротивление

$R_s, R_p, R_c$ – последовательное, шунтирующее и контактное сопротивления

$S$ – параметр, характеризующий состояние поверхности

$S, S_i$ – скорость рекомбинации на поверхности и границе раздела

$S_{gb}$ – скорость рекомбинации на границах зерен

$T$ – температура

$\mathcal{T}$ – коэффициент прозрачности потенциального барьера (вероятность туннелирования носителей)

$t$ – время; толщина слоя

$U$ – скорость объемной рекомбинации

$U_{gb}$ – темп рекомбинации на границах зерен

$V$ – напряжение

$V_d$ – диффузионный (встроенный) потенциал

$V_{dgb}$ – диффузионный потенциал (контактная разность потенциалов) на границах зерен

$V_m$ – напряжение, соответствующее максимальной выходной мощности

$V_{oc}$ – напряжение холостого хода

$v_{th}$ – средняя тепловая скорость носителей заряда

$W_d$ – ширина обедненного слоя

$W_{dgb}$ – ширина обеднеиного слоя, расположенного по одиу сторону от границы зерна

$W_i$ – толщина изолирующего слоя

$x, y, z$ – координаты

$\alpha$ – оптический коэффициент поглощения; параметр в показателе степени экспоненциального миожителя, входящего в выражение для туннельного тока

$\Gamma$ – плотность потока фотонов

$\Gamma_0$ – плотность потока фотонов на фронтальной поверхности солнечного элемента

$\gamma$ – размер зерна

$\Delta E$ – разность энергий

$\Delta E_c, \Delta E_v$ – разрыв зоны проводимости, валентной зоны

$\delta$ – толщина слоя диэлектрика в МДП-структуре

$\delta_n, \delta_p$ – разность энергий между уровнем Ферми н краем зоны проводимости или краем валентной зоны ($\delta_n = E_c - E_F$; $\delta_p = E_F - E_v$)

$\epsilon_s, \epsilon_{shf}$ – диэлектрическая проницаемость полупроводника, высокочастотная диэлектрическая проницаемость

$\eta_Q$ – коэффициент собирания носителей заряда

$\eta_s$ – коэффициент полезного действия преобразования солнечной энергии

$\lambda$ – длина волны

$\mu_n, \mu_p$ – подвнжность электронов, дырок

$\nu$ – частота света

$\rho$ – объемная плотность заряда; объемное удельное сопротивление

$\rho_c, \rho_{c0}$ – удельное сопротивление контакта (общее и при отсутствии напряжения смещения)

$\rho_s$ – слоевое сопротивление

$\sigma$ – удельная проводимость; сеченне захвата носителей заряда

$\sigma_n, \sigma_p$ – сечение захвата для электронов, дырок

$\tau$ – время жизни неосновных носителей заряда

$\tau_n, \tau_p$ – время жизни электронов, дырок

$\tau_{n0}, \tau_{p0}$ – предельное время жизни электронов, дырок

$\Phi$ – суммарная по времени плотность потока корпускулярной радиации

$\Phi_0$ – работа выхода

$\Phi_b$ – высота потенциального барьера

$\Phi_d$ – разность потенциалов, создаваемая электрическими диполями в области границы раздела

$\chi$ – энергия сродства к электрону

# Глава 1
# УРАВНЕНИЕ ПЕРЕНОСА

## 1.1. ОБЗОР

Поглощение фотонов в активном, поглощающем слое солнечных элементов сопровождается образованием электронно-дырочных пар и появлением избыточных носителей заряда. Процессы диффузии, а также объемной и поверхностной рекомбинации носителей способствуют возвращению системы зона проводимости – валентная зона в равновесное состояние, характерное для условий отсутствия освещения и сохранения электронейтральности. В эффективных солнечных элементах основная доля этих избыточных носителей заряда должна диффундировать к области перехода, где происходит их разделение электрическим полем. Уравнение переноса устанавливает взаимосвязь между процессами генерации, рекомбинации, диффузии и дрейфа (под действием электрического поля) фотогенерированных носителей. Его решение позволяет получить математическое выражение для полного фототока в солнечном элементе.

Однако это решение часто имеет очень сложную форму, не позволяющую проанализировать происходящие физические процессы. Кроме того, в ряде случаев оно может быть получено только с помощью численных методов, поэтому в первую очередь будет рассмотрено несколько простых решений, важных для понимания сущности этих физических процессов. Такие решения характерны для систем с простыми граничными условиями, для которых справедлив принцип суперпозиции[1]. С их помощью можно рассчитать коэффициент собирания носителей заряда и спектральную характеристику чувствительности солнечного элемента. Такого рода теоретические исследования выполнены рядом авторов [Wolf, Prince, 1958; Wolf, 1960; Smith, 1968; Landsberg, 1975].

В дальнейшем будет более подробно рассмотрен процесс переноса носителей заряда при наличии электрического поля, в условиях высокого уровня инжекции и при нарушении принципа суперпозиции, а также будут обсуждаться граничные условия. Последний параграф этой главы,

---

[1] Принцип суперпозиции выполняется в том случае, когда система описывается дифференциальными уравнениями и граничными условиями, линейными по отношению к концентрациям носителей и их производным. Благодаря этому в соответствующих уравнениях можно непосредственно суммировать концентрации носителей (и их производные), например $dn_1/dx + dn_2/dx = d(n_1 + n_2)/dx$. Следствием линейного характера уравнений является возможность суммирования, или наложения, концентраций носителей при наличии и отсутствии освещения, а также световых и темновых токов.

Таблица 1.1. *Типичные параметры полупроводников, применяемых в солнечных элементах*

| Параметры | Si | GaAs |
|---|---|---|
| Концентрация основных носителей заряда (дырок) $p_{p0}$, $см^{-3}$ | $10^{15}-10^{18}$ | $10^{15}-10^{18}$ |
| Концентрация неосновных носителей заряда (электронов), $см^{-3}$: | | |
| при тепловом равновесии в темноте $n_{p0}$ | $10^5$ | 10 |
| при освещении в условиях AM1,5* $n_p$ | $10^{12}$ | $\sim 10^9$ |
| Подвижность дырок $\mu_p^{**}$, $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ | 400 | 400 |
| Подвижность электронов $\mu_n^{**}$, $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ | 1200 | 4000 |
| Время жизни неосновных носителей заряда (электронов) $\tau_n$, с | $\sim 10^{-4}$ | $\sim 10^{-8}$ |
| Диффузионная длина неосновных носителей заряда (электронов) $L_n$, мкм | $\sim 300$ | $\sim 3$ |
| Коэффициент поглощения света $\alpha$ при энергии фотонов 1,9 эВ, $см^{-1}$ | $4 \cdot 10^3$ | $8 \cdot 10^4$ |

* Спектральный состав солнечного излучения и облученность поверхности Земли меняются в зависимости от длины оптического пути световых лучей в атмосфере. Длина этого пути характеризуется оптической атмосферной массой $m$, которая связана с углом $\theta$ между направлением на Солнце и прямой, проходящей через зенит, зависимостью $m = 1/\cos\theta$. Если Солнце находится в зените, то $m = 1$ (условия AM1), при его удаления от зенита оптическая атмосферная масса возрастает. В Советском Союзе и странах СЭВ в качестве стандартных условий при измерении параметров солнечных элементов приняты AM1, AM1,5 и AM0 (спектр солнечного излучения за пределами атмосферы при нулевой атмосферной массе). – *Прим. пер.*

** Максимальные из измеренных значений холловской подвижности.

посвященный измерениям времени жизни и диффузионной длины неосновных носителей заряда, позволит не только познакомиться с методами измерений, но и проиллюстрирует возможности практического применения уравнения переноса для описания реальных систем.

Полученные математические соотношения справедливы для материалов $p$-типа проводимости, которые, как правило, используются для создания основного поглощающего слоя солнечного элемента, так как диффузионная длина неосновных носителей заряда – электронов обычно больше диффузионной длины дырок[1]. Типичные значения параметров $p$-слоя, которые будут использованы при анализе уравнения переноса, представлены в табл. 1.1.

Поскольку в данной главе рассматриваются лишь квазинейтральная область и обедненный слой, расположенные по одну сторону перехода, основная часть полученных результатов справедлива в равной мере как для солнечных элементов с гомогенным или гетерогенным переходом, так и для элементов с барьером Шоттки.

[1] Указанная причина выбора $p$-слоя в качестве базового – не единственная. Кремний $p$-типа значительно более радиационно стойкий материал, что важно для работы солнечных элементов на борту космических аппаратов. – *Прим. ред.*

## 1.2. ОСНОВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Рассмотрим изолированный тонкий поглощающий слой полупроводника, изображенный на рис. 1.1, при однородном освещении монохроматическим излучением. Скорость генерации носителей заряда в единице объема $G(x, \lambda) = \alpha(\lambda)\Gamma(x)$, где $\Gamma(x)$ – плотность потока фотонов. Данное соотношение выполняется в том случае, когда процесс генерации происходит в основном при участии одного фотона и квантовый выход этого процесса равен единице (оба условия справедливы при указанных значениях параметров полупроводников). Параметр $G(x, \lambda)$ зависит от коэффициента поглощения света $\alpha(\lambda)$ и, следовательно, является функцией энергии фотонов; при учете всего излучения, содержащегося в солнечном спектре в условиях AM1,5, он достигает примерно $10^{21}$–$10^{22}$ $см^{-3} \cdot с^{-1}$.

Процесс рекомбинации избыточных носителей заряда описывается в рамках теории Шокли–Рида. Скорость объемной рекомбинации можно выразить приближенно через эффективное время жизни $\tau_n$ неосновных носителей заряда, которое не зависит от их концентрации и координаты рассматриваемой точки объема полупроводника. При $n_p \ll p_p$ скорость рекомбинации

$$U(x) = (n_p - n_{p0})/\tau_n. \tag{1.1}$$

Здесь $n_{p0}$ – концентрация неосновных носителей в условиях теплового равновесия. Скорость изменения величины $n_p$ со временем определяется соотношением

$$dn_p/dt = G(x) - U(x) = \alpha(\lambda)\Gamma - (n_p - n_{p0})/\tau_n, \tag{1.2}$$

и в стационарном состоянии при отсутствии потерь носителей заряда на границах поглощающего слоя концентрация избыточных носителей равна $n_p - n_{p0} = \alpha(\lambda)\Gamma\tau_n$. Физический смысл величины $\tau_n$ и методы ее измерения будут рассмотрены в конце главы. Фотогенерированные носители, энергия которых превышает ширину запрещенной зоны $E_g$ полупроводника, взаимодействуя с кристаллической решеткой, очень быстро возвращаются в состояние теплового равновесия, при этом бóльшая доля носителей приобретает энергию, не превышающую нескольких значений $kT$ по отношению к краям разрешенных зон. Время релаксации $\tau_r \approx \mu m^*/q \approx 10^{-13}$ с, характеризующее процесс рассеяния носителей внутри энергетических зон, значительно меньше времени жизни неосновных носителей $\tau_n$, поэтому их равновесие внутри зон устанавливается намного быстрее, чем тепловое равновесие между зонами. Наличие теплового равновесия внутри энергетических зон является одним из основных требований, обеспечивающих применимость уравнения переноса.

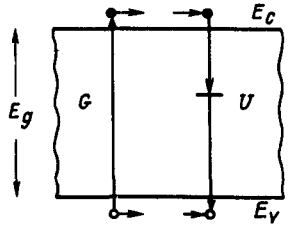



Рис. 1.1. Генерация и рекомбинация носителей заряда в слое полупроводника

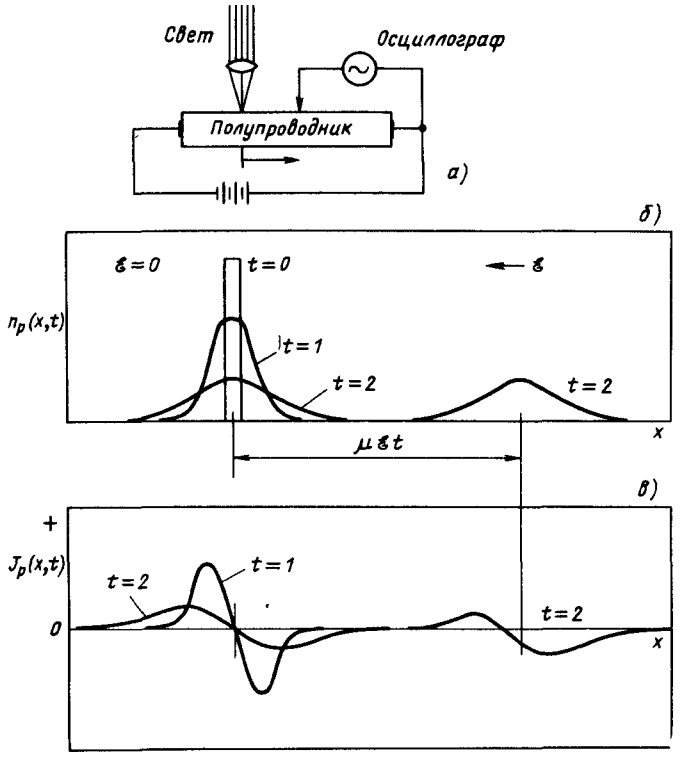



Рис. 1.2. Схема эксперимента Хайнса–Шокли по диффузии и дрейфу в электрическом поле "пакета" неосновных носителей заряда с бесконечно большим временем жизни, генерируемых в момент времени $t = 0$ (*а*), а также распределения концентрации носителей $n_p(x, t)$ (*б*) и плотности тока $J_p(x, t)$ (*в*) по длине образца при $\mathcal{E} = 0$ и $\mathcal{E} < 0$

Процесс диффузии носителей заряда наглядно иллюстрирует следующий эксперимент [Haynes, Shockley, 1951]. В очень тонком слое полупроводниковой пластины (рис. 1.2) в момент времени $t = 0$ с помощью короткого светового импульса создают избыточные неосновные носители заряда (для возбуждения носителей можно использовать также и пучок электронов). Избыточные электроны с большой скоростью диффундируют за пределы этого слоя, и процесс их перемещения описывается уравнением диффузии

$$J_n = qD_n \left[\partial (n_p - n_{p0})/\partial x\right]. \qquad (1.3)$$

Здесь $J_n$ – плотность электронного тока, а $D_n$ – коэффициент диффузии электронов, связанный с подвижностью, определяемой из значений удельной проводимости, или, иначе, дрейфовой подвижностью носителей $\mu_n$, соотношением Эйнштейна $D_n = kT\mu_n/q$. Кроме того, при отсутствии в полупроводнике источников или стоков для носителей заряда (после выключения источника, возбуждающего носители) справедливо урав-

нение непрерывности

$$\partial n_p / dt = \nabla \cdot \mathbf{J}_n. \tag{1.4}$$

Если напряженность электрического поля равна нулю, а время жизни носителей бесконечно велико, то решение уравнения (1.4) с учетом (1.3) для одномерного случая выражается через функцию ошибок [Sze, 1969]

$$n_p(x, t) = [N/(4\pi D_n t)^{1/2}] \exp(-x^2/(4D_n t)) + n_{p0}, \tag{1.5}$$

где $N$ — общее количество фотогенерированных носителей (по отношению к единичной площади). Графическое изображение $n_p(x, t)$ и соответствующего электронного тока $J_n(x, t)$, найденного с помощью (1.3), представлено на рис. 1.2.

Приложенное к полупроводнику слабое электрическое поле напряженностью $\mathcal{E}$ оказывает влияние на процесс перемещения всего "пакета" неосновных носителей заряда таким образом, что помимо хаотического теплового движения происходит направленное перемещение носителей с постоянной скоростью $\mu\mathcal{E}$ — скоростью дрейфа в электрическом поле. Теперь в уравнение (1.5) вместо $x$ следует подставить $(x - \mu\mathcal{E}t)$. Подвижность неосновных носителей заряда, измеренная при наличии электрического поля, носит название дрейфовой подвижности, которая в свою очередь идентична той, которая определяется по удельной проводимости при $p \gg n$ или $n \gg p$, а также при условии, что захвата носителей ловушечными уровнями не происходит. В следующем параграфе будет рассмотрено уравнение переноса, в которое входят конечные значения времен жизни носителей.

## 1.3. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА

В общем случае плотность тока представляет собой сумму дрейфовой и диффузионной составляющих

$$\mathbf{J}_n = nq\mu\vec{\mathcal{E}} + qD_n \nabla n; \tag{1.6}$$

$$\mathbf{J}_p = pq\mu\vec{\mathcal{E}} - qD_p \nabla p. \tag{1.7}$$

Уравнения (1.6) и (1.7) соответствуют электронному и дырочному токам, общая же плотность тока $\mathbf{J} = \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p$. Для описания процесса переноса носителей заряда эти уравнения достаточно дополнить уравнениями непрерывности. Условия сохранения заряда в бесконечно малом объеме полупроводника можно представить в следующем виде:

$$\partial p/\partial t + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0; \tag{1.8}$$

$$\partial n/\partial t - \nabla \cdot \mathbf{J}_n/q = G_n - U_n; \tag{1.9}$$

$$\partial p/\partial t + \nabla \cdot \mathbf{J}_p/q = G_p - U_p. \tag{1.10}$$

Поскольку в рассматриваемой модели в результате межзонных переходов генерируются электронно-дырочные пары, то $G_n = G_p$. Исходя из

условия сохранения электронейтральности[1] ($\rho = 0$ и $\partial\rho/\partial t = 0$) и используя уравнения (1.8)–(1.10), можно показать, что

$$U_n = U_p = (n - n_0)/\tau_n = (p - p_0)/\tau_p, \tag{1.11}$$

где $n_0$ и $p_0$ – концентрации носителей при тепловом равновесии. С помощью уравнений (1.6) и (1.7) получаем одномерные уравнения переноса

$$\partial n/\partial t = D_n \partial^2 n/\partial x^2 + \mu_n \mathcal{E}\, \partial n/\partial x + \mu_n n \partial \mathcal{E}/\partial x - (n - n_0)/\tau_n + G_n(x); \tag{1.12}$$

$$\partial p/\partial t = D_p \partial^2 p/\partial x^2 - \mu_p \mathcal{E}\, \partial p/\partial x - \mu_p p \partial \mathcal{E}/\partial x - (p - p_0)/\tau_p + G_p(x). \tag{1.13}$$

В общем случае эти уравнения необходимо решать совместно с уравнением Пуассона. Что касается солнечных элементов, то вследствие выполнения условий $G_n = G_p$ и $p \gg n$ (либо $n \gg p$) уравнения переноса для дырок и электронов, как правило, можно решать раздельно. Кроме того, в большинстве случаев мы полагаем, что система находится в стационарном состоянии (как и при определении времени жизни носителей), поэтому $dn/dt = 0$, $dp/dt = 0$ и для нахождения концентрации неосновных носителей заряда достаточно решить одно из уравнений переноса, например

$$D_n d^2 n_p/dx^2 + \mu_n \mathcal{E}\, d n_p/dx - (n_p - n_{p0})/\tau_n + G(x) = 0, \tag{1.14}$$

которое справедливо для материала $p$-типа проводимости при выполнении соотношения $p \gg n$. Следует отметить, что при возможности раздельного решения уравнений переноса слагаемое, в которое входит $d\mathcal{E}/dx$, исключается. По данному вопросу опубликованы исчерпывающие сведения [Smith, 1968; Jonscher, 1960]. Уравнения переноса неосновных носителей заряда в стационарном и нестационарном состояниях получены для нескольких идеальных конфигураций источника зарядов и стока [Van Roosbroeck, 1955].

Если концентрация инжектируемых неосновных носителей заряда возрастает и становится сравнима с концентрацией основных носителей (это происходит при сильной облученности солнечным светом, превышающей стократную, или при высоком прямом напряжении смещения), то ранее полученное уравнение переноса теряет силу. Условия высокого уровня инжекции обсуждаются в 1.5.3.

---

[1] Небольшие отклонения от условия сохранения электронейтральности образца могут наблюдаться при наличии переходного режима или при существенной неоднородности скорости генерации. Последний эффект, приводящий к возникновению так называемой ЭДС Дембера, обсуждается в 1.5.3. Здесь не учитывается также и эффект захвата носителей ловушечными уровнями.

## 1.4. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА

### 1.4.1. Граничные условия

Рассматривая солнечный элемент с гомогенным $p-n$-переходом, энергетическая зонная диаграмма которого приведена на рис. 3, представим, что все полезное излучение поглощается в квазинейтральной области $p$-типа ($x_p \leqslant x \leqslant x_p'$). Под действием электрического поля избыточные неосновные носители заряда эффективно удаляются из области, расположенной вблизи границы обедненного слоя ($x = x_p$), таким обра-

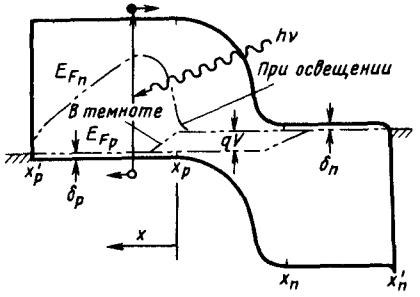



Рис. 1.3. Энергетическая зонная диаграмма солнечного элемента наиболее простой конструкции с гомогенным переходом при прямом напряжении смещения:

$E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ – квазиуровни Ферми для электронов и дырок; согласно предположению, при $x = x_p$ $n_p = n_{p0}\exp(qV/(kT))$ и в обедненном слое (его ширина приведена в увеличенном масштабе) фотогенерации носителей не происходит

зом, что при $x \to x_p$ и нулевом напряжении смещения значение $n_p$ приближается к $n_{p0}$. При прямом напряжении смещения, равном $V$, концентрация носителей при $x = x_p$ может быть представлена в виде

$$n_p = n_{p0}\exp(qV/(kT)). \tag{1.15}$$

Данное соотношение справедливо в том случае, когда при прямом смещении положение квазиуровня Ферми для электронов в обедненной носителями области перехода постоянно, что является основной посылкой теории гомогенных $p-n$-переходов, разработанной Шокли [Shockley, 1949]. Указанные условия, как правило, выполняющиеся с достаточной степенью точности, позволяют существенно упростить решение уравнения. Этот вопрос будет рассмотрен в 1.5.4.

### 1.4.2. Поглощающий слой полубесконечной толщины

Предположим, что толщина поглощающего слоя значительно больше диффузионной длины неосновных носителей и глубины проникновения света при рассматриваемой длине волны $x_p' - x_p \gg L_n$ и $x_p' - x_p \gg \alpha^{-1}$. Далее будем считать, что в квазинейтральной области проводимости $p$-типа ($x_p < x < x_p'$) $\mathcal{E} \approx 0$. Уравнение переноса в результате упрощения приводится к виду

$$d^2 n_p/dx^2 - (n_p - n_{p0})/(D_n \tau_n) = G(x)/D_n =$$
$$= -(\alpha\Gamma/D_n)\exp[-\alpha(x - x_p)]. \tag{1.16}$$

Здесь $\Gamma = \Gamma(\lambda)$ – плотность потока фотонов монохроматического излуче-

ния при $x = x_p$. Граничные условия имеют вид

$$n_p = n_{p0} \exp(qV/(kT)) \quad \text{при } x = x_p;$$

$$n_p \to n_{p0} \quad \text{при } x \to \infty.$$

Непосредственное решение уравнения дает следующее выражение для неравновесной концентрации носителей:

$$n_p = n_{p0}\left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right]\exp\left[\frac{-(x-x_p)}{(D_n\tau_n)^{1/2}}\right] +$$

$$+ \frac{\alpha\Gamma(\lambda)}{D_n(\alpha^2 - 1/(D_n\tau_n))}\left\{\exp\left[\frac{-(x-x_p)}{(D_n\tau_n)^{1/2}}\right] - \exp\left[-\alpha(x-x_p)\right]\right\} + n_{p0}. \quad (1.17)$$

Первое слагаемое в этом выражении характеризует диффузионную составляющую концентрации неосновных носителей в темноте при прямом напряжении смещения, приложенном к рассматриваемой половине диода Шокли. Второе слагаемое представляет собой концентрацию неосновных носителей, обусловленную воздействием света. Произведение $L_n = (D_n\tau_n)^{1/2}$ носит название диффузионной длины неосновных носителей. Электроны, генерируемые в однородном полупроводнике на расстоянии $L_n$ от области, в которой происходит их собирание, достигают ее с вероятностью, равной $e^{-1}$ *.

Плотность диффузионного тока электронов может быть представлена в виде

$$J_n(x) = qD_n\,dn_p/dx = -\frac{qD_n n_{p0}}{L_n}\exp\left[\frac{-(x-x_p)}{L_n}\right]\left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right] +$$

$$+ \frac{q\alpha\Gamma(\lambda)}{\alpha^2 - 1/L_n^2}\left\{\alpha\exp\left[-\alpha(x-x_p)\right] - \frac{1}{L_n}\exp\left[\frac{-(x-x_p)}{L_n}\right]\right\}. \quad (1.18)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (1.18) – плотность диффузионного тока, протекающего через данную половину диода Шокли при прямом напряжении смещения в темновых условиях. Отметим, что приложенное напряжение не оказывает влияния на фототок, создаваемый монохроматическим излучением (второе слагаемое (1.18)), а темновой ток, возникающий при прямом напряжении смещения, не зависит от наличия освещения. Данное свойство, характерное для так называемого идеального солнечного элемента, является следствием принципа суперпозиции. Поскольку дифференциальное уравнение (1.16) и граничные условия линейны относительно $n_p$, результирующий ток представляет собой сумму темнового тока, обусловленного инжекцией носителей, преодолевших потенциальный барьер при прямом напряжении смещения, и тока, генерируемого под действием света в объеме полупровод-

---

* С целью упрощения анализа полагают, что максимальная концентрация носителей, генерируемых в поглощающем слое, $\eta_{p\,max} \approx \Gamma(\lambda)/(\alpha D_n)$. Это соотношение справедливо при малых потерях носителей вследствие объемной рекомбинации, т. е. при высоких значениях коэффициента собирания.

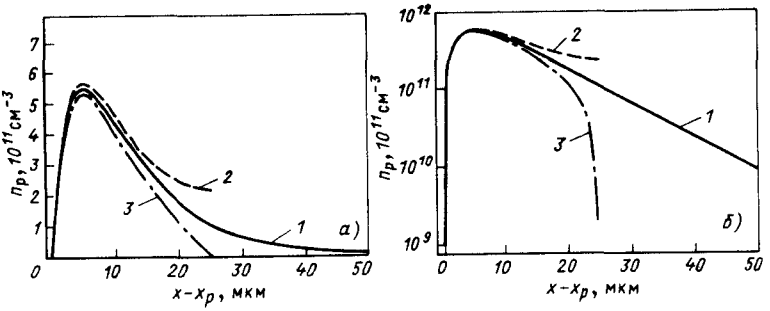



Рис. 1.4. Представленные в линейном (*а*) и логарифмическом (*б*) масштабах кривые пространственного распределения концентрации электронов $n_p$ в поглощающем слое полубесконечной толщины (*1*) и в поглощающем слое толщиной $|x'_p - x_p| = 25$ мкм при $S = 0$ (*2*) и $S \to \infty$ (*3*).

В расчетах использованы следующие значения параметров: $\alpha^{-1} = 3$ мкм; $L_n = 10$ мкм; $D = 25$ см$^2$/с; $\Gamma = 10^{17}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$; при возрастании $L_n$ разница между максимальными значениями концентрации носителей, соответствующими $S = 0$ и $S \to \infty$, увеличивается

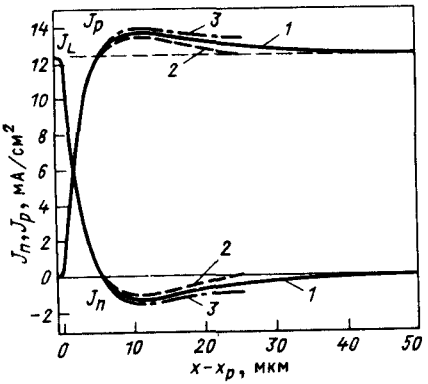



Рис. 1.5. Кривые пространственного распределения плотностей токов $J_n$ и $J_p$ в поглощающем слое полубесконечной толщины (*1*) и в поглощающем слое толщиной $|x'_p - x_p| = 25$ мкм при скорости рекомбинации на поверхности $x = x'_p$ $S = 0$ (*2*) и $S \to \infty$ (*3*)

Значения прочих параметров указаны в подписи к рис. 1.4; коэффициенты собирания носителей равны 76,9% ($x'_p \to \infty$), 76,4% ($S = 0$) и 77,3% ($S \to \infty$); при возрастании $L_n$ разница между максимальными значениями коэффициента собирания носителей, соответствующими $S = 0$ и $S \to \infty$, увеличивается

ника. Если различные механизмы инжекции нельзя рассматривать независимо друг от друга (например, в тех случаях, когда время жизни носителей зависит от $n_p$ или значение $J_n$ влияет на процессы генерации и рекомбинации носителей в обедненном слое), уравнения переноса становятся нелинейными, и их упрощенный анализ невозможен. Вопрос о применимости принципа суперпозиции к процессам, происходящим в солнечных элементах, обсуждается в работах Lindholm e. a., 1976; Tarr, Pulfrey, 1979; Rothwarf, 1978.

На границе обедненного слоя ($x = x_p$) при отсутствии напряжения смещения уравнение (1.18) принимает вид

$$J_n(x_p) = q\Gamma(\lambda)/(1 + 1/(\alpha L_n)) = J_L, \qquad (1.19)$$

где $J_L$ – плотность фототока, генерируемого монохроматическим излучением. Для плотности полного тока $J = J_n + J_p$ должно выполняться усло-

вие непрерывности в любой части элемента, причем при $x = x_p$ и нулевом напряжении смещения $J_p = 0$, поскольку потенциальный барьер в области перехода препятствует перемещению дырок в $n$-слой. С учетом этих условий

$$J_p(x) = J(x_p) - J_n(x) = J_L - J_n(x). \tag{1.20}$$

Полученные результаты представлены в графической форме на рис. 1.4 и 1.5. Следует отметить, что при $x = x_p$ ток обусловлен перемещением только электронов, тогда как при $x \to x_p'$ ток переносится дырками. Основной составляющей этого дырочного тока является дрейфовый ток, создаваемый электрическим полем напряженностью $\mathcal{E} \approx \rho_p J_p$, где $\rho_p$ — объемное удельное сопротивление материала по отношению к дыркам. Это поле (напряженностью около 0,1 В/см) обычно значительно слабее по сравнению с полем в области перехода (около $10^4$ В/см) или диффузионным полем ($kT/(qL_n) \approx 250$ В/см). Таким образом, предположение о том, что в квазинейтральной области $\mathcal{E} \approx 0$, можно считать вполне допустимым.

### 1.4.3. Поглощающий слой конечной толщины при наличии рекомбинации носителей на тыльной поверхности

Реальный поглощающий слой имеет конечную толщину, причем скорость поверхностной рекомбинации $S$ вблизи тыльного контакта элемента отлична от нуля. Поскольку протекание электронного тока по направлению к контакту вызвано в основном диффузией носителей, граничное условие при $x = x_p'$ можно представить в виде

$$J_n = (n_p - n_{p0})qS = -qD_n dn_p/dx. \tag{1.21}$$

Решение уравнения переноса (1.16) с учетом этих двух изменений, внесенных в модель поглощающего слоя, дает следующее выражение для плотности фототока, генерируемого монохроматическим излучением при нулевом напряжении смещения:

$$J_L = J_n(x_p) = \frac{q\Gamma(\lambda)}{(1 + 1/(\alpha L_n))(1 - 1/(\alpha L_n))} \times$$

$$\times \left\{1 - \frac{(S/(\alpha D_n))[\mathrm{ch}(y/L_n) - \exp(-\alpha y)] + (1/(\alpha L_n))\mathrm{sh}(y/L_n) + \exp(-\alpha y)}{(SL_n/D_n)\mathrm{sh}(y/L_n) + \mathrm{ch}(y/L_n)}\right\}. \tag{1.22}$$

Здесь $y = |x_p' - x_p|$. Результаты расчета концентрации носителей заряда и плотностей токов для предельных значений представлены на рис. 1.4 и 1.5.

### 1.4.4. Генерация фототока в структуре с $p-n$-переходом

В реальных солнечных элементах необходимо учитывать вклад в фототок носителей, генерируемых в обедненном слое и $n$-области (как правило, довольно тонкой). Что касается обедненного слоя, то основная доля носителей выводится из него прежде, чем пронзойдет рекомбина-

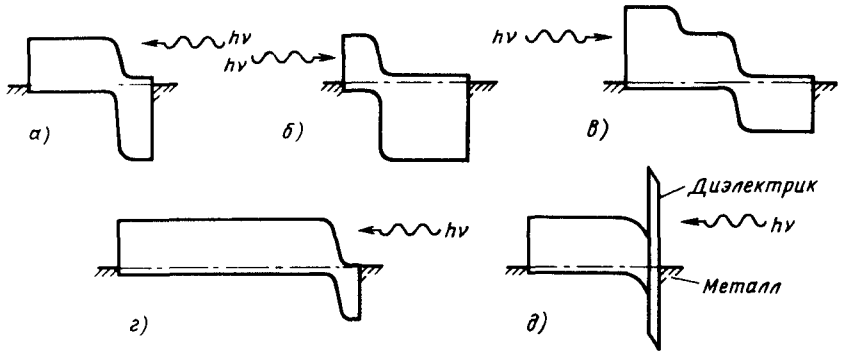



Рис. 1.6. Схемы энергетических зон в солнечных элементах различного типа:

*а* – гетеропереход (тыльно-барьерная конструкция); *б* – гетеропереход (фронтально-барьерная конструкция); *в* – скрытый гомогенный переход (гетероструктура); *г* – гомогенный переход; *д* – структура металл – диэлектрик – полупроводник; в структурах *а*, *б* и *в* вклад в $J_L$ носителей заряда из слоя широкозонного материала пренебрежимо мал

ция, поэтому их эффективная диффузионная длина в этом слое очень велика. Плотность фототока из обедненного слоя $J_{dl}$ приближенно равна произведению заряда электрона на число фотонов, поглощенных в единицу времени:

$$J_{dl} \approx q\Gamma_0[1-\exp(-\alpha|x_p-x_n|)]\exp(-\alpha|x'_n-x_n|), \qquad (1.23)$$

где $\Gamma_0$ – плотность падающего потока фотонов вблизи наружной поверхности $n$-слоя. Заметим, что величина $J_{dl}$ представляет собой медленно изменяющуюся функцию напряжения смещения (поскольку ширина обедненного слоя $|x_p-x_n|$ меняется при вариациях напряжения). Это обстоятельство обусловливает отклонение характеристик элемента от идеальных.

Полагают, что носители заряда, генерируемые в обедненном слое, полностью собираются. Если справедлив принцип суперпозиции, то полный фототок можно представить в виде суммы токов из трех областей элемента, каждый из которых определяется с учетом потока излучения, достигающего соответствующего слоя. В таком элементе

$$J_L = J_{p\text{-слой}} + J_{n\text{-слой}} + J_{dl}. \qquad (1.24)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (1.24) находится с помощью выражения (1.22), где величина $\Gamma(\lambda)$ равна плотности потока фотонов на освещаемой поверхности $p$-слоя.

Схематическое строение энергетических зон в солнечных элементах различного типа показано на рис. 1.6. Плотность полного фототока $J_L$ для каждого из элементов можно рассчитать с помощью уравнений, аналогичных (1.22)–(1.24).

В большинстве случаев (в первую очередь в солнечных элементах на основе полупроводников с непрямыми оптическими переходами, обла-

дающих низким коэффициентом поглощения) основная доля фотоактивного излучения достигает поглощающего слоя, вследствие чего вклад в фототок носителей из обедненного слоя и области, через которую свет проникает в элемент (в наших предыдущих примерах эта область имеет проводимость $n$-типа), незначителен. Это означает, что приближения, использованные при выводе уравнения (1.23), вполне оправданны.

Если напряженность электрического поля, а также время жизни и подвижность носителей в поглощающем слое не являются постоянными, то решение уравнения переноса существенно усложняется, поскольку требуется применение численных методов. Подобная задача была решена для солнечных элементов на основе GaAs [Tsaur e. a., 1972] и Si [Fossum, 1976].

## 1.5. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

### 1.5.1. Влияние электрического поля

Внутреннее электрическое поле, создаваемое в солнечных элементах, позволяет уменьшить потери носителей заряда, связанные с поверхностной и объемной рекомбинациями. Под действием поля существенно возрастает диффузионная длина носителей в объеме полупроводника. Общее решение уравнения переноса (1.14) при наличии постоянного электрического поля напряженностью $\mathcal{E}$ записывается в виде

$$n_p - n_{p0} = A\,\exp(x/L_+) + B\,\exp(-x/L_-) + \mathcal{F}[G(x)],$$

где $A$ и $B$ – постоянные, определяемые граничными условиями, а $\mathcal{F}[G(x)]$ – функционал, зависящий от вида функции генерации и граничных условий. $L_+$ и $L_-$, которые представляют собой диффузионную длину соответственно "вдоль поля" и "против поля", имеют вид

$$1/L_\pm = (1/2L_n)\left\{[(\mathcal{E}/\mathcal{E}_c)^2 + 4]^{1/2} \pm (\mathcal{E}/\mathcal{E}_c)\right\}, \qquad (1.25)$$

где $L_n$ – диффузионная длина носителей при отсутствии поля. $\mathcal{E}_c = kT/(qL_n)$ носит название напряженности критического поля [Smith, 1968]. $L_+$ и $L_-$ – приближенно можно представить в виде соотношений

$$L_+ \approx L_n[(\mathcal{E}/\mathcal{E}_c) + 1]^{-1}; \quad L_- \approx L_n[(\mathcal{E}/\mathcal{E}_c) + 1], \qquad (1.26)$$

которые справедливы для положительного значения $\mathcal{E}$, в противном случае символы $L_+$ и $L_-$ следует поменять местами. Представленное на рис. 1.7 распределение концентрации электронов, инжектируемых в точке

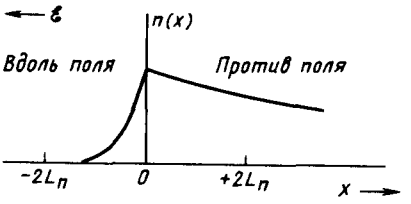



Рис. 1.7. Распределение концентрации электронов $n(x)$ по длине однородного полупроводникового стержня при их инжекции в точке $x = 0$ ($\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_c$)

$x = 0$ полупроводникового стержня, показывает, что эффективная диффузионная длина носителей заряда возрастает, если из точки инжекции их выбрасывает электрическое поле.

Вид функционала $\mathcal{F}$ зависит от генерационного члена. Например, для модели, описываемой уравнением (1.17),

$$\mathcal{F}[G(x)] = [-(a\Gamma_0/D_n)\exp(-ax)]/[a^2 - (a\,\mathcal{E}/(L_n\,\mathcal{E}_c)) - 1/L_n^2]\,. \quad (1.27)$$

При наличии постоянного электрического поля точные решения уравнения переноса могут быть получены для различных моделей элементов [Hovel, 1975; Wolf, 1963; Ellis, Moss, 1970].

Для введения в поглощающий слой электрического поля можно создать неоднородное по толщине слоя распределение акцепторов $N_A$. Напряженность поля

$$\mathcal{E} \approx (kT/q)(1/N_A)\,dN_A/dx,$$

при этом эффективная диффузионная длина неосновных носителей заряда определяется соотношением

$$L_{-} \approx L_n\,[(\mathcal{E}/\mathcal{E}_c) + 1] \approx L_n\,[(L_n/N_A)(dN_A/dx) + 1]\,.$$

Несмотря на то что введение электрического поля в объем поглощающего слоя представляется эффективным способом увеличения $L_n$ и, следовательно, $J_L$, такое поле применяется редко. Это связано с трудностями получения необходимого градиента концентрации легирующей примеси, к тому же без снижения времени жизни носителей. Далее, наличие встроенного поля неизбежно приводит к уменьшению диффузионного потенциала $V_d$ в области перехода, поскольку фактически часть $V_d$ используется для создания градиента потенциала в поглощающем слое. Это вызывает снижение напряжения холостого хода $V_{oc}$ солнечного элемента, вследствие чего необходим выбор оптимальных параметров поглощающего слоя, которые могли бы обеспечить достижение высоких значений как $J_L$, так и $V_{oc}$. Теоретический анализ встроенных электрических полей в материалах с малым временем жизни носителей заряда выполнен Урли [Urli e. a., 1975].

Рядом авторов изучалось влияние электрического поля на процесс рекомбинации носителей в области пространственного заряда солнечных элементов с барьером Шоттки. С помощью ЭВМ был проведен расчет [McQuat, Pulfrey, 1976] характеристик элементов такого типа с учетом пространственного изменения $\mathcal{E}$. Уравнение переноса при существовании пространственных вариаций $\mathcal{E}$, $\tau$ и $\mu$ было решено при помощи численных методов [Van Overstraeten, Nyuts, 1969]. Процесс рекомбинации носителей в области пространственного заряда кремниевых элементов с $p-n$-переходом рассмотрен Маллинсоном и Ландсбергом [Mallinson, Landsberg, 1978]. В солнечных элементах на основе аморфного кремния, для которого характерны малые значения $L$, увеличение эффективной диффузионной длины носителей заряда под действием поля в обедненном слое является необходимым условием, обеспечивающим получение приемлемого коэффициента собирания носителей.

В современных кремниевых солнечных элементах успешно применяется так называемый изотипный тыльный барьер,или тянущее поле вблизи тыльной поверхности, которое уменьшает скорость поверхностной рекомбинации носителей на омическом контакте поглощающего слоя. Такое поле, создаваемое посредством кратковременной диффузии дополнительного количества легирующей примеси со стороны тыльной поверхности, образует "отражающий" барьер для фотогенерированных носителей и тем самым уменьшает их концентрацию в этой области. Солнечные элементы с изотипным тыльным барьером более подробно рассмотрены в 4.5.2.

### 1.5.2. О постоянстве фототока в области перехода

При выводе уравнения для $J_L$ мы полагали, что ток фотогенерированных электронов не меняется по всей ширине обедненного слоя и носители заряда, прошедшие через границу этого слоя, полностью разделяются переходом. При протекании фототока квазиуровень Ферми внутри обедненного слоя занимает более высокое положение, чем в равновесном состоянии (см. рис. 2.7). Это означает, что в данной области усиливается рекомбинация и часть носителей теряется, несмотря на существенное возрастание их эффективной диффузионной длины под действием сильного поля в переходе.

Принятые нами упрощения состоят в том, что фототок может накладываться на темновой ток при прямом напряжении смещения, а значительная рекомбинация в обедненной области происходит внутрн тонкого слоя, расположенного на границе раздела $p$- и $n$-областей (что свойственно элементам с гетеропереходом). Рекомбинационные потери характеризуются эффективной скоростью рекомбинации носителей $S_i$ на границе раздела. Полагают, что $S_i$ не зависит от приложенного напряжения. Условие непрерывности фототока, проходящего через границу раздела, записывается в виде $J_{\text{вх}} = J_{\text{вых}} + qnS_i$, причем для концентрации носителей на границе раздела справедливо приближенное равенство $n(x_i) \approx$ $\approx J_{\text{вых}}/(q\mu\,\mathcal{E})$, где $\mathcal{E} \approx 2(V_d - V)/W_d(V)$; $V_d$ – диффузионный потенциал; $W_d(V)$ – ширина обедненного слоя и $x_i$ координата границы раздела. Объединив приведенные соотношения, получим

$$J_{\text{вых}}/J_{\text{вх}} = 1/[1 + S_i/(\mu\,\mathcal{E}(V))]. \qquad (1.28)$$

В данном случае потери $J_L$, связанные с рекомбинацией носителей в области перехода, можно рассматривать независимо от темнового тока. Такой подход использован в работах [Mitchell e. a., 1977; Rothwarf e. a., 1978].

Другое приближение основано на предположении о том, что $S_i =$ $= \delta_i U_i(V)$, где $\delta_i$ – толщина граничного слоя, а $U_i(V)$ – скорость рекомбинации в этом слое, зависящая от приложенного напряжения смещения. Для симметричного перехода при наличии рекомбинационных центров, образующих единственный энергетический уровень, расположенный посередине между квазиуровнями Ферми для электронов $E_{Fn}$ и дырок $E_{Fp}$, скорость рекомбинации можно представить в виде $U_i(V) \approx$

$\approx U_{i0}[\exp(qV/2kT) - 1]$. Поскольку напряженность электрического поля в области перехода велика (около $10^4$ В/см), скорость носителей $v(\mathcal{E})$ уже не равна произведению $\mu\mathcal{E}$, она ограничена значением $v_{sl}$, которое представляет собой максимально возможную тепловую скорость носителей в сильном поле, $v(\mathcal{E}) \to v_{sl} \approx 10^7$ см/с. Теперь уравнение (1.28) записывается в виде

$$J_{\text{вых}}/J_{\text{вх}} = 1/[1 + S_i(V)/v_{sl}].$$

К вопросу о потерях фотогенерированных носителей в обедненном слое мы вернемся в 3.3.1.

### 1.5.3. Влияние высокого уровня инжекции

При высокой облученности (превышающей 100-кратную) или большом прямом напряжении смещения ($V \geqslant 0{,}7E_g/q$), когда концентрация неосновных носителей заряда существенно возрастает, необходимо пересмотреть ряд предположений, использованных при расчете $J_L$. Для простоты рассмотрим поглощающий слой $p$-типа проводимости.

1. Так как условие $p_p \gg n_p$ уже не выполняется, скорость объемной рекомбинации определяется не только концентрацией фотогенерированных избыточных неосновных носителей заряда. Реализуется более сложная модель рекомбинационного процесса. Зависимость скорости рекомбинации от $n_p$ может отличаться от линейной, а носители заряда обычно имеют большее время жизни [Matare, Wolff, 1978].

2. Условия, позволяющие исключить из рассмотрения уравнение переноса для основных носителей заряда [(1.13) в ранее приведенном примере], теряют силу, поэтому требуется совместное решение уравнений переноса для электронов и дырок.

3. Граничное условие $n_p = n_{p0}\exp(qV/(kT))$ может не выполняться, и при анализе процесса переноса носителей заряда появляется необходимость учета влияния обедненного слоя.

4. При высоких концентрациях фотогенерированных носителей и наличии существенной пространственной неоднородности скорости их генерации различие в значениях подвижности электронов и дырок приводит к появлению ЭДС Дембера [Dember, 1931, 1932], которая в образцах кремния при 500-кратной облученности может достигать 0,05 В [Lindholm, Fossum, 1977]. При выборе поглощающего слоя с соответствующим типом проводимости и определенного направления освещения элемента ЭДС Дембера будет складываться с напряжением на переходе, а не вычитаться из него[1].

При указанном усложнении модели элемента для решения уравнений переноса требуется применение численных методов. Другими эффектами, связанными с высоким уровнем инжекции, являются, как будет показано в гл. 3, изменение характеристик перехода и увеличение потерь энергии на последовательном сопротивлении.

Эффекты в солнечных элементах, обусловленные высоким уровнем инжекции, обсуждаются в [Dalal, Moore, 1977; Fossum, Burgess, 1976].

---

[1] Вопрос об ЭДС Дембера интересно изложен в работе [Von Roos, 1979].

### 1.5.4. Анализ принятых допущений

В данном разделе будут проанализированы некоторые предположения, принятые при выводе уравнения для фототока. Мы остановимся на тех допущениях, которые касаются переноса носителей заряда в обедненной области, при этом квазинейтральный поглощающий слой рассматривается в основном как источник избыточных носителей, а какие-либо изменения их концентрации учитываются только посредством введения соответствующих граничных условий между поглощающим и обедненным слоями элемента.

*Уравнение для скорости рекомбинации.* Уравнение (1.1) для скорости рекомбинации носителей справедливо в рамках модели Шокли–Рида с одноуровневыми рекомбинационными центрами при условии, что $p_p \gg n_p$ (предполагается, что поглощающий слой обладает проводимостью $p$-типа), а $\tau_n$ не зависит от $n_p$ и от координаты. Данное приближение, по-видимому, допустимо для квазинейтральных областей большинства рассматриваемых систем при освещении в условиях, близких к АМ0, если $\tau$ представляет собой эффективное время жизни носителей, измеренное при аналогичных значениях концентрации носителей, облученности и температуры.

При высоком уровне облученности условие $p_p \gg n_p$ в обедненном слое не выполняется, и объемную скорость рекомбинации следует определять, используя соотношение Шокли–Рида, записанное в общем виде. В этом случае скорость рекомбинации носителей в обедненном слое, сложным образом зависящая от энергетических параметров рекомбинационных центров, а также от положения квазиуровней Ферми для электронов и дырок, обычно достигает максимального значения, когда квазиуровень Ферми для электронов приближается к уровню химического потенциала $E_i$ в собственном полупроводнике. Данный подход наиболее уместен при анализе солнечных элементов на основе полупроводников с прямыми оптическими переходами, в которых доля света, поглощенного в обедненном слое, может оказаться весьма существенной.

Плотность полного рекомбинационного тока определяется путем интегрирования скорости рекомбинации в пределах, соответствующих границам области перехода:

$$J_r = \int_{x_n}^{x_p} qU(x)dx. \tag{1.29}$$

Благодаря тому, что скорость рекомбинации резко изменяется (достигая максимума) в довольно узкой области обедненного слоя, можно принять некоторые упрощения, например заменить $U(x)$ ее максимальным значением в интервале $x_n < x < x_p$ и вместо интегрирования выполнять простое умножение.

*Граничное условие на краю обедненного слоя.* При выборе граничного условия мы предполагали, что все фотогенерированные носители, достигшие обедненного слоя, уносятся полем перехода, в результате чего на границе поддерживается концентрация неосновных носителей, равная их темновой равновесной концентрации. Это допущение удобно для расчетов,

однако мы интуитивно понимаем, что оно несправедливо. Действительно, концентрация неосновных носителей при $x = x_p$ должна в некоторой степени зависеть от свойств $[\mu, \mathcal{E}(x)]$ обедненного слоя, через который они переносятся, а обедненный слой не может быть идеальным стоком для носителей заряда, как это предполагалось ранее. Если допустить, что скорость перемещения фотогенерированных носителей в области перехода, содержащей сильное электрическое поле, ограничена скоростью $v_{sl}$, определяемой процессом рассеяния, то минимальная концентрация носителей в обедненном слое, равная $J_L/(qv_{sl})$, существенно выше ее темнового равновесного значения в большей части обедненного слоя. Например, в GaAs $\mu_n$ начинает насыщаться при $\mathcal{E} \sim 2 \cdot 10^3$ В/см и значение $v_{sl}$ составляет $\sim 10^7$ см/с. При этих условиях распределение концентрации носителей в структурах с $p-n$-переходом можно приближенно представить кривой *1*, показанной на рис. 1.8. В гомогенных переходах, создаваемых в кремнии, минимальная концентрация носителей, определяемая исходя из значения $v_{sl}$, намного меньше концентрации фотогенерированных носителей, следовательно, эффект ограничения скорости носителей заряда не играет важной роли, и с достаточной степенью точности можно полагать, что $n_p = n_{p0}$ при $x = x_p$. Однако в материалах с прямыми оптическими переходами, имеющих, как правило, значительно меньшее время жизни носителей, максимальная концентрация фотогенерированных носителей в обедненном слое существенно ниже, и влияние рассматриваемого эффекта на концентрацию оказывается более сильным. Если при расчете концентрации электронов в обедненном слое предположить, что их скорость составляет $v_{sl}$, то коэффициент, определяющий уменьшение $J_L$, приблизительно равен $(1 - D_n/(L_n v_{sl}))$, где $D_n$ и $L_n$ – параметры носителей в квазинейтральной области. Таким способом вычисляется значение наименьшего возможного снижения $J_L$, которое составляет около 2% для выбранного в качестве примера (см. рис. 1.8) перехода в CdTe при условии, что $L_n = 1$ мкм, а $v_{sl} = 1{,}3 \cdot 10^7$ см/с.

*Диффузия горячих носителей в обедненном слое.* Если учесть, что при протекании фототока неосновные носители заряда в обедненном слое находятся в неравновесном состоянии, то определение их концентрации в области перехода усложнится в еще большей степени. Избыточные носители заряда, разогреваемые полем перехода, переходят затем в состояние равновесия с носителями, находящимися по другую сторону обедненного слоя. Равновесие достигается после того, как электроны преодо-

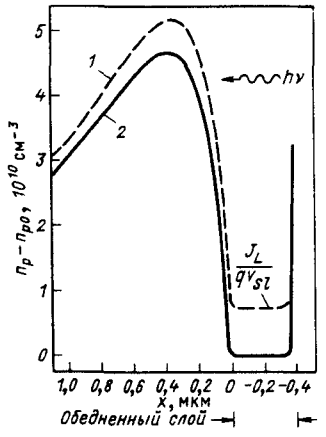



Рис. 1.8. Расчетные кривые пространственного распределения концентрации $n_p - n_{p0}$ носителей заряда в элементе с $p-n$-переходом в CdTe при отсутствии внешнего напряжения с учетом (*1*) и без учета (*2*) эффекта ограничения скорости носителей (граничное условие $n_p = n_{p0}$ при $x = x_p$)

леют расстояние, равное нескольким значениям их средней длины свободного пробега. При средней длине свободного пробега около 0,02 мкм оно может составлять существенную долю ширины обедненного слоя. Термализация горячих носителей заряда в обедненном слое, являющаяся основным и при этом неустранимым механизмом потерь энергии в солнечных элементах, вызывает снижение выходной мощности на значение $1 - (V_m/V_d) \approx 20\%$, где $V_m$ – напряжение, соответствующее максимальной мощности, и $V_d$ – диффузионный потенциал в области перехода[1].

Процесс диффузии горячих электронов в поле перехода рассмотрен в работах [Seeger, 1973; Stratton, 1962, 1969; Persky, Bartelink, 1970]. Обычно используется так называемое диффузионное приближение функции распределения электронов [например, $f = f_0 - \tau_m \mathcal{E}_z (q/m^*)(\partial f_0/\partial v_z)$, где $\tau_m$ – время релаксации; $v_z$ и $\mathcal{E}_z$ – составляющие скорости и напряженности электрического поля по оси $z$]. Можно применять также и больцмановскую функцию распределения электронов $f_0 \sim \sim \exp(-mv_z^2/(2kT_e))$, где $T_e$ – электронная температура, превышающая температуру решетки. Для переходов с электрическим полем напряженностью около $10^4$ В/см были предсказаны теоретически [Sigmon, Gubbons, 1969] и измерены экспериментально [Davies, 1964] значения эквивалентной температуры $T_e \sim 10^3$ К. Наличие сильных полей приводит к следующим эффектам:

1) соотношение Эйнштейна в его обычном виде ($D = kT\mu/q$) не выполняется;

2) скорость носителей, насыщаясь, приближается к их максимально возможной тепловой скорости в сильном поле;

3) вольт-амперная характеристика несколько изменяется, и для ее описания необходимо ввести электронную температуру $T_e$, которая является функцией электронного тока [Seeger, 1973; Proc, Int. Conf, 1978].

Проведенный анализ показывает, что в темновых условиях при прямом напряжении смещения носители заряда в обедненном слое могут находиться в неравновесном состоянии, при наличии же освещения равновесие заведомо не устанавливается. Принцип суперпозиции, использованный в предыдущих расчетах, строго говоря, несправедлив, хотя его применение позволяет получать удовлетворительные результаты [Lindholm e. a., 1976].

Несмотря на отмеченное усложнение модели, условие $n_p = n_{p0} \times \times \exp(qV/(kT))$ при $x = x_p$, справедливое при допущениях, принятых при выводе диодной теории Шокли, во многих случаях сохраняет силу, что подтверждается экспериментальными результатами.

---

[1] $qV_d = E_g - \delta_n - \delta_p$, где $E_g$ – ширина запрещенной зоны материала поглощающего слоя; $\delta_n$ и $\delta_p$ – разности энергий между уровнями Ферми и краями зоны проводимости и валентной зоны в квазинейтральных областях соответственно $n$- и $p$-типов проводимости.

## 1.6. ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ И ДИФФУЗИОННОЙ ДЛИНЫ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Коэффициент поглощения света $\alpha(\lambda)$, характеризующий собственные свойства материала, может изменяться лишь в относительно узких пределах, поэтому время жизни $\tau$ неосновных носителей заряда оказывается одним из основных параметров, с помощью которого (изменяя условия обработки материала) можно влиять на КПД солнечных элементов. Наиболее важным следствием увеличения $\tau$ является уменьшение плотности темнового тока $J_0$ (в результате ослабления рекомбинации носителей, инжектируемых при прямом напряжении смещения), что в конечном итоге приводит к возрастанию напряжения холостого хода $V_{oc}$. Рассмотрим в качестве примера кремниевый солнечный элемент с идеальным $p-n$-переходом, диодный ток которого обусловлен диффузионным и рекомбинационным процессами в базовой области. При освещении в условиях AM1 увеличение $\tau$ в 10 раз сопровождается возрастанием $V_{oc}$ примерно на 0,03 В (или на 5%). Соответствующее относительное повышение плотности тока короткого замыкания приблизительно на порядок меньше. Эти изменения представляются незначительными, однако в процессе обработки кремния $\tau$, как правило, меняется в пределах от $10^{-5}$ до $10^{-3}$ с [Fischer, Pschunder, 1975].

В этом параграфе будут рассмотрены методы измерения эффективного времени жизни неосновных носителей заряда или их диффузионной длины $L = (D\tau)^{1/2}$. Известно, что $\tau$ зависит от экстремальных значений времени жизни электронов $\tau_{n0}$ и дырок $\tau_{p0}$*, а также от положения квазиуровней Ферми (т. е. концентрации легирующих примесей и интенсивности излучения, возбуждающего носители заряда). На постоянную времени образца или прибора влияют захват носителей и поверхностная рекомбинация, причем во многих случаях (в частности, в приборах с $p-n$-переходом) их влияние приводит к сложной зависимости времени жизни неосновных носителей заряда от постоянной времени.

Методы измерения времени жизни можно разделить на две группы. К первой относятся методы исследования образцов (часто имеющих достаточно большие размеры) с помощью измерений затухания фотопроводимости, поверхностной фото-ЭДС или затухания концентрации носителей в электрическом поле (метод Хайнса–Шокли). Вторая группа объединяет методы определения параметров готовых приборов. Если речь идет о приборах с $p-n$-переходом или барьером Шоттки, то осуществляют измерения тока, возбуждаемого электронным или световым пучком, а также измерения $V_{oc}$ и емкости в нестационарных условиях. Поскольку в процессе изготовления приборов, даже при низкотемпературной обработке, возможно значительное изменение $\tau$, предпочтение следует отдать второй группе методов измерения (если нет условий, ограничивающих их применение). Некоторые методы измерений указаны

---

* $\tau_{n0}$ и $\tau_{p0}$ – минимальные значения времени жизни электронов и дырок, соответствующие сильно легированным полупроводникам $p$- и $n$-типов проводимости, в которых практически все рекомбинационные центры заполнены носителями противоположного знака. – *Прим. пер.*

Таблица 1.2. *Методы измерения времени жизни и диффузионной длины носителей заряда*

| Метод | Режим | Независимые переменные | Характер распределения возбужденных носителей | Измеряемая величина | Диапазон значений |
|---|---|---|---|---|---|
| Метод Хайнса–Шокли | Нестационарный | Напряженность электрического поля, положение коллектора | Инжекция в точке | $\tau, \mu$ | $>10^{-7}$ с |
| Затухание фотопроводимости | То же | Время | Однородное распределение | $\tau$ | $>10^{-8}$ с |
| Фотоэлектромагнитный эффект | Стационарный | Напряженность магнитного поля | То же | $\tau$ | $10^{-8}-10^{-5}$ с |
| Затухание $V_{oc}$ | Нестационарный | Время | Инжекция под действием прямого напряжения смещения или $\exp[-\alpha(\lambda)x]$ | $\tau$ | $10^{-7}-10^{-3}$ с |
| Релаксация емкости МДП-структуры | То же | " | Инжекция под действием прямого напряжения смещения | $\tau$ | $10^{-9}-10^{-6}$ с |
| Поверхностная фото-ЭДС | Стационарный | Длина волны света и облученность | $\exp[-\alpha(\lambda)x]$ | $L$ | $>0{,}1$ мкм ($10^{-8}-10^{-3}$ с) |
| Ток, возбуждаемый световым пучком | То же | Длина волны света | $\exp[-\alpha(\lambda)x]$ | $L$ | $>0{,}1$ мкм |
| Ток, наведенный электронным пучком | " | Расстояние между источником носителей и коллектором | Инжекция в точке | $L$ | $>0{,}2$ мкм |

в табл. 1.2. Опубликован обзор [Graff, Ficher, 1979] методов измерений времени жизни носителей заряда в кремниевых солнечных элементах.

### 1.6.1. Измерения $\tau$ методом Хайнса—Шокли при наличии электрического поля

Одним из первых методов определения подвижности и времени жизни носителей был метод, предложенный Хайнсом и Шокли [Haynes, Shockley, 1951]. С помощью короткого импульса света с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны полупроводника, или импульса рентгеновского излучения в тонкий слой полупроводникового стержня инжектируют носители заряда (см. рис. 1.2). Под действием электрического поля "пакет" неосновных носителей перемещается вдоль образца, и соответствующий сигнал измеряют с помощью контактного зонда. Максимальное значение на кривой пространственного распределения носителей уменьшается

вследствие их диффузии и рекомбинации, причем форму кривой можно описывать соотношением [Haynes, Shockley, 1951]

$$n_p(x, t) = [N_0/(4\pi D_n t)^{1/2}] \exp\{-[(x - \mu \mathcal{E} t)^2/(4D_n t)] - t/\tau\} + n_{p0}. \quad (1.30)$$

Здесь $N_0$ – общее количество инжектированных носителей (по отношению к единице площади) в начальный момент. По характеру уменьшения максимума и изменения всей кривой распределения носителей с течением времени можно определять значения $\tau$ не менее $10^{-7}$ с. Применимость этого метода обсуждается в [Durrant, 1955; Spitzer e. a., 1955].

При использовании этого и некоторых других методов измерения $\tau$ наблюдаемое время жизни носителей может оказаться существенно заниженным под влиянием поверхностной рекомбинации в образцах с высоким отношением площади поверхности к объему или в том случае, когда излучение поглощается вблизи поверхности. По этой причине образцы следует облучать светом с энергией, незначительно превышающей ширину запрещенной зоны; при измерениях параметров Si между источником излучения и образцом располагают тонкую кремниевую пластину, которая служит фильтром по отношению к падающему излучению.

### 1.6.2. Затухание фотопроводимости

При использовании этого метода весь образец подвергают воздействию короткого импульса слабо поглощаемого света, проникающего на большую глубину, стараясь обеспечить при этом максимальную степень однородности освещения. Концентрация избыточных носителей

$$\Delta n_p = n_p - n_{p0} = \Delta n_{pi} \exp(-t/\tau_n),$$

где $\Delta n_{pi}$ – их концентрация при $t = 0$. Аналогичное соотношение справедливо и для дырок, имеющих время жизни $\tau_p$. Удельную проводимость образца можно представить в виде

$$\sigma = q[(n_{p0} + \Delta n_p)\mu_n + (p_{p0} + \Delta p_p)\mu_p].$$

В материале $p$-типа, как правило, $\Delta n_p = \Delta p_p$, $\Delta p_p \ll p_{p0}$ и $n_{p0} \ll p_{p0}$, поэтому при отсутствии захвата носителей ловушками $\tau_n = \tau_p = \tau$, и изменение удельной проводимости под действием импульса света оказывается связанным с $\tau$ следующим образом:

$$\Delta\sigma = q\Delta n_p(\mu_n + \mu_p) = q\Delta n_{pi}(\mu_n + \mu_p)\exp(-t/\tau). \quad (1.31)$$

Если к образцу приложено постоянное электрическое поле, то время жизни носителей определяется по графику зависимости фототока от времени. Поскольку $\Delta\sigma$ обычно существенно меньше темновой удельной проводимости материалов, используемых в солнечных элементах, необходимы световые импульсы большой интенсивности, и, кроме того, могут потребоваться измерения при переменном электрическом поле. Данный метод позволяет определять значения $\tau \geqslant 10^{-6}$ с.

В обоих рассмотренных методах время затухания светового импульса должно быть существенно меньше измеряемого времени жизни носителей.

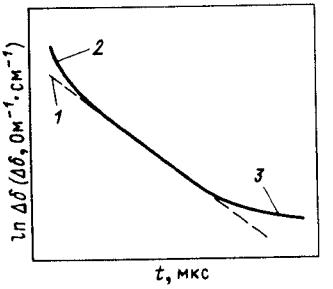



Рис. 1.9. Изменение зависимости удельной фотопроводимости $\Delta\sigma$ от времени $t$ под влиянием процессов захвата и поверхностной рекомбинации носителей при сильном поглощении света: *1* – $S = 0$, захват носителей отсутствует; *2* – $S \approx 10^5$ см/с; *3* – захват носителей

В качестве источников излучения применяют газоразрядные ксеноновые импульсные лампы, устройства, снабженные вращающимися зеркалами, и импульсные генераторы рентгеновского излучения. При возбуждении избыточных носителей синусоидально модулированным (например, с помощью ячейки Керра) лазерным излучением с частотой модуляции $\omega$ между сигналом фотопроводимости и световым сигналом возникает фазовый сдвиг на угол $\theta$, причем $\operatorname{tg}\theta = \omega\tau$. Этот метод позволяет измерять значения времени жизни носителей не менее $10^{-8}$ с.

Релаксацию фотопроводимости можно наблюдать непосредственно, применяя омические контакты, или косвенным путем по поглощению микроволнового излучения [Larrabee, 1960; Atwater, 1961], с помощью емкостных измерений [Weingarten, Rothberg, 1961], по поглощению света свободными носителями заряда [Harrick, 1956] или по фотолюминесценции [Vilms, Spicer, 1965].

Наличие ловушек для носителей заряда может оказывать существенное влияние на постоянную времени процесса затухания фотопроводимости, измеряемую с помощью данного и других методов, вследствие чего получаемое время жизни носителей оказывается намного больше реального значения. Измерения дают достоверные результаты при равенстве значений времени жизни электронов и дырок, что реализуется при межзонной рекомбинации или при кратковременном (по сравнению с временем жизни) захвате носителей ловушками, расположенными в середине запрещенной зоны. Если же продолжительность пребывания носителей на ловушечных уровнях превышает их время жизни, то измеряемая постоянная времени определяется главным образом временем, необходимым для опустошения ловушек. Процессы, связанные с захватом носителей, сложны для описания, поэтому желательно их исключить посредством выбора соответствующих экспериментальных условий. Влияние процессов захвата и поверхностной рекомбинации носителей заряда на фотопроводимость иллюстрирует рис. 1.9. Как правило, при высоких уровнях инжекции эффект захвата носителей проявляется слабо, поскольку концентрация свободных носителей превышает концентрацию ловушечных уровней, и в этих условиях возможно насыщение ловушек носителями заряда. Теоретический анализ влияния процесса захвата носителей заряда на фотопроводимость выполнен Ван Рузброком и Роузом [Van Roosbroeck, 1960; Rose, 1963].

### 1.6.3. Поверхностная фото-ЭДС

При использовании этого метода поверхность массивного образца полупроводникового материала облучают сильно поглощающимся светом и установившийся поверхностный потенциал регистрируют с помощью прозрачного емкостного зонда при импульсном или модулированном освещении. Если $L_n \gg W_d$ ($W_d$ – ширина обедненного слоя), то концентрация избыточных носителей заряда у поверхности будет

$$\Delta n_p \approx q\Gamma(1-R)/\{[(D_n/L_n)+S]\,[1+1/(\alpha(\lambda)L_n)]\}\,, \qquad (1.32)$$

где $R$ – коэффициент отражения света поверхностью, а $\Gamma$ – плотность потока фотонов. Поверхностный потенциал $V_s$ связан с $\Delta n_p$ зависимостью $V_s \backsim (kT/q)\ln(\Delta n_p/n_{p0})$. Полагая, что $D_n$, $L_n$ и $S$ не меняются, значение $L_n$ можно найти по графику зависимости плотности потока фотонов $\Gamma$, необходимой для поддержания постоянного поверхностного потенциала, т.е. постоянного значения $\Delta n_p$, от $1/\alpha(\lambda)$ при различных длинах волн. При этом нет необходимости определять зависимость $V_s$ от $\Delta n_p$, тогда как значения $\alpha(\lambda)$ должны быть известны. Данный метод рассмотрен [Goodman, 1961; Johnson, 1957a, b; Choo, Sanderson, 1970].

В готовых приборах с $p-n$-переходом или барьером Шоттки (при условии, что параметры не зависят от облученности) для определения $L_n$ можно измерять не $V_s$, а напряжение холостого хода [Waldner, 1959; Subhashiev e. a., 1961; Loferski, Wysocki, 1961]. Модифицированный метод поверхностной фото-ЭДС [Wang, 1974] позволяет исследовать приборы с мелкозалегающим $p-n$-переходом.

Аналогичный способ обработки экспериментальных данных применяется и при измерениях зависимости плотности фототока $J_L$ готовых солнечных элементов (в стационарном режиме) от длины волны света. При выполнении условия $L_n \gg W_d$ $J_L$ в тыльно-барьерном элементе с гетеропереходом согласно уравнению (1.19) равна

$$J_L = q\Gamma h\,[1-R(\lambda)]\,[1+1/(\alpha(\lambda)L_n)]\,. \qquad (1.33)$$

Здесь $h$ – постоянная, характеризующая эффективность собирания фотогенерированных носителей; $R(\lambda)$ – коэффициент отражения света. Зависимость $J_L^{-1}$ от $\alpha^{-1}(\lambda)$ при постоянных значениях $\Gamma$ представляет собой прямую линию, по углу наклона которой можно определить $L_n$ [Stokes, Chu, 1977].

Указанные методы применимы в тех случаях, когда значения $L$ примерно равны глубине поглощения света $\alpha^{-1}$, поэтому в материалах с прямыми оптическими переходами могут быть измерены чрезвычайно малые значения времени жизни носителей. Особое преимущество этих методов состоит в том, что на результаты измерений не оказывают влияния поверхностная рекомбинация, захват ловушками основных носителей заряда и процесс захвата неосновных носителей умеренной интенсивности [Choo, Mazur, 1970].

Близкий по используемому физическому принципу метод определения диффузионной длины и скорости поверхностной рекомбинации носителей основан на измерении зависимости эффективной толщины поглощающего слоя от обратного напряжения смещения [Kim e. a., 1980].

### 1.6.4. Фотоэлектромагнитный эффект

Для измерений очень малых значений $\tau$ (около $10^{-8}$ с) [Subhashiev, 1963] можно использовать эффект, аналогичный эффекту Холла, но возникающий при наличии диффузионного тока фотогенерированных носителей[1]. Захват носителей заряда ловушками почти не сказывается на результатах измерений, однако в тонких образцах может оказаться существенным влияние поверхностной рекомбинации. Если при одинаковой интенсивности света измерить фотоэлектромагнитный ток $I_{\text{РЕМ}}$ и стационарную фотопроводимость $\Delta\sigma$ (в отсутствие магнитного поля), то при $\tau_n = \tau_p = \tau$

$$\tau = B^2 D (\Delta\sigma)^2 / I_{\text{РЕМ}}^2,$$

где $D = kT\mu/q$, а $B$ – магнитная индукция. Найденное значение $\tau$ не зависит от скорости рекомбинации носителей и интенсивности света при условии, что $L$ существенно меньше толщины образца [Smith, 1968].

### 1.6.5. Ток, возбуждаемый электронным и световым пучками

В этом методе избыточные носители заряда возбуждаются световым или электронным пучком в очень малом объеме на расстоянии $x$ от $p-n$-перехода или барьера Шоттки, где затем происходит их разделение (рис. 1.10). Измеряемый ток короткого замыкания $I_{sc}$ сложным образом зависит от формы образца и свойств материала [Berz, Kuiken, 1976],

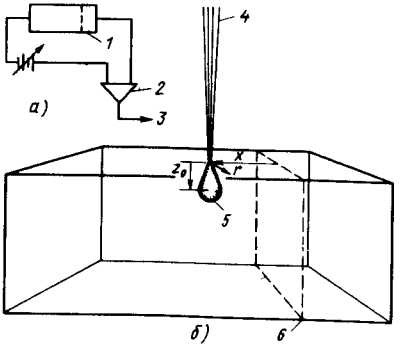



Рис. 1.10. Электрическая схема для измерения тока, наведенного электронным или световым пучком (*а*), и схема взаимного расположения образца и пучка, возбуждающего носители заряда (*б*):

*1* – солнечный элемент; *2* – усилитель тока; *3* – сигнал; *4* – электронный или световой пучок; *5* – область генерации; *6* – плоскость $p-n$-перехода

однако при достаточно больших значениях $x/L$ выражение для $I_{sc}$ упрощается и приводится к виду

$$I_{sc} \approx A \exp(-x/L), \tag{1.34}$$

где $A$ – некоторая постоянная. При установлении стационарного режима фотогенерации эффект захвата носителей заряда практически не влияет

[1] Фотоэлектромагнитный эффект, открытый И. К. Кикоиным и М. М. Носковым, связан с появлением электрического поля в освещенном полупроводнике, находящемся в магнитном поле. – *Прим. пер.*

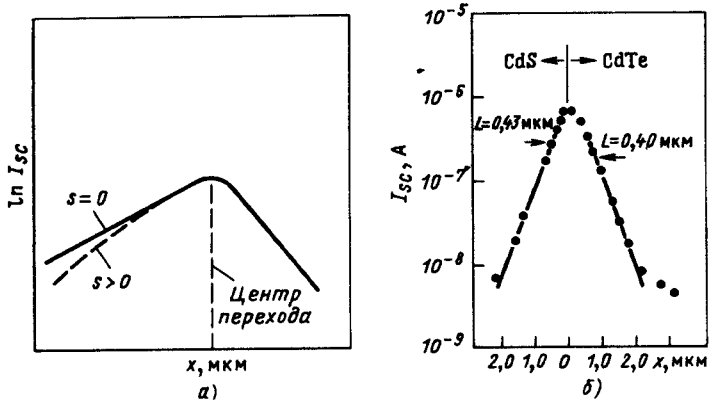



Рис. 1.11. Качественная зависимость наведенного тока от расстояния до перехода (*а*) и экспериментальная зависимость тока, наведенного электронным пучком в солнечном элементе на основе CdTe – CdS, от расстояния до перехода (*б*)

на измеряемые значения $I_{sc}$, однако $I_{sc}$ может существенно зависеть от скорости поверхностной рекомбинации, что в обобщенном виде иллюстрирует рис. 1.11,*а*. Типичная зависимость $I_{sc}$ от $x$ для элемента с $p-n$-переходом изображена на рис. 1.11,*б*.

Теоретический анализ процесса возбуждения тока при наличии точечной или линейной области генерации носителей вблизи поверхности полупроводника с учетом влияния поверхностной рекомбинации выполнен Ван Рузброком [Van Roosbroeck, 1955]. Впоследствии была разработана более общая теория [Berz, Kuiken, 1976], применимая и для случая генерации носителей заряда электронным пучком (например, пучком, формируемым в растровом электронном микроскопе). Содержательный обзор (который может быть использован и как учебное пособие) по растровой электронной микроскопии представлен в [Leamy e. a., 1979].

Образующаяся при воздействии пучка электронов область генерации имеет форму капли, при этом функцию распределения концентрации избыточных носителей можно представить в виде [Hackett, 1972]

$$\Delta n(r, z) = f(r) \exp\left[-a(z - z_0)^2\right],$$

где $a \approx 5{,}4/z_0$; $r$ – радиальная координата точки по отношению к оси пучка; $z$ – расстояние, измеряемое от поверхности полупроводника. Параметр $z_0$, имеющий размерность длины и зависящий от ускоряющего напряжения $V$ [Everhart, Hoff, 1971],

$$z_0 = (B/\rho_m)V^{1,7}, \qquad (1.35)$$

где $B$ – постоянная, значение которой определяется атомным номером полупроводника; $\rho_m$ – плотность вещества. Авторы работы [Shea e. a., 1978], используя полуэмпирический подход, определили вид радиальной функции $f(r)$. Они установили, что при $r \approx 0{,}25 z_0$ значение функции $f(r)$ уменьшается приблизительно в 10 раз по сравнению с ее значением, соответствующим $r = 0$, и что при $L > 0{,}25 z_0$ результаты измерений не должны

зависеть от объема области генерации. Для CdS авторы выбрали соотношение $z_0 = 0{,}021\,V^{1{,}62}$ (где $z_0$ измеряется в микрометрах, а $V$ – в киловольтах), согласно которому при $V = 15$ кВ эффективный радиус области генерации $z_0 \approx 0{,}42$ мкм.

При наличии поверхностной рекомбинации эффективное значение диффузионной длины носителей $L_{eff}$ уменьшается. Для точечного источника носителей заряда [Jastrzebski e. a., 1975]

$$L_{eff}^2 = L_0^2\{1 - [s/(s+1)]\}\exp(-z_0/L_0), \tag{1.36}$$

где $s = SL_0/D$ – приведенная скорость поверхностной рекомбинации. Измеренная зависимость $z_0$ использовалась этими авторами для определения $S$ и объемной диффузионной длины носителей заряда $L_0$.

К достоинствам метода наведения тока электронным пучком относятся:

1) возможность осуществления измерений в растровом электронном микроскопе в режиме линейного сканирования поверхности образца при одновременном формировании его изображения с помощью вторичных электронов;

2) возможность определения положения плоскости перехода по отношению к металлургической границе раздела;

3) удобство измерения распределения $L$ на поверхности элемента, а также изучения влияния на $L$ напряженности поля в области перехода и таких заметных дефектов, как границы зерен;

4) возможность измерения очень малых значений $L$ (0,1–0,2 мкм).

В одной из модификаций [Hackett, 1972] рассмотренного метода несколько более широкий пучок электронов (диаметром около 10 мкм) направляют на поверхность косого шлифа, которая отклонена от плоскости перехода на небольшой угол Ф. Поскольку значение $z_0$ мало по сравнению с $L$, расстояние, на которое диффундируют избыточные носители, прежде чем они достигнут перехода, равно $x \sin \Phi$. Ток короткого замыкания может быть представлен в виде

$$I_{sc} \approx \{A/[1 + (SL/D)]\}\exp[-(x \sin \Phi)/L], \tag{1.37}$$

что позволяет определять $L$ при отсутствии каких-либо данных о значениях $S$.

Обсуждалась [Kamm, Bernt, 1978] возможность определения методом наведения тока электронным пучком каждого из таких параметров, как коэффициент диффузии, объемное время жизни и скорость поверхностной рекомбинации носителей, в образце, содержащем барьер Шоттки. Выполнен подробный теоретический анализ [Van Roos, 1978, 1979] данного метода с точки зрения его использования для исследования солнечных элементов и других приборов.

### 1.6.6. Затухание напряжения холостого хода

Метод затухания напряжения холостого хода связан с инжекцией избыточных неосновных носителей заряда в базовую область[1] прибора с $p-n$-переходом при приложении прямого напряжения смещения или при фотогенерации и наблюдением процесса затухания $V_{oc}$ после резкого прекращения действия источника носителей. Метод позволяет определять достаточно малые значения времени жизни носителей ($\tau \geqslant 10^{-7}$ с), и его преимущество состоит в том, что измерения проводятся в условиях, близких к реальным условиям эксплуатации элементов. Данный метод предложен в [Gossick, 1953, 1955]. С его помощью при инжекции носителей заряда под действием импульса прямого напряжения смещения было измерено [Davies, 1963] их время жизни в слабо легированном $i$-слое $p^+-i-n^+$-структуры в условиях низкого и высокого уровней инжекции. Аналогичный способ создания избыточных носителей использовался и другими авторами [Wilson, 1967; Bassett, 1969]. Сравнение [Mahan e. a., 1979] результатов измерений $\tau$ методом затухания $V_{oc}$ при инжекции носителей в режиме прямого напряжения смещения и при их возбуждении светом со значениями $\tau$, найденными методом наведения тока электронным пучком (см. 1.6.5), показало, что для кремниевых солнечных элементов наиболее достоверные результаты могут быть получены при генерации носителей светом.

Упрощенное теоретическое обоснование [Davies, 1963] метода основано на предположении о том, что диффузией избыточных носителей можно пренебречь. Если область перехода находится в состоянии теплового равновесия, то концентрация неосновных носителей заряда на границе $x = x_p$ (см. рис. 1.3) обедненной области с поглощающим слоем (базой), имеющим в данном случае проводимость $p$-типа, связана с напряжением на переходе следующим соотношением (см. 2.2.3):

$$qV_{oc} = E_{Fn} - E_{Fp} = kT\ln(n_p/n_i) - kT\ln(p_p/n_i) = kT\ln(n_p p_p/n_i^2).$$

Поскольку $p_p \approx N_A$,

$$V_{oc}(t) \approx (kT/q)\ln[n_p(t)N_A/n_i^2]. \qquad (1.38)$$

Если толщина области, в которую инжектируются носители заряда, меньше диффузионной длины, т. е. $|x_p' - x_p| < L_n$, то их избыточную концентрацию в этой области можно считать постоянной и процесс диффузии не рассматривать. В этом случае скорость рекомбинации носителей приблизительно одинакова во всем объеме слоя (при условии, что $\tau$ не является функцией координаты) и равна

$$\partial n_p/\partial t \approx -(n_p - n_{p0})/\tau. \qquad (1.39)$$

Время жизни носителей, найденное с помощью (1.38) и (1.39), можно

---

[1] Используя терминологию, принятую в полупроводниковой технике при описании диодов и триодов, толстый поглощающий слой солнечных элементов часто называют базой, тогда как тонкий (как правило, сильно легированный) фронтальный слой – диффузионной областью или эмиттером.

представить в виде

$$\tau \approx -kT/(\partial V_{oc}/\partial t). \tag{1.40}$$

В условиях высокого уровня инжекции $n_p \approx p_p$, и

$$\tau \approx -2kT/(\partial V_{oc}/\partial t). \tag{1.41}$$

Если толщина области, содержащей инжектированные носители, больше $L_n$, то необходимо учитывать их диффузию и появление ЭДС Дембера (вследствие различия значений произведения $\mu\tau$ для электронов и дырок). Анализ происходящих при этом процессов существенно усложняется [Choo, Mazur, 1970].

До сих пор $n$-область (эмиттер) структуры с $p-n$-переходом не рассматривалась. Это допустимо, если концентрации доноров и акцепторов связаны соотношением $N_D \gg N_A$ и соответственно $|x'_n - x_n| \ll |x'_p - x_p|$ (в этом случае преобладает инжекция носителей в $p$-область) [Gossick, 1953, 1955; Davies, 1963]. На результаты измерений может влиять рекомбинация носителей заряда в обедненном слое, причем этот эффект наиболее значителен при $|x_p - x_n| \approx |x'_p - x_p|$.

Таким образом, метод затухания напряжения холостого хода позволяет измерять некоторое усредненное значение постоянной времени системы (в состав которой входят $n$- и $p$-области, а также обедненный слой) при ее переходе в равновесное состояние при отсутствии освещения, и это значение определяется преобладающим механизмом релаксации носителей. Поэтому необходимо установить, какова роль исследуемой области в процессе релаксации. Подобного рода вопросы рассмотрены в [Lindholm, Sah, 1976]. Полагают, что данный метод обеспечивает наибольшую точность измерений параметров носителей в системах, у которых область, содержащая фотогенерированные носители заряда, превосходит по толщине обедненный слой и оптическое окно; область, расположенная по другую сторону перехода, обладает существенно более высокой концентрацией носителей, и их рекомбинацией в обедненном слое можно пренебречь.

### 1.6.7. Релаксация емкости структуры металл—диэлектрик—полупроводник

Очень малое время жизни носителей, достигающее $10^{-10}$ с, можно определить, измеряя релаксационную кривую емкости структуры металл—диэлектрик—полупроводник (МДП-структуры) после приложения достаточно длительного импульса обратного напряжения смещения. Данный метод, также известный под названиями метода релаксации емкости структуры металл—оксид—полупроводник, метода измерения переходных емкостных характеристик или временных зависимостей емкостных характеристик, особенно удобен для исследования кремния, поскольку на поверхности Si легко вырастить тонкий дизлектрический слой $SiO_2$. Создавая на кремниевой пластине матрицу из точечных металлических контактов, можно найти распределение времени жизни носителей по поверхности образца.

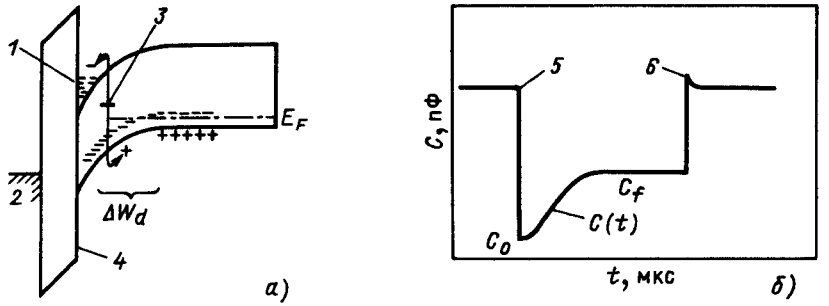



Рис. 1.12. Схематическое изображение процесса релаксации емкости МДП-структуры при обратном напряжении смещения (*а*) и кривая релаксации емкости *C* с течением времени *t* (*б*):

*1* – инверсионный слой; *2* – металл; *3* – центр генерации; *4* – диэлектрик; *5* – включение обратного напряжения; *6* – выключение обратного напряжения

При приложении к МДП-структуре обратного напряжения смещения в начальный момент обедненный слой расширяется. Уменьшение концентрации носителей в обедненном слое при воздействии постоянного напряжения по сравнению с ее равновесным значением, соответствующим нулевому напряжению смещения, стимулирует генерацию электронно-дырочных пар. Скорость генерации, определяемая с помощью соотношения Шокли–Рида, при $\sigma_n \gg \sigma_p$ или $\sigma_p \gg \sigma_n$ равна $G \approx n_i/\tau$. Если в структуре используется материал $p$-типа, то образующиеся дырки перемещаются под действием электрического поля к краю обедненного слоя и, компенсируя ионизированные акцепторы, уменьшают ширину $W_d$ обедненного слоя и увеличивают емкость структуры. Электроны, устремляющиеся под влиянием поля к границе раздела диэлектрик–полупроводник, образуют инверсионный слой, на котором падает часть приложенного напряжения (рис. 1.12). Релаксация емкости при наличии постоянного напряжения смещения обусловлена по существу перераспределением зарядов между некомпенсированными акцепторами, расположенными на границе обедненного слоя, и областью у поверхности диэлектрика, где образуется инверсионный слой, содержащий такое же количество зарядов, каким обладали акцепторы. Этот процесс вызывает увеличение емкости со скоростью, определяемой интенсивностью генерации носителей центрами, расположенными в запрещенной зоне.

В первом приближении для нейтрализации зарядов во всем объеме обедненного слоя потребовалось бы время $t$. Условие $GtW_d \approx N_A W_d$ позволяет установить приближенное соотношение между измеряемым значением постоянной времени $t$ релаксационного процесса и временем жизни носителей

$$t \approx N_A/G \approx \tau N_A/n_i.$$

Поскольку, как правило, $N_A/n_i = 10^5 \div 10^8$, таким способом могут быть измерены чрезвычайно малые значения времени жизни носителей. Более точное соотношение для определения $\tau$ с учетом влияния емкости

диэлектрика получено Хейманом [Heiman, 1967]. Автором установлено, что при использовании сильно легированных полупроводников или толстых слоев диэлектрика кривую релаксации можно описать экспонентой (во всех других случаях кривая имеет более сложную форму).

При большом времени жизни необходимо принимать во внимание потери носителей в инверсионном слое вследствие их захвата и поверхностной рекомбинации на границе раздела диэлектрик—полупроводник. Влияние рекомбинации на границе раздела можно исключить при проведении измерений по методу, предложенному в [Zerbst, 1966], и впоследствии усовершенствованному [Schroder, Nathanson, 1970; Schroder, Guldberg, 1971].

Модифицированный метод релаксации емкости [Baliga, Adler, 1978] позволяет измерять распределение времени жизни носителей по толщине диффузионного слоя. Еще один вариант данного метода, связанный с наблюдением процесса релаксации концентрации носителей [Viswanethan, Takino, 1978], можно использовать для раздельного определения их времени жизни и скорости поверхностной рекомбинации.

# Глава 2
# ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

## 2.1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей главе были получены соотношения для расчета фототока в различных моделях солнечных элементов. При вычислении КПД преобразования солнечной энергии $\eta_s$ возникает еще один важный вопрос — определение вольт-амперной характеристики выпрямляющего перехода, с помощью которой находится рабочее напряжение элемента.

В данной главе рассмотрены основные типы систем с гомогенным переходом (образующимся между областями $n$- и $p$-типов проводимости одного и того же полупроводникового материала), гетерогенным переходом и гетероструктурой (у которых переход расположен на границе раздела двух различных полупроводниковых материалов) и приборы на основе переходов других типов, а именно: со структурой металл—полупроводник (барьер Шоттки), а также металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) и полупроводник—диэлектрик—полупроводник (ПДП), в состав которых входит промежуточный слой диэлектрика. Эта глава не является исчерпывающим курсом по теории приборов с электронно-дырочным переходом. В ней изложено, скорее, введение в такой курс и представлен обзор по основным вопросам, связанным с принципом действия солнечных элементов.

Здесь представлен общий обзор механизмов протекания тока в приборах с электронно-дырочным переходом. Подробно рассмотрен процесс переноса зарядов только электронами, поскольку для дырок может быть выполнен аналогичный анализ. Если к переходу приложено прямое напряжение смещения (рис. 2.1), то электроны из $n$-области (по отношению к которой они являются основными носителями) инжектируются через

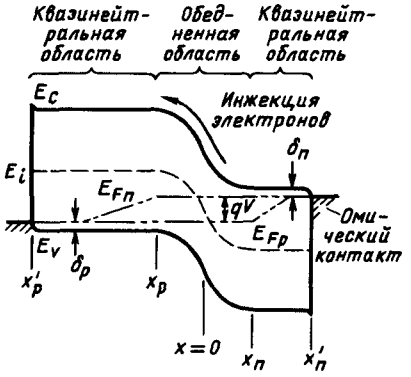



Рис. 2.1. Энергетическая зонная диаграмма гомогенного перехода Шокли при прямом напряжении смещения $V$ и отсутствии освещения

обедненный слой в квазинейтральную область[1] проводимости $p$-типа. Здесь электроны (уже как неосновные носители) рекомбинируют с дырками. В то же время из внешней цепи через омический контакт в $p$-область поступает поток дырок, в результате чего электрическая цепь оказывается замкнутой. Ток, проходящий через элемент, в общем виде может быть представлен как

$$J = q \int_{x'_p}^{x'_n} U(x, V)\,dx, \qquad (2.1)$$

где $q$ – заряд электрона, взятый с положительным знаком; $U(x, V)$ – скорость рекомбинации носителей, а пределы интегрирования $x'_p$ и $x'_n$ представляют собой координаты внешних поверхностей прибора. Для нахождения $U(x, V)$ необходимо знать зависимость концентрации носителей от $x$ и напряжения смещения $V$.

В диоде Шокли с гомогенным переходом протекание тока обусловлено поступлением неосновных носителей заряда в квазинейтральную область за счет диффузии, и их последующей рекомбинацией и влиянием обедненного слоя на процесс переноса носителей можно пренебречь. Полагают, что обедненный слой совершенно "прозрачен" для инжектируемых электронов, причем при $x = x_p$ и $x = x_n$ электроны находятся в состоянии теплового равновесия с носителями заряда в каждой из энергетических зон. Вывод соотношения для электронного тока на границе обедненного слоя ($x = x_p$) требует решения уравнения переноса (1.16) для квазинейтральной области $p$-типа при соответствующих граничных условиях. Поскольку этот ток должен быть равен полному току электронов, инжектируемых в квазинейтральную область $p$-типа, то интеграл в уравнении (2.1), таким образом, уже найден. Аналогичные приемы применяются и при рассмотрении инжекции дырок в квазинейтральную область $n$-типа. Если значения толщины квазинейтральных областей не во много раз больше диффузионной длины неосновных носителей заряда, то при нахождеиии полного рекомбинационного тока необходимо учитывать рекомбинацию на внешних поверхностях прибора ($x'_p$ и $x'_n$), например

[1] Принимается допущение, что в квазинейтральной области (в данном случае области с координатами $x'_p < x < x_p$) изгиб энергетических зон и, следовательно, электрическое поле пренебрежимо малы и суммарный электрический заряд равен нулю.

посредством выбора соответствующих граничных условий при решении уравнений переноса для квазинейтральных областей.

Когда рекомбинация носителей заряда в обедненном слое оказывает существенное влияние на ток в области перехода, то допущение, обычно используемое при определении зависимости $U(x, V)$ от напряжения смещения, заключается в том, что диффузионной составляющей тока в обедненном слое пренебрегают. В этом случае в любой точке такого слоя $U(x, V)$ является функцией лишь концентрации носителей и их времени жизни. Интегрирование уравнения (2.1) по всей толщине обедненного слоя ($x_p < x < x_n$) позволяет определить соответствующую этому слою составляющую рекомбинационного тока диода. Для нахождения полного тока, протекающего через элемент, эту составляющую необходимо суммировать с токами в квазинейтральных областях.

В гетеропереходах почти всегда наблюдается значительный рекомбинационный ток через энергетические состояния, расположенные на границе раздела двух полупроводников. Его также необходимо учитывать при интегрировании (2.1), например, путем введения эффективной скорости рекомбинации на поверхности раздела. В некоторых случаях (при очень малой толщине обедненного слоя) часть носителей заряда принимает участие в совместном процессе туннелирования и рекомбинации, который может оказаться даже преобладающим в области границы раздела. Существование туннельного тока сказывается на форме вольт-амперной характеристики диода и, в частности, обусловливает специфические особенности поведения характеристики при вариациях температуры.

## 2.2. ГОМОГЕННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Теоретический анализ свойств переходов, образующихся между $n$- и $p$-областями одного и того же материала, оказывается наиболее простым, благодаря чему теория гомогенных переходов разработана довольно подробно. Подобные переходы создают, как правило, посредством перекомпенсации легированного монокристалла при введении в него диффузионным методом легирующей примеси, обеспечивающей проводимость противоположного типа. Так, при диффузии фосфора в легированный бором кремний $p$-типа образуется тонкий слой материала проводимости $n$-типа.

В первую очередь мы рассмотрим явления на границе раздела $n$- и $p$-областей и свойства идеального резкого перехода. Для определения зависимости темнового тока в области перехода от напряжения смещения в элементах с базой полубесконечной и конечной толщины будет использовано уравнение переноса. Затем мы получим соотношение для дополнительного тока, протекающего через переход при наличии в обедненном слое рекомбинационно-генерационных процессов. Уточнив некоторые теоретические положения (постоянство квазиуровней Ферми внутри обедненного слоя и физический смысл диодного коэффициента $A$), мы завершим данный параграф кратким обсуждением специфических моделей приборов с изотипным барьером, а также с электрическим полем вблизи тыльной и фронтальной поверхностей.

### 2.2.1. Свойства потенциального барьера в области перехода

При непосредственном контакте двух слоев полупроводникового материала с противоположным типом проводимости происходит обмен носителями заряда, который продолжается до тех пор, пока положение уровней Ферми в обоих слоях не станет одинаковым. Электроны перемещаются из приконтактной области материала $n$-типа в $p$-слой, тогда как поток дырок направлен из $p$-области в материал $n$-типа. В результате, как показано на рис. 2.2, по обе стороны перехода остаются некомпенсированные доноры и акцепторы. Потенциальный барьер, образующийся в процессе выравнивания уровней Ферми и расположенный внутри двойного слоя некомпенсированных зарядов, препятствует их дальнейшему перераспределению. Обедненные слои имеют резкие границы $x_n$ и $x_p$ (это приближение оказывается довольно точным), положение которых легко определить. В области пространственного заряда, заключенной между $x_n$ и $x_p$, почти не содержится подвижных носителей и поэтому $n$ и $p$ пренебрежимо малы по сравнению с концентрациями доноров и акцепторов. Именно это обстоятельство и позволяет часто называть $p-n$-переход обедиенной областью. В том случае, когда $x = 0$ соответствует плоскости перехода (рис. 2.3), при сохранении электронейтральности образца

$$N_D x_n = -N_A x_p. \tag{2.2}$$

Это соотношение справедливо при условии, что внутри обедиенного слоя все доноры и акцепторы ионизированы. Напряженность электрического поля в области перехода находится посредством интегрирования уравнения Пуассона $d\mathcal{E}/dx = \rho/\epsilon_s$, где $\rho$ – плотность объемного заряда; $\epsilon_s$ – диэлектрическая проницаемость полупроводиика. Если $N_D$ и $N_A$ не зависят от координаты, то уравнения для напряженности электрического поля принимают вид

$$\left.\begin{aligned} &\mathcal{E}(x) = -qN_A(x - x_p)/\epsilon_s \quad \text{при} \quad -x_p < x < 0 \\ &\text{и} \\ &\mathcal{E}(x) = qN_D(x - x_n)/\epsilon_s \quad \text{при} \quad 0 < x < x_n. \end{aligned}\right\} \tag{2.3}$$

Здесь $q = |q|$. Подставляя в эти уравнения значение $\mathcal{E} = 0$, можно определить величины $x_p$ и $x_n$. Отметим, что при $x = 0$ напряженность поля макси-

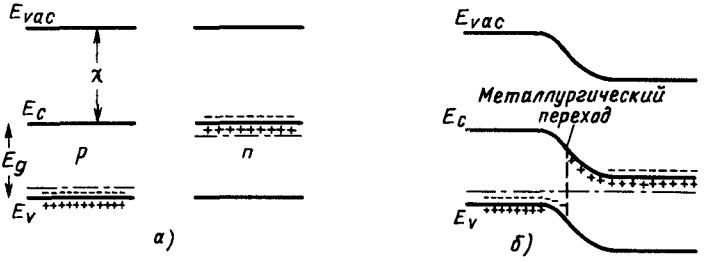



Рис. 2.2. Энергетические зонные диаграммы полупроводников $p$- и $n$-типов проводимости до (*а*) и после (*б*) образования $p-n$-перехода

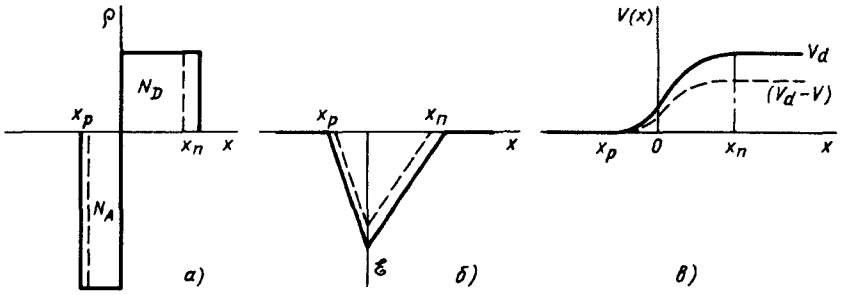



Рис. 2.3. Координатные зависимости плотности заряда (*а*), напряженности электрического поля (*б*) и электростатического потенциала (*в*) в резком гомогенном переходе при отсутствии смещения (сплошные линии) и прямом напряжении смещения $V$ (штриховые линии)

мальна и ее значение равно

$$\mathcal{E}_{max} = qN_D x_n/\epsilon_s = -qN_A x_p/\epsilon_s. \tag{2.4}$$

Рассмотренные зависимости иллюстрирует рис. 2.3.

Поскольку $dV/dx = -\mathcal{E}$, интегрирование уравнений (2.3) с использованием граничного условия $V = 0$ при $x = x_p$ позволяет найти пространственное распределение электростатического потенциала

$$\left.\begin{aligned} &V(x) = qN_A\,(x + x_p)^2/(2\epsilon_s) \quad \text{при} \quad -x_p < x < 0 \\ &\text{и} \\ &V(x) = qN_D\,(2xx_n - x^2)/(2\epsilon_s) + qN_A\,x_p^2/(2\epsilon_s) \quad \text{при} \quad 0 < x < x_n. \end{aligned}\right\} \tag{2.5}$$

Встроенный (или диффузионный) потенциал $V_d^*$ в области перехода, определяемый из граничного условия $V(x) = V_d$ при $x = x_n$,

$$V_d = q\,(N_D x_n^2 + N_A x_p^2)/(2\epsilon_s) = \mathcal{E}_{max}\,(x_n - x_p)/(2\epsilon_s) =$$

$$= qW_d^2\,[N_A N_D/(N_D + N_A)]/(2\epsilon_s), \tag{2.6}$$

где $W_d = x_n - x_p$ — общая ширина обедненного слоя. С достаточной степенью точности можно считать, что при приложении внешнего напряжения смещения $V$ в прямом направлении потенциальный барьер на переходе снижается, как показано на рис. 2.3, до значения $V_d - V$, что сопровождается изменением концентрации носителей заряда на границах $x_n$ и $x_p$ обедненного слоя.

При отсутствии внешнего напряжения пространственное распределение потенциала таково, что полный ток через переход равен нулю, поскольку его дрейфовая и диффузионная составляющие уравновешивают друг друга.

---

* Диффузионный потенциал $V_d$ связан с шириной запрещенной зоны и концентрациями доноров и акцепторов соотношением $qV_d = E_g - (E_C - E_F) - (E_F - E_V) = E_g - \delta_n - \delta_p = kT \ln (N_A N_D/n_i^2)$.

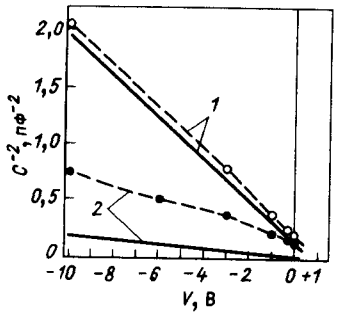



Рис. 2.4. Зависимость $C^{-2}$ от напряжения смещения $V$ [Grove, 1967]:

*1* – $N_A = 10^{16}$ см$^{-3}$; *2* – $N_A = 10^{18}$ см$^{-3}$; сплошные линии соответствуют резкому переходу со ступенчатым профилем распределения примеси, штриховые – диффузионному переходу с распределением примеси, описываемым дополнительной функцией ошибок; поверхностная концентрация примеси $10^{20}$ см$^{-3}$, глубина залегания перехода 1 мкм

Емкость перехода $C = A\epsilon_s/W_d$, где $A$ – площадь перехода. Данное соотношение можно представить в более привычной форме

$$C^{-2} = (W_d/(\epsilon_s A))^2 = [2(N_A + N_D)/(qA^2\epsilon_s N_A N_D)](V_d - V). \qquad (2.7)$$

Обычно акцепторы и доноры распределены не равномерно. При линейном распределении концентрации примесей в области перехода зависимость между $V$ и $C$ принимает вид $V \infty C^{-3}$ (вместо $V \infty C^{-2}$).

Как показывают приведенные на рис. 2.4 результаты расчетов, при замене резкого, ступенчатого профиля концентрации примеси распределением, в большей степени характерным для диффузионных переходов и описываемым функцией ошибок[1], вид зависимости $V$ от $C$ почти не меняется. Для диффузионных переходов ступенчатое приближение приемлемо при $W_d > (Dt)^{1/2}$, где $D$ – коэффициент диффузии атомов легирующей примеси; $t$ – продолжительность диффузии, т. е. при условии, что $W_d$ больше ширины области с неоднородным распределением концентрации примеси. При $W_d < (Dt)^{1/2}$ более точные результаты обеспечивает модель перехода с линейно изменяющейся концентрацией примеси.

Изменения ширины обедненного слоя обусловлены различной плотностью заряда на границах этого слоя. Поэтому при любом распределении плотности заряда по изменению емкости при малых приращениях напряжения смещения можно определить распределение концентрации носителей на границах обедненного слоя. Значения $N_D(x)$ или $N_A(x)$ находят по углу наклона графика зависимости $C^{-2}$ от $V$ при условии, что известны значения $N_A$ или $N_D$ либо выполняется одно из неравенств $N_A \gg N_D$ или $N_D \gg N_A$. При $N_A \gg N_D$

$$N_D(W_d) = -(2/(qA^2\epsilon_s))[d(C^{-2})/dV]^{-1}, \qquad (2.8)$$

где $W_d = W_d(V)$. Кроме того, экстраполяция зависимости $C^{-2}$ от $V$ до ее пересечения с прямой $C^{-2} = 0$ позволяет определить величину $V_d$ (которая в реальных структурах в значительной степени может зависеть от наличия в области перехода заряженных состояний, диполей и диэлектрических слоев). Вопросы, связанные с определением емкости и других

[1] Авторами допущена неточность: при введении примесей диффузионным методом их распределение приближенно описывается дополнительной функцией ошибок. – *Прим. пер.*

физических параметров перехода по результатам емкостных измерений, исследованы достаточно подробно [Goodman, 1963; Gossick, 1964; Grove, 1967].

### 2.2.2. Диффузионный механизм протекания тока в гомопереходах с $p$- и $n$-областями бесконечно большой и конечной толщины

В том случае, когда протекание тока обусловлено инжекцией и диффузией носителей заряда в квазинейтральных областях, при выводе уравнения вольт-амперной характеристики перехода обычно опираются на следующие предположения:

1. Концентрация носителей заряда описывается распределением Больцмана.

2. Рассматривается резкий переход с четко определенными границами обедненного слоя.

3. Внутри обедненного слоя носители заряда в каждой из энергетических зон находятся в состоянии устойчивого теплового равновесия, т. е. при $x = x_n$ и $x = x_p$ концентрации носителей характеризуются их равновесными значениями.

4. Генерация и рекомбинация носителей в обедненном слое отсутствуют.

При выполнении этих условий положение квазиуровней Ферми $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ внутри обедненного слоя при прямом напряжении смещения $V$ можно считать неизменным, таким, что $qV = E_{Fn} - E_{Fp}$. Граничное условие, например, при $x = x_p$ можно получить из уравнения для произведения концентраций носителей

$$n_p p_p = n_i^2 \exp(E_{Fn} - E_{Fp})/(kT).$$

Поскольку $p_p \approx p_{p0} \approx N_A$, справедливо соотношение

$$n_p \approx (n_i^2/N_A)\exp(qV/(kT)) = n_{p0}\exp(qV/(kT)). \qquad (2.9)$$

Полагают, что перенос электронов обусловлен исключительно их диффузией в квазинейтральной области $p$-типа с последующей рекомбинацией. Для получения уравнения вольт-амперной характеристики решают уравнение переноса (1.14) для квазинейтральной области $p$-типа при использовании граничного условия (2.9).

Выбирая граничное условие на поверхности $x = x_p'$, полагают, что $n_p \to n_{p0}$ при $x \to x_p'$ (это справедливо при $|x_p - x_p'| > L_n$*), и, решая уравнение переноса по существу таким же способом, как и при нахождении фототока, получают соотношение

$$(n_p - n_{p0}) = n_{p0}[\exp(qV/(kT)) - 1]\exp[-(x_p - x)/(D_n\tau_n)^{1/2}] \qquad (2.10)$$

(здесь положительные значения $x$ соответствуют $n$-области).

---

* Диод, у которого толщина базовой области значительно больше $L_n$ (или $L_p$), называют диодом с толстой базой.

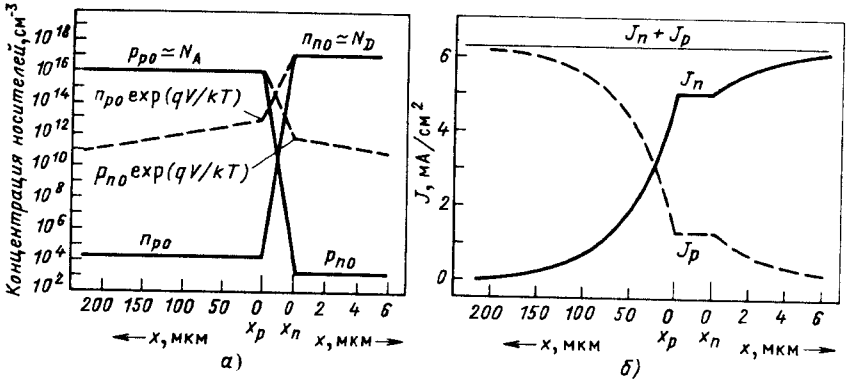



Рис. 2.5. Координатные зависимости в диоде Шокли концентраций иосителей заряда при отсутствии смещения (сплошные линии) и прямом напряжеиии смещения $V$ = 0,5 В (штриховые линии) (*а*), а также координатные зависимости плотиостей токов при $V$ = 0,5 В (*б*).

Расчеты выполнены при $D_n$ = 25 см$^2$/с, $L_n$ = 50 мкм, $D_p$ = 4 см$^2$/с и $L_p$ = 3,2 мкм для образца полубесконечной толщины; влияние поверхиости не учитывалось; следует обратить внимание иа различный масштаб оси $x$ для квазинейтральных областей $n$- и $p$-типов проводимости; для наглядности толщина обеднеиного слоя значительно увеличеиа

Поскольку перенос носителей заряда обусловлен их диффузией,

$$J_n(x) = qD_n\, dn_p/dx = [qn_{p0}(D_n/\tau_n)^{1/2}]\,[\exp(qV/(kT)) - 1] \times$$
$$\times \exp[-(x_p - x)/L_n]. \qquad (2.11)$$

Все носители заряда, поступающие в квазинейтральную область $p$-типа, должны пересечь плоскость $x = x_p$, поэтому расчет $J_n(x_p)$ связан с интегрированием уравнения (2.1):

$$J_n = J_n(x_p) = [q(D_n/\tau_n)^{1/2} n_i^2/N_A]\,[\exp(qV/(kT)) - 1]. \qquad (2.12)$$

Аналогичным способом описывается диффузионный процесс переноса дырок в квазинейтральной $n$-области. Полный ток, проходящий через переход, можно представить в виде

$$J = qn_i^2\,[(D_n/\tau_n)^{1/2}/N_A + (D_p/\tau_p)^{1/2}/N_D]\,[\exp(qV/(kT)) - 1]. \qquad (2.13)$$

Кривые пространственного распределения $n$, $p$, $J_n$ и $J_p$ для данной модели диода представлены на рис. 2.5*.

Уравнение вольт-амперной характеристики перехода при справедливости предположений о равенстве нулю электрического поля и суммарной плотности заряда в квазинейтральной области было уже проанализировано [Sah e. a., 1957]. Более точное решение задачи, не ограниченное многими из принятых здесь допущений, найдено численными методами [De Mari,

* Заметим, что $(D_n/\tau_n)^{1/2} = D_n/L_n = L_n/\tau_n$.

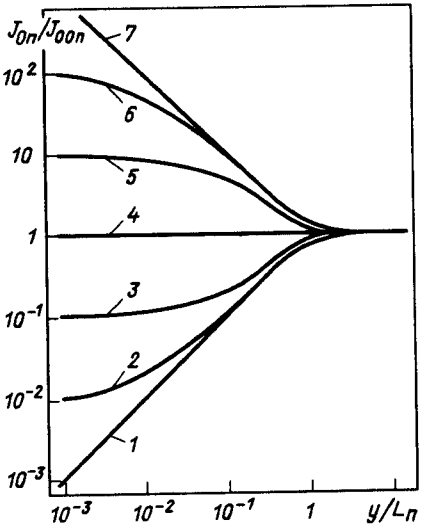



Рис. 2.6. Зависимости $J_{On}/J_{OOn}$ от параметра $y/L_n$ при различных значениях $S_nL_n/D_n$, характеризующие влияние поверхностной рекомбинации на плотность тока иасыщения $J_{On}$ диода:

*1* – 0; *2* – 0,01; *3* – 0,1; *4* – 1; *5* – 10; *7* – ∞; величина $J_{OOn} = q\,(D_n/\tau_n)^{1/2} \times n_i^2/N_A$ – плотность тока насыщения при бесконечно большой толщине поглощающего слоя; $y = |x_p' - x_p|$

1968], а полученные результаты представлены в виде кривых распределения $E_{Fn}$, $E_{Fp}$, $n$ и $p$ по толщине элемента.

В том случае, когда толщины квазинейтральных областей сравнимы с диффузионной длиной неосновных носителей заряда, процесс протекания тока подвержен влиянию рекомбинации носителей заряда на фронтальной и тыльной поверхностях элемента. Допустим, что плотность тока при $x = x_p'$ определяется скоростью поверхностной рекомбинации $S_n$. Для того чтобы найти плотность тока неосновных носителей, мы, как и прежде, воспользуемся уравнением переноса, но в сочетании с граничным условием

$$J(x_p') = qD_n\,(dn/dx)|_{x=x_p'} = q\,[n_p\,(x_p') - n_{p0}]\,S_n, \qquad (2.14)$$

применявшимся при расчете фототока, генерируемого в поглощающем слое конечной толщины. Решение алгебраического уравнения оказывается довольно простым, и получаемое выражение для плотности тока электронов, инжектируемых в $p$-область толщиной $y = |x_p' - x_p|$, имеет вид

$$J_n = J_{On}\,[\exp(qV/(kT)) - 1].$$

Здесь

$$J_{On} = q\left(\frac{D_n}{\tau_n}\right)^{1/2}\left(\frac{n_i^2}{n_A}\right)\left[\frac{(S_nL_n/D_n)\,\mathrm{ch}\,(y/L_n) + \mathrm{sh}\,(y/L_n)}{(S_nL_n/D_n)\,\mathrm{sh}\,(y/L_n) + \mathrm{ch}\,(y/L_n)}\right]. \qquad (2.15)$$

Уравнение для плотности дырочного тока имеет аналогичную форму [сравнить с (1.22)]. Следует отметить, что (2.12) и (2.15) отличаются друг от друга лишь множителем, заключенным в квадратные скобки, значения которого приведены графически на рис. 2.6.

Толщина слоя квазинейтральной области, в котором поверхностная рекомбинация оказывает воздействие на процесс протекания тока, не превышает нескольких значений $L_n$. При $y/L_n \geqslant 1{,}5$ множитель в квадратных скобках приблизительно равен единице и влияние поверхности

пренебрежимо мало (независимо от $S_n$). При меньших значениях отношения $y/L_n$ можно рассмотреть три диапазона изменения $S_n L_n/D_n$. В том случае, когда $S_n L_n/D_n > 100$,

$$J_{0n} \approx q n_i^2 D_n/(N_A y) \tag{2.16}$$

и перенос носителей заряда определяется их подвижностью. Если $0{,}01 < S_n L_n/D_n < 100$, то

$$J_{0n} \approx q n_i^2 S_n/N_A \tag{2.17}$$

и ток зависит от скорости поверхностной рекомбинации. При $S_n L_n/D_n < 0{,}01$

$$J_{0n} \approx q n_i^2 D_n y/(N_A L_n^2) = q n_i^2 y/(N_A \tau_n), \tag{2.18}$$

что эквивалентно прохождению носителей заряда через область толщиной $y$, в которой скорость их рекомбинации является постоянной, равной $n_p/\tau_n$, а процесс переноса определяется временем жизни. Учет этого обстоятельства позволяет уменьшить дырочный ток до приемлемого значения даже при очень малом времени жизни дырок за счет соответствующего утончения фронтального диффузионного слоя кремниевого солнечного элемента.

Что касается модели диода Шокли при обратном смещении, то дефекты, сосредоточенные в квазинейтральной области и действующие как центры генерации носителей заряда, обеспечивают скорость генерации

$$U = -n_{p0}/\tau_{n0} = -n_i^2/(N_A \tau_{n0}). \tag{2.19}$$

Ранее полученное уравнение (2.11) сохраняет силу и для обратного тока, если время жизни носителей $\tau_n$ заменить на $\tau_{n0}$. В данной модели обратный ток насыщения не зависит от напряжения смещения $V_r$ до тех пор, пока вследствие лавинного разряда при больших $V_r$ не произойдет пробоя перехода.

Если в квазинейтральных областях существуют градиенты концентраций легирующих примесей, которые вызывают появление электрического поля, то выражение для $J_0$ усложняется. Получены соотношения для $J_0$ при наличии постоянного электрического поля [Ellis, Moss, 1970].

Представляет интерес вопрос о балансе энергетических потоков в диоде при прямом напряжении смещения $V$. Будем считать, что омические потери мощности $I^2R$ незначительны. Наиболее высокознергетические основные носители заряда, перемещающиеся в результате инжекции из квазинейтральной области $n$-типа в $p$-область, переносят поток теплоты. При их рекомбинации в квазинейтральной области $p$-типа каждая электронно-дырочная пара обеспечивает выделение энергии (в виде излучения или теплоты), определяемое значением $E_g$. Поскольку диод потребляет мощность $P = JV$, тепловой поток $P_1$, проходящий через переход,

$$P_1 = JE_g/q - JV = J[E_g/q - V]. \tag{2.20}$$

### 2.2.3. Положение квазиуровней Ферми в обедненном слое

Основное допущение, принятое при вычислении прямого темнового тока (и фототока), состоит в том, что положение квазиуровней Ферми внутри обедненного слоя считается постоянным. Поэтому при упрощенном подходе к определению плотностей фототока $J_L$ и прямого темнового тока диода граничное условие при $x = x_p$ в первом приближении можно представить в виде $n_p = n_{p0} \exp(qV/(kT))$. Можно показать [Sah e. a., 1957], что в структуре с гомогенным переходом при отсутствии освещения и прямом напряжении смещения положение квазиуровня Ферми в обедненном слое почти не меняется (т. е. $dE_{Fn}/dx \approx 0$). Если предположить, что в зоне проводимости и валентной зоне установилось термодинамическое равновесие, то при любом напряжении смещения плотность электронного тока можно выразить через квазиуровень Ферми для электронов

$$J_n(x) = \mu_n n(x) dE_{Fn}/dx. \tag{2.21}$$

Здесь

$$n(x) = n_i \exp[E_{Fn}(x) - E_i(x)]/(kT) \tag{2.22}$$

и $E_i(x)$ – уровень химического потенциала в собственном полупроводнике. Из этих соотношений получают дифференциальное уравнение, содержащее переменную $\exp[(E_{Fn} - E_i)/(kT)]$, решение которого имеет вид

$$\exp \frac{E_{Fn}(x)}{kT} = C + \int \frac{J_n(x)}{n_i \mu_n kT} \exp \frac{E_i(x)}{kT}\, dx. \tag{2.23}$$

Для исключения постоянной $C$ необходимо выбрать пределы интегрирования, и если предположить, что значению $x = x_n$ отвечает $E_{Fn}(x_n) = 0$, то

$$E_{Fn}(x_p) = kT \ln \left[1 + \int_{x_n}^{x_p} \frac{J_n(x)}{n_i \mu_n kT} \exp \frac{E_i(x)}{kT}\, dx\right]. \tag{2.24}$$

Отметим, что при прямом напряжении смещения значение $J_n(x)$ отрицательно.

Этот интеграл можно вычислить приближенно, выбрав в качестве зависимости $J_n(x)$ реальную диодную характеристику и предположив, что $J_n$ постоянна для данного перехода, а функция $E_i(x, V)$ аппроксимируется линейной зависимостью. В качестве примера рассмотрим $p-n$-переход в кремнии, имеющий следующие характеристики: $J_0 = 10^{-9}$ А/см$^2$ и $A = 1$ при толщине обедненного слоя $W_d = 1$ мкм и $\mu_n = 10^3$ см$^2$/(В·с). В этом случае положение квазиуровня Ферми для электронов на противоположных границах перехода отличается менее чем на $0{,}4kT$. В диоде Шокли при прямом смещении обедненный слой служит бесконечным источником носителей заряда, а положение $E_{Fn}$ почти постоянно при выполнении соотношения $kT/qL_n \ll (V_d - V)/W_d$, где $V_d$ – диффузионный потенциал; $L_n$ – диффузионная длина неосновных носителей заряда

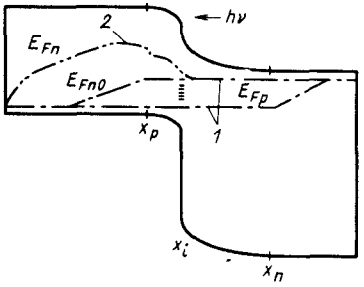



Рис. 2.7. Энергетическая зонная диаграмма солнечного элемента с гетеропереходом при прямом смещении с учетом эффекта ограничения скорости носителей заряда вследствие рассеяния:

*1* – квазиуровни Ферми в темновых условиях; *2* – при освещении

в квазинейтральной области $p$-типа (т. е. электрическое поле, образующееся в квазинейтральной области $p$-типа вследствие диффузии носителей, значительно слабее поля в области $p-n$-перехода). Если же в диоде реализуется рекомбинационно-генерационный механизм протекания тока, то изменения $E_{Fn}$ внутри обедненного слоя менее существенны из-за наличия зависимости $J_n$ от $x$. Вопрос о постоянстве квазиуровней Ферми в обедненном слое рассматривался несколькими исследователями [Middlebrook, 1957; De Mari, 1968]. Полученные результаты справедливы также и для гетеропереходов.

При наличии освещения и очень высоких прямых напряжениях смещения, когда необходимо учитывать омическое падение напряжения в обедненном слое, а также при значительных обратных напряжениях смещения в диодах с рекомбинационно-генерационным механизмом протекания тока положение квазиуровней Ферми в обедненном слое не постоянно [Sah e. a., 1957].

При освещении ток течет в противоположном темновому направлении, и для определения положения квазиуровня Ферми снова можно воспользоваться уравнением (2.24). Такие расчеты были выполнены для освещенного диода (при прямом напряжении смещения), для которого на рис. 1.8 приведена кривая распределения концентрации носителей с учетом эффекта ограничения их скорости вследствие рассеяния. Полученные результаты представлены на рис. 2.7. Поскольку фотогенерированные носители заряда являются "горячими" по отношению к кристаллической решетке, уровень $E_{Fn}$ должен лежать несколько ниже, чем показано на рисунке. Его истинное положение в обедненном слое заключено между кривыми, соответствующими $E_{Fn}$ и $E_{Fn0}$.

### 2.2.4. Рекомбинационно-генерационный процесс в обедненном слое

Во многих типах структур с $p-n$-переходом рекомбинацией носителей в обедненном слое пренебречь нельзя. В значительной степени это относится к элементам, находящимся при низком напряжении смещения, и к гетеропереходам. После ознакомления с наиболее общими вопросами мы рассмотрим кратко теорию симметричного гомогенного перехода, разработанную Са, Нойсом и Шокли (СНШ), а также усовершенствованный Чу вариант этой теории, предназначенный для описания асимметричных переходов.

Приближенный анализ рекомбинационно-генерационного процесса переноса носителей заряда в обедненном слое основан на предположении о том, что в этом слое положение квазиуровней Ферми не меняется. Рассмотрение выражения для скорости рекомбинации носителей

$$U = (pn - n_i^2)/[\tau_{p0}(n + n') + \tau_{n0}(p + p')],$$

полученного Шокли и Ридом, показывает, что максимальное значение $U$ соответствует такому положению уровня химического потенциала $E_i$ для собственного полупроводника, при котором он приблизительно одинаково удален от квазиуровней Ферми для электронов и дырок. Скорость рекомбинации резко снижается, если $E_i$ существенно отличается от значения $(E_{Fn} + E_{Fp})/2$, и поэтому при прямом смещении интенсивная рекомбинация носителей заряда происходит в пределах ограниченной области обедненного слоя. Таким образом, в выражении интеграла (2.1) скорость рекомбинации $U(x, V)$ можно заменить ее максимальным значением. Если предположить, что энергетическое положение $E_r$ уровня рекомбинационного центра совпадает с $E_i$ и что $\tau_{n0} = \tau_{p0}$*, то

$$U_{max} \approx \frac{n_i^2\{\exp[(E_{Fn} - E_{Fp})/(kT)] - 1\}}{\tau_{p0} n_i\{\exp[(E_{Fn} - E_i)/(kT)] + 1\} + \tau_{n0} n_i\{\exp[(E_i - E_{Fp})/(kT)] + 1\}} \approx$$

$$\approx \frac{n_i[\exp(qV/(kT)) - 1]}{2\tau_{n0}[\exp(qV/(2kT)) + 1]} \approx \frac{n_i}{2\tau_{n0}}\left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1\right]. \qquad (2.25)$$

По обе стороны максимума скорость рекомбинации уменьшается экспоненциально, причем характеристическая длина этого спада равна $kT/(q\mathcal{E})$, где $\mathcal{E}$ – напряженность электрического поля в области перехода, определяемая с помощью соотношения $\mathcal{E} = 2(V_d - V)/W_d$. Эффективную толщину области рекомбинации приближенно можно представить в виде

$$2(kT/(q\mathcal{E})) = kTW_d/[q(V_d - V)]. \qquad (2.26)$$

Плотность рекомбинационно-генерационного тока в области перехода при прямом напряжении смещения

$$J_{rg}^{+} = q\int_{x_p}^{x_n} U_{max}\,dx \approx \frac{n_i W_d kT}{2(V_d - V)\tau_{n0}}\left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1\right]. \qquad (2.27)$$

Это приближение для $J_{rg}^{+}$ вполне приемлемо, хотя из более точного соотношения для $J_{rg}^{+}$ следует, что при пространственно-однородном распределении рекомбинационных центров в симметрично легированном переходе коэффициент $A$ всегда меньше двух.

При обратном смещении происходит генерация носителей заряда рекомбинационными центрами, причем максимальная скорость этого про-

---

* Если $\tau_{n0} \neq \tau_{p0}$ при $E_r \neq E_i$, то положение максимума на кривой зависимости скорости рекомбинации в обедненном слое от координаты изменяется.

цесса

$$U_{max} = -n_i/(\tau_{n0} + \tau_{p0}). \tag{2.28}$$

В отличие от режима прямого смещения, когда ширина области наиболее интенсивной рекомбинации носителей заряда мала по сравнению с $W_d$, а скорость рекомбинации в этой области почти постоянна, в режиме обратного смещения при повышении напряжения область наиболее интенсивной рекомбинации расширяется, и в конечном счете скорость рекомбинации становится постоянной почти во всем слое. При этом плотность генерационно-рекомбинационного тока

$$J_{rg}^{-} \approx -qW_d n_i/(\tau_{n0} + \tau_{p0}). \tag{2.29}$$

Так как $W_d$ прямо пропорциональна $(V_d + V)^{1/2}$, плотность тока $J_{rg}^{-}$ медленно возрастает при повышении обратного напряжения. Несмотря на то что при больших обратных напряжениях смещения положение квазиуровней Ферми для электронов и дырок в обедненном слое существенно отличается от обычно занимаемых ими, это незначительно влияет на ток, поскольку при повышении напряжения в условиях, когда $E_{Fp} > > E_i > E_{Fn}$, $U$ быстро насыщается, приближаясь к значению, определяемому (2.28).

Са и другие [Sah e. a., 1957] более тщательно проанализировали этот вопрос. В первую очередь определили положение уровней $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ (которые оказались почти постоянными во всем объеме обедненного слоя симметричного гомогенного перехода), а затем с использованием теории Шокли–Рида вычислили $U(x, V)$ внутри обедненного слоя. Интегрированием $U(x, V)$ по толщине области перехода был найден полный ток. Полученные результаты не могут быть представлены в компактной форме, однако при относительно невысоких значениях прямого напряжения смещения выражение для плотности рекомбинационно-генерационного тока имеет вид

$$J_{rg}^{+} = \frac{qn_i W_d(V)}{(\tau_{n0}\tau_{p0})^{1/2}} \left[\frac{2\,\mathrm{sh}(qV/(2kT))}{q(V_d - V)/(kT)}\right] f(b). \tag{2.30}$$

Здесь

$$f(b) \approx \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{z^2 + 2bz + 1};$$

$$b = \exp(-qV/(kT))\,\mathrm{ch}\left\{[(E_r - E_i)/(kT)] + \ln(\tau_{p0}/\tau_{n0})^{1/2}\right\}; \tag{2.31}$$

$$z_{1,2} = (\tau_{n0}/\tau_{p0})^{1/2} \exp\left[\mp (qV_d - E_{Fn} + E_{Fp})/(2kT)\right].$$

Для симметричных переходов при значениях $V$, по меньшей мере на несколько $kT$ более низких, чем $V_d$, расширение области интегрирования при замене пределов интегрирования $z_1$ и $z_2$ соответственно на 0 и $\infty$ приводит к незначительной погрешности. Функция $f(b)$, изображенная на рис. 2.8, стремится к $\pi/2$ при малых $b$, которые отвечают большим $V$. Диодный коэффициент $A$ является функцией $E_r$, $T$ и $V$ (см. рис. 2.9, на котором изображена зависимость $A$ от $V$). Следует отметить,

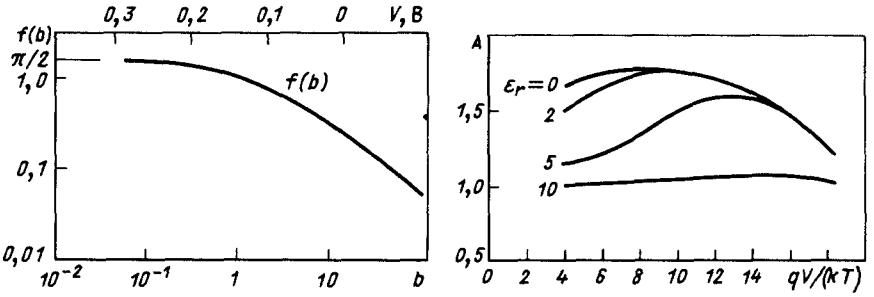



Рис. 2.8. Кривая зависимости $f(b)$ [Sah e. a., 1957] и соответствующие значения прямого напряжения смещения $V$, рассчитанные при $E_r = E_i$; $\tau_{p0}/\tau_{n0} = 10^3$ и $T = 300$ К

Рис. 2.9. Зависимость диодного коэффициента $A$ от нормированного прямого напряжения смещения $qV/(kT)$ для симметричного гомогенного перехода при рекомбинационно-генерационном механизме протекания тока [Sah e. a., 1957]; $\epsilon_r = (E_r - E_i)/(kT)$ – параметр, характеризующий энергетический уровень рекомбинационного центра; $\tau_{p0}/\tau_{n0} \approx 20$; нормированный диффузионный потенциал $qV_b/(kT) = 20$

что $A$ принимает максимальное значение около 1,8 при наличии глубоких рекомбинационных центров [$\epsilon_r = (E_r - E_i)/(kT) \approx 0$] и приближается к единице при наличии мелкозалегающих центров ($\epsilon_r \approx 10$). Теоретические выводы Нойса и Шокли очень хорошо согласуются с результатами выполненных ими экспериментальных исследований по измерению параметров кремниевых диодов с гомогенным переходом.

В условиях обратного смещения, когда уровни $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ не постоянны, уравнение (2.30) дает недостаточно точные результаты, однако его можно преобразовать к виду

$$J_{rg}^{-} = -gW_d(V)n_i\left\{2(\tau_{n0}\tau_{p0})^{1/2}\operatorname{ch}[(E_r - E_i)/(kT) + \ln(\tau_{n0}/\tau_{p0})^{1/2}]\right\}^{-1}. \quad (2.32)$$

Чу [Choo, 1968] усовершенствовал теорию СНШ, что позволило применить ее для анализа асимметричных переходов, в которых $\tau_{n0}$ и $\tau_{p0}$ могут изменяться в более широком диапазоне. Эти переходы, как и симметричные, характеризуются однородным распределением рекомбинационных центров (имеющих единственный энергетический уровень) в обедненном слое; объемные свойства квазинейтральных областей также одинаковы. Отличительная особенность теории Чу состоит в том, что он использовал более точные значения пределов интегрирования при определении $f(b)$, а также учел зависимость $f(b)$ от $N_D$ и $N_A$. Чу установил, что при наличии в области асимметричного $n^+ - p$-перехода активных центров донорного типа значения функции $f(b)$ значительно уменьшаются по мере повышения прямого напряжения смещения, как это показано на рис. 2.10. Степень уменьшения $f(b)$ возрастает при увеличении отношения $\tau_{p0}/\tau_{n0}$. Центры акцепторного типа, сосредоточенные в области $n^+ - p$-перехода, почти не влияют на значения $f(b)$. Для $p^+ - n$-переходов справедливы соотношения противоположного характера. Следствием асимметричности зависимости $f(b)$ является уменьшение рекомбина-

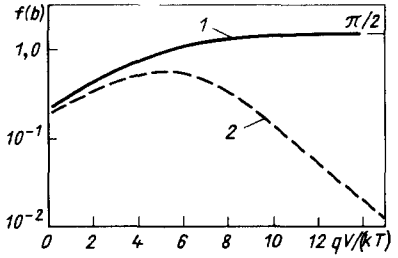



Рис. 2.10. Зависимость $f(b)$ от нормированного напряжения смещения $qV/(kT)$ [Choo, 1968]; теории Чу и СНШ обеспечивают приблизнтельно одинаковые результаты для $p^+-n$-перехода, представлеиного кривой *1* ($N_D = 8\cdot10^{13}$ см$^{-3}$, $N_A = 8\cdot10^{18}$ см$^{-3}$); крнвая *2* ($N_D = 8\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, $N_A = 8\cdot10^{13}$ см$^{-3}$) рассчитана с помощью теории Чу; рекомбинациоиные центры имеют следующие параметры: $\tau_{n0} = 8\cdot10^{-10}$ с; $\tau_{p0} = 4\cdot10^{-5}$ с; $E_r - E_i \approx -8{,}9kT$

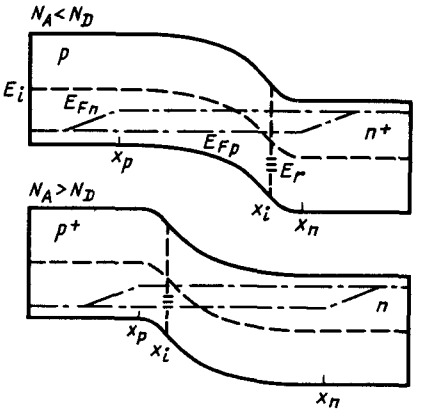



Рис. 2.11. Асимметричный гомогениый переход с неоднородным распределением рекомбинационных центров, в данном случае связанных с состояниями на границе раздела

ционно-генерационных токов при повышенных прямых напряжениях смещения до такого низкого уровня, который отвечает насыщению в случае малой объемной концентрации носителей заряда.

Теории СНШ и Чу успешно предсказывают форму вольт-амперной характеристики, однако в реальных диодах рекомбинационно-генерационные токи, как правило, существенно выше, особенно для электронно-дырочных переходов, получаемых в материалах с шириной запрещенной зоны существенно большей, чем у кремния. Несмотря на то что токи, рассчитанные с помощью теории Чу, имеют даже еще более низкие значения по сравнению с токами, соответствующими теории СНШ, достоинство первой состоит в том, что она позволяет объяснить получение значений диодного коэффициента $A$ бо́льших или равных двум (типичных для гетеропереходов).

До сих пор мы рассматривали приборы с $p-n$-переходом, в которых рекомбинационные центры, образующие единственный энергетический уровень, были распределены равномерно по всему объему. Если мы обратимся теперь к асимметричному гомогенному переходу, для которого характерна высокая скорость рекомбинации носителей на границе раздела $p$- и $n$-областей (такая структура может образоваться при эпитаксиальном осаждении $n$-слоя на "грязную" подложку проводимости $p$-типа), то увидим, что на границе раздела положение уровней $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ по отношению к $E_i$ существенно изменяется в зависимости от степени легирования и типа проводимости областей, образующих переход (рис. 2.11). Взаимное расположение уровней $E_{Fn}$, $E_{Fp}$, $E_r$ и $E_i$ определяется скоростью рекомбинации $U(x)$ носителей заряда и, следовательно, значением общего тока, протекающего через $p-n$-переход. Таким образом, сущест-

вует еще один вид влияния асимметричности перехода на диодный коэффициент $A$. Данную модель можно использовать (во всяком случае это осуществимо принципиально) для описания гетеропереходов.

### 2.2.5. Вольт-амперные характеристики элементов с гомогенным переходом при различных механизмах переноса носителей заряда

В солнечных элементах процесс переноса носителей заряда в большей или меньшей степени зависит также от ряда других факторов, таких, например, как последовательное и шунтирующее сопротивления, изменение механизма переноса при высоких прямых напряжениях смещения, распределение концентрации легирующей примеси (введенной диффузионным способом) и краевых эффектов.

Последовательное сопротивление определяется объемным удельным сопротивлением слоев, входящих в структуру элемента, и контактным сопротивлением. При $W_d < L_d$ сопротивлением обедненного слоя с достаточной степенью точности можно пренебречь. В большинстве случаев эквивалентную электрическую схему элемента представляют в виде цепи с сосредоточенными сопротивлениями (рис. 2.12), а его вольт-амперную характеристику записывают в виде

$$I = I_0\left\{\exp\left[q(V - IR_s)/(kT)\right] - 1\right\} + (V - IR_s)/R_p, \qquad (2.33)$$

где $R_s$ – последовательное и $R_p$ – шунтирующее сопротивления. Отсюда видно, что влияние $R_s$ на вольт-амперную характеристику наиболее значительно при сильных токах (и высоких напряжениях смещения), тогда как влияние $R_p$ – при низких напряжениях, когда ток, протекающий через переход, мал по сравнению с шунтирующим током.

Полный ток, проходящий через элемент, представляет собой сумму диффузионной, рекомбинационно-генерационной и шунтирующей составляющих, которые обычно рассматривают независимо друг от друга. Диффузионный ток, прямо пропорциональный $n_i^2$, преобладает в полупроводниках с малой шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 1{,}1$ эВ) и при больших обратных напряжениях смещения, в то время как рекомбинационно-генерационная составляющая играет наиболее важную роль в широкозонных полупроводниках и при малых напряжениях[1]. На рис. 2.13 представлены темновые вольт-амперные характеристики идеализированного гомогенного перехода в Si при различных механизмах протекания тока.

Как правило, довольно трудно экспериментальным путем разделить шунтирующий и рекомбинационно-генерационный токи, поскольку ко-

---

[1] Отношение плотностей рекомбинационно-генерационного (2.27) и диффузионного токов (2.12)

$$J_{rg}/J_{id} = [W_d kTN_A/(2(V_d - V)\tau_{n0} q n_i L_n)]\exp(-qV/(2kT)).$$

Отсюда следует, что при больших $E_g$ (которым отвечают малые $n_i$) и (или) низких $V$ значение $J_{rg}$ превосходит $J_{id}$.

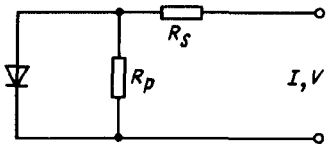



Рис. 2.12. Эквивалеитная электрическая схема диода с последовательным $R_S$ и шунтирующим $R_p$ сопротивлениями

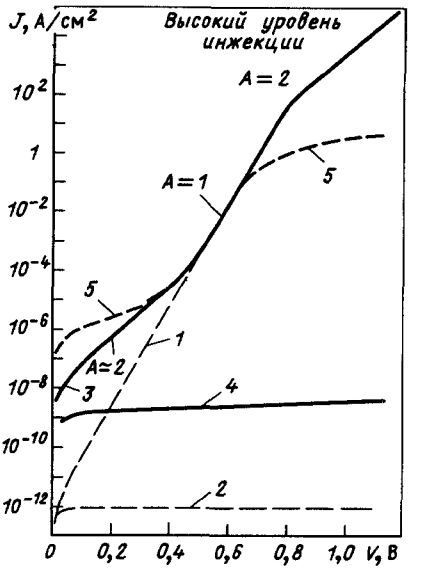



Рис. 2.13. Зависимости плотности тока $J$ от иапряжения смещения $V$ для диода с обычным гомогенным переходом: *1* и *2* – диффузиоииая составляющая соответственно при прямом и обратном иапряжениях смещения; *3* и *4* – рекомбинациоиио-генерациоиная составляющая при прямом и обратном иапряжениях; левая часть кривой *5* характеризует изменение кривой *3* при учете шунтирующего сопротивления $R_p = 10^5$ Ом·см$^2$, правая часть кривой *5* – при учете последовательного сопротивления $R_S = 0{,}1$ Ом·см$^2$; около кривой *3* указаны зиачения диодного коэффициента $A$; для обратных ветвей вольт-амперных характеристик (кривые *2* и *4*) зиачения напряжения, указанные иа оси абсцисс, следует увеличить в 10 раз

эффициент $A$ может изменяться в зависимости от приложенного напряжения. Имеются данные, которые свидетельствуют о том, что происхождение шунтирующих токов связано с такими механизмами, как поверхностная проводимость вследствие рекомбинационно-генерационного процесса или туннелирования носителей заряда по периметру или в области перехода при участии содержащихся здесь дефектов.

При высоких прямых напряжениях смещения обычно преобладает диффузионный ток. Если в квазинейтральной области концентрация инжектированных носителей заряда превышает концентрацию основных носителей, то реализуются условия так называемого высокого уровня инжекции. При сохранении электронейтральности образца $p_p = N_A + n_p \approx \approx n_p$ положение квазиуровней Ферми при $x = x_p$ определяется с помощью обычных соотношений. Произведение концентраций носителей заряда

$$n_p p_p = n_i^2 \exp(qV/(kT)) \approx n_p^2,$$

следовательно, граничное условие при $x = x_p$ теперь имеет вид

$$n_p(x_p) \approx n_i \exp(qV/(2kT)). \qquad (2.34)$$

Рассуждая таким же образом, как и в 2.2.2, можно показать, что в условиях высокого уровня инжекции коэффициент $A = 2$ (рис. 2.13). Следует отметить, что в данном случае активные рекомбинационные центры расположены приблизительно посередине между уровнями $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ (как и

при протекании в диоде рекомбинационно-генерационного тока). В условиях высокого уровня инжекции при наличии рекомбинационных центров, образующих энергетические уровни вблизи середины запрещенной зоны, эффективное время жизни носителей заряда равно большему из двух значений — $\tau_{n0}$ и $\tau_{p0}$ (см. 2.5.2). Описание процесса протекания тока усложняется еще тем, что перенос носителей заряда в квазинейтральной области, допустим, $p$-типа проводимости определяется также и диффузией дырок по направлению к обедненному слою. Вследствие этого эффективная диффузионная длина носителей $L_n$ или $L_p$ зависит от координаты. Плотность тока в квазинейтральной области $p$-типа в условиях, приближающихся к высокому уровню инжекции, примерно равна $qD_nN_A/L_n$, что составляет 5 А/см$^2$ для высококачественного кремния при $N_A = 10^{16}$ см$^{-3}$. Такие плотности тока могут быть достигнуты в солнечных элементах, работающих при концентрированном световом потоке. В условиях сильной освещенности становится существенным влияние сопротивления объема квазинейтральных областей и даже обедненного слоя на ток, значение которого под действием этих эффектов уменьшается при большом напряжении смещения. Условия высокого уровня инжекции в гомогенных переходах рассмотрены рядом авторов [Nussbaum, 1962; Van Vliet, 1966; Gückel e. a., 1977; Lindholm, Fossum, 1977].

Во многих случаях, особенно у тонких элементов, толщина обедненного слоя которых больше ширины диффузионного профиля легирующей примеси, переход не является резким, как это предполагалось ранее, и распределение концентрации примесных атомов описывается дополнительной функцией ошибок (см. 2.2.1). Когда перенос носителей заряда определяется в основном процессами, происходящими в квазинейтральных областях, ни одна из частей вольт-амперной характеристики не претерпевает существенных изменений, если только в структуру элемента не входят сверхтонкие диффузионные слои. При рекомбинационно-генерационном механизме протекания тока получаются несколько иные результаты, причем вольт-амперная характеристика изменяется наиболее значительно в области обратных напряжений смещения. Наблюдается тенденция к переходу от зависимости $J_{rg}^{-} \sim V^{1/2}$ (свойственной переходам с резкими ступенчатыми распределениями примесей) к $J_{rg}^{-} \sim V^{1/3}$ (характерной для приборов с линейным профилем распределения легирующей примеси).

### 2.2.6. Трехмерные объемные эффекты в гомогенных переходах

Большинство моделей электронно-дырочного перехода основано на рассмотрении геометрически плоской структуры, которая одномерна также и в пространстве энергий, в соответствии с общепринятой схемой построения зонной диаграммы. Однако в ряде случаев необходим анализ трехмерной модели перехода. Что касается его микроструктуры, то профиль распределения легирующей примеси статистически неоднороден и, кроме того, возможно ее скопление вокруг точечных дефектов. Включения нежелательных примесей или дефекты, введенные в материал в про-

цессе его обработки, могут создавать области, где время жизни носителей заряда на несколько порядков меньше, чем в расположенных рядом ненарушенных областях. В отдельных случаях эти дефекты могут существенным образом влиять на вольт-амперные характеристики приборов. Это было убедительно показано [Schwuttke, 1974] после получения данных о распределении времени жизни носителей заряда по поверхности пластин монокристаллического кремния (для измерений использовалось множество мельчайших конденсаторов со структурой металл–оксид–полупроводник). Изучение структуры этих же пластин методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии показало, что области с малым временем жизни носителей заряда, как правило, представляют собой участки, содержащие микротрещины глубиной до 100 мкм, которые образовались в процессе резки слитков на пластины. Кроме того, границы зерен, проникающие в область перехода, и дефекты на границе раздела могут содержать электрический заряд, вследствие чего образуются области сильного поля и возникают большие туннельные токи.

Другой пример существования пространственных неоднородностей (играющих чрезвычайно важную роль в солнечных элементах) связан с вариациями скорости поверхностной рекомбинации носителей из-за наличия контактной сетки. На участках поверхности, заключенных между контактными полосами, скорость рекомбинации $S$ можно существенно снизить с помощью оксидного пассивирующего покрытия. Однако под контактной сеткой значения $S$ остаются большими (вплоть до $10^6$–$10^7$ см/с). Если диффузионный слой обладает такими свойствами, при которых $J_0$ определяется преимущественно скоростью поверхностной рекомбинации $S$ (как следует из рис. 2.6, в этом случае $0{,}1 < SL/D < 100$ и $y/L < 0{,}1$), то вольт-амперные характеристики элементов могут значительно ухудшиться даже при малой площади контактной сетки, составляющей лишь 5–10% площади поверхности элементов.

Установлено, что во многих солнечных элементах, имеющих диодный коэффициент $A = 2$, и в особенности в элементах малой площади, преобладает темновой ток, обусловленный рекомбинацией носителей на тех участках границы раздела и внешних поверхностей, которые расположены вдоль периметра $p-n$-перехода.

Показано [Stringfellow, 1976], что в светодиодах на основе гетероперехода GaAsP – GaP рекомбинационно-генерационный ток зависит непосредственно от отношения площади прибора к периметру и его значение временно понижается после плазменного травления в $CF_4$. Хотя Са и другие [Sah e. a., 1957], подтверждая справедливость своей теории, полагали, что в кремниевых диодах с $p-n$-переходом краевые токи прибора пренебрежимо малы, в своей более поздней работе Са показал [Sah, 1962], что при отсутствии соответствующего поверхностного слоя оксида они могут быть весьма существенны. Подробные исследования [Henry e. a., 1978] процесса люминесценции в $p-n$-гетеропереходах на основе AlGaAs привели к выводу о том, что токи, которым отвечают $A \approx 2$, обусловлены поверхностной рекомбинацией носителей по периметру перехода при различных видах обработки поверхности. По мнению авторов, равенство диодного коэффициента двум объясняется тем, что при фиксированном положении уровня Ферми для поддержания поверх-

ности в электронейтральном состоянии требуется сохранять постоянным отношение плотностей тока электронов и дырок. Несмотря на то что эти измерения были выполнены для приборов малой площади (около 0,4 мм$^2$), они отчетливо показывают, что в реальных солнечных элементах краевыми токами пренебрегать нельзя[1]. Эти выводы справедливы также и для поликристаллических солнечных элементов, в которых подобные краевые токи могут существовать на границах зерен, пересекающих область перехода.

### 2.2.7. Модификации структуры солнечного элемента с гомогенным переходом

*Изотипный переход.* Создание сильно легированного $p^+$-слоя на границе с квазинейтральной областью $p$-типа (формирование $p^+ - p - n$-структуры), несомненно, является первым усовершенствованием, направленным на изменение свойств поверхности раздела контакт–квазинейтральная область и уменьшение эффективной скорости поверхностной рекомбинации. При наличии в солнечных элементах $p^+$-слоя изменение напряжения холостого хода $V_{oc}$ оказывается более существенным по сравнению с тем, которое было бы возможно лишь за счет уменьшения $S$. Этот вопрос будет рассмотрен в 4.5.2.

*Элементы с $p - i - n$-структурой.* Структура $p - i - n$ представляет собой последовательность слоев одного и того же полупроводникового материала, обладающих проводимостью $p$-типа, собственной проводимостью и проводимостью $n$-типа. При создании такой структуры ширина обедненного слоя увеличивается в соответствии с соотношением

$$W_d^2 = W_i^2 + W_{d0}^2, \tag{2.35}$$

где $W_i$ – ширина слоя собственного полупроводника; $W_{d0}$ – ширина обедненного слоя при отсутствии области $i$-типа. При $W_i < L$ справедливы уравнение либо Шокли (2.13) (при незначительной рекомбинации носителей внутри обедненного слоя шириной $W_d$), либо (2.27) для рекомбинационно-генерационного тока в диоде. При $W_i > L$ описание процесса переноса носителей заряда значительно усложняется [Rose, 1965]. К приборам с $p - i - n$-структурой относятся кремниевые солнечные элементы, предназначенные для работы в условиях концентрированного излучения (в этом случае важное значение имеет возможность получения большой диффузионной длины носителей заряда в нелегированном материале), а также элементы на основе аморфного кремния.

## 2.3. ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ

Создание гетеропереходов на основе широкозонного (оптического окна) и узкозонного полупроводникового материалов (поглощающего слоя) позволяет свести к минимуму потери носителей, обусловленные

[1] Для устранения влияния краевых токов в испытуемых приборах можно применять охранное кольцо. Напротив, при изучении влияния краевых токов на характеристики приборов создают несколько диодов с различным отношением площади к периметру.

поверхностной рекомбинацией, которые могут быть очень существенными в материалах с прямыми оптическими переходами. Применение гетеропереходов значительно расширяет возможности выбора полупроводниковых материалов для фотоэлектрических преобразователей. Солнечные элементы с гетероструктурой, у которых полупроводник, содержащий гомогенный $p-n$-переход, и широкозонный материал согласуются между собой по параметрам кристаллических решеток, обладают очень высоким КПД. Подобные гетероструктуры кратко рассмотрены в 2.5.7 и более подробно в гл. 5.

Процесс переноса носителей заряда в гетеропереходах связан в основном с явлениями, происходящими в области границы раздела, что является существенным различием гомо- и гетеропереходов. Протекание тока в обедненном слое может быть вызвано рекомбинацией носителей, их туннелированием или туннелированием через энергетические уровни вблизи границы раздела в сочетании с рекомбинацией. В солнечных элементах с гетеропереходом механизм протекания тока, обусловленный инжекцией носителей в квазинейтральные области, расположенные вне перехода, реализуется очень редко (возможно, отчасти это происходит из-за того, что в основном в этих структурах используются в качестве поглощающего слоя полупроводники с большой шириной запрещенной зоны, в перенос тока через которые весьма мал вклад инжекции по механизму, предложенному Шокли). Теоретический анализ перехода усложняется из-за наличия разрывов зоны проводимости и валентной зоны, а также вследствие возможности образования поверхностных диполей. Кроме того, наличие на границе раздела электрически заряженных состояний приводит к дополнительному искажению формы энергетических зон в области перехода. Теория кинетических явлений в гетеропереходах разработана менее глубоко, чем теория гомопереходов.

В данном параграфе рассмотрены и сопоставлены несколько вариантов современной теории гетеропереходов. Поскольку модели процессов переноса носителей заряда приведены в многочисленных публикациях, обзорах [Tansley, 1971; Van Ruyven, 1972] и монографиях [Milnes, Feucht, 1972], мы ограничимся обсуждением наиболее общих вопросов, необходимых для понимания существа моделей и важных для описания солнечных элементов. Эти вопросы будут обсуждаться в такой последовательности:

1) обобщение диодной теории Шокли с целью применения ее для анализа процессов в гетеропереходах при отсутствии состояний на границе раздела (модель Андерсона);

2) включение и рассмотрение заряженных состояний на границе раздела и диполей, изменяющих форму энергетических зон и являющихся рекомбинационными центрами;

3) обсуждение специальных моделей процесса переноса заряда в гетеропереходах, учитывающих рекомбинацию носителей через поверхностные состояния, туннелирование и оба эффекта одновременно.

### 2.3.1. Основная модель

Модель Андерсона базируется на диодной теории Шокли и учитывает отсутствие непрерывности параметров материалов (диэлектрической проницаемости $\epsilon_s$, энергии сродства к электрону $\chi^*$ и ширины запрещенной зоны $E_g$) на резкой металлургической границе раздела материалов. Наличие разрыва относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_s/\epsilon_0$ легко учесть, используя условие постоянства электрической индукции по обе стороны от границы раздела: $\epsilon_{s1}\mathcal{E}_1 = \epsilon_{s2}\mathcal{E}_2$. Различие в значениях $E_g$ и $\chi$ приводит к появлению разрывов краев зоны проводимости $\Delta E_c$ и валентной зоны $\Delta E_v$. Эти разрывы легко изобразить на зонной диаграмме, однако они создают неудобство для теоретического описания структуры. Энергетическая зонная диаграмма контакта двух полупроводников при одинаковом положении уровней Ферми представлена на рис. 2.14. В модели Андерсона состояния на границе раздела отсутствуют, а протекание тока обусловлено инжекцией носителей в квазинейтральные области или рекомбинационно-генерационным процессом в обедненном слое.

Справедливость условия постоянства квазиуровней Ферми для электронов и дырок внутри обедненного слоя обосновывается таким же образом, как и в случае гомогенного перехода (см. 2.2.3). Параметры гетероперехода связаны между собой следующими соотношениями:

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2; \quad \Delta E_v = \chi_2 - \chi_1 + E_{g2} - E_{g1}; \tag{2.36}$$

$$qV_d = qV_{d1} + qV_{d2} = E_{g1} - \delta_n - \delta_p + \Delta E_c; \tag{2.37}$$

$$V = V_1 + V_2;$$

$$V_{d2}/V_{d1} = V_2/V_1 = (V_{d2} - V_2)/(V_{d1} - V_1) =$$

$$= \epsilon_{s1}W_{d2}/(\epsilon_{s2}W_{d1}) = \epsilon_{s1}N_{A1}/(\epsilon_{s2}N_{D2}); \tag{2.38}$$

$$W_{d1}^2 = (x_i - x_p)^2 = 2N_{D2}\epsilon_{s1}\epsilon_{s2}(V_d - V)/[qN_{A1}(\epsilon_{s1}N_{A1} + \epsilon_{s2}N_{D2})];$$

$$W_{d2}^2 = (x_n - x_i)^2 = 2N_{A1}\epsilon_{s1}\epsilon_{s2}(V_d - V)/[qN_{D2}(\epsilon_{s1}N_{A1} + \epsilon_{s2}N_{D2})]. \tag{2.39}$$

Здесь $V_{d1}$ и $V_{d2}$ – диффузионные потенциалы; $V_1$ и $V_2$ – составляющие приложенного напряжения, соответствующие обеим сторонам перехода. Разумеется, различным сочетаниям значений $\delta_n$, $\delta_p$, $\chi_1$ и $\chi_2$ отвечают разные профили энергетических зон. Некоторые из них схематически изображены на рис. 2.15. В гетеропереходе, показанном на рис. 2.15,*а*, с конфигурацией, типичной для солнечных элементов, для возникновения эффекта оптического окна должно выполняться условие $E_{g2} > E_{g1}$, в результате в большинстве случаев металлургическую границу раздела преодолевают носители заряда в основном одного типа.

---

* В отечественной литературе сродство к электрону, т. е. способность нейтральных атомов присоединять электроны, превращаясь в отрицательные ионы, характеризуется не потенциалом, как это принято в данной книге, а так называемой энергией сродства к электрону, равной разности энергии нейтрального атома и энергии основного состояния отрицательного иона, образовавшегося после присоединения электрона. В соответствии с этим при выполнении перевода внесены исправления в формулы и энергетические зонные диаграммы. – *Прим. пер.*

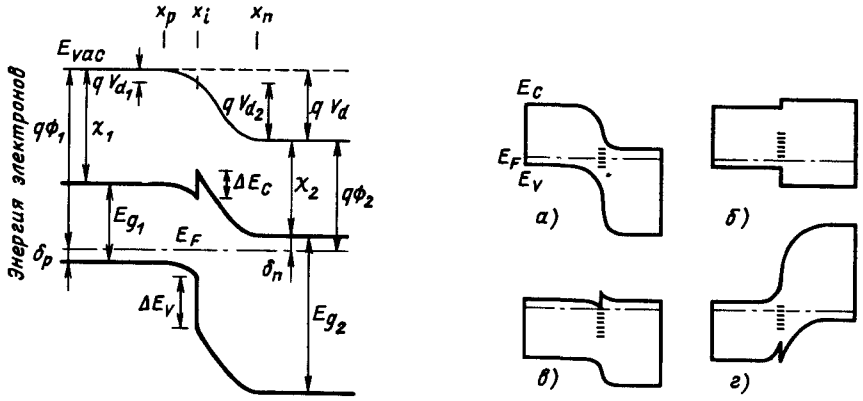



Рис. 2.14. Энергетическая зонная диаграмма модели гетероперехода Андерсона при $\Delta E_c > 0$ и $\Delta E_v > 0$

Рис. 2.15. Гетеропереходы с различной конфигурацией энергетических зон:

*а* – анизотипный переход при отсутствии пиков в зоне проводимости и валентной зоне; *б* – изотипный переход с изгибом зон; *в* – изотипный переход с изгибом зон и пиком в зоне проводимости; *г* – анизотипный переход при наличии пика в валентной зоне

В рассматриваемой структуре поток дырок через границу раздела (которые затем рекомбинируют в квазинейтральной $n$-области) пренебрежимо мал по сравнению с электронным током из-за наличия большого потенциального барьера. Кроме того, количество генерированных светом носителей заряда в слое широкозонного материала обычно мало, поскольку его толщина значительно больше как $\alpha^{-1}$, так и $L_{p2}$*. Поэтому в данном примере можно пренебречь потоком дырок, перемещающихся из широкозонного материала в область, расположенную слева от границы раздела. При диффузионном механизме переноса носителей заряда уравнение вольт-амперной характеристики такого гетероперехода аналогично случаю гомогенного перехода. Если предположить, что в обедненном слое положение квазиуровней Ферми для электронов и дырок постоянно, то зависимость плотности тока от напряжения можно представить в виде

$$J \approx q\,(D_{n1}/L_{n1})(n_{i1}^2/N_{A1})\,[\exp(qV/(kT)) - 1], \qquad (2.40)$$

где $V$ – приложенное напряжение, $V = V_1 + V_2$**.

---

* Эти причины влияют не на фотогенерацию, а на собирание носителей заряда, рожденных светом в слое окна. Фотогенерация в широкозонных полупроводниках мала из-за того, что значения коэффициента поглощения света в этих материалах оказываются довольно большими лишь в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра, чей вклад в падающий на элементы спектр солнечного излучения весьма невелик. – *Прим. ред.*

** Данное уравнение можно преобразовать к более привычному виду (через плотности состояний в зонах проводимости полупроводников):

$$J \approx q\,(D_{n1}/L_{n1})\,(N_{c1}N_{D1}/N_{c2})\exp(-qV_b/(kT))\,[\exp(qV/(kT)) - 1],$$

где $V_b = V_{d1} + V_{d2} - \Delta E_c$.

Из (2.40) следует, что $\Delta E_c$ никоим образом не сказывается на протекании тока, если $V \approx V_{d1} + V_{d2}$, что является условием отсутствия разрыва зон. Модель Андерсона дает правильное представление о форме энергетических зон в области перехода, однако в большинстве случаев рассчитанные с ее помощью вольт-амперные характеристики существенно отличаются от измеренных как в качественном, так и в количественном отношении. Экспериментальные значения $J_0$, определяемые путем экстраполяции кривой $\lg J$ от $V$ к точке $V = 0$, как правило, намного выше предсказанных.

Так, в гетеропереходе Ge – GaAs [Riben, Feucht, 1966a] $J_0$ на шесть порядков выше теоретического значения при температуре 300 К. Кроме того, наклон экспериментальной зависимости $\lg J(V)$ при небольших значениях прямого напряжения смещения не меняется при вариациях температуры, тогда как в рассматривавшемся диапазоне согласно (2.40) он изменяется в 4 раза. Значения $\Delta E_c$ и $\Delta E_v$, измеряемые емкостным и другими методами, не всегда совпадают с расчетными, найденными с использованием опубликованных данных по энергии сродства к электрону $\chi$. Эти и ряд других причин потребовали создания усовершенствованной модели Андерсона, которая будет рассмотрена в последующих разделах.

Экспериментальные вольт-амперные характеристики большинства гетеропереходов описывают каким-либо одним из нескольких общих уравнений. Многие характеристики удовлетворяют уравнению

$$J = J_{00} \exp(-\Delta E/(kT)) [\exp(qV/(AkT)) - 1]. \qquad (2.41)$$

Здесь $J_{00}$ и $A$ могут быть медленно меняющимися функциями $T$ и $V$, а $\Delta E$ представляет собой измеренное значение энергии активации, для нахождения которого зависимость $\lg J(V)$ экстраполируют к нулевому напряжению смещения. Уравнение вольт-амперной характеристики может быть записано и в другом более общем виде

$$J = J'_{00} \{\exp[-q(\Phi_b - V)/(AkT)] - 1\}, \qquad (2.42)$$

где $\Phi_b = V_d + \delta_n/q$. Для большинства гетеропереходов наклон зависимости $\lg J$ от $V$ почти не меняется при вариациях температуры, и поэтому выражения (2.41) и (2.42) для этих переходов несправедливы. Для их описания во многих случаях можно использовать уравнение

$$J = J''_{00} \exp(\beta T) \exp(-a\Phi_b) \exp(aV), \qquad (2.43)$$

где $a$ и $\beta$ почти не зависят от температуры. Обычно у кривых $\lg J(V)$ имеются отчетливо выраженные области с различным наклоном. Уравнение (2.43) справедливо в том случае, когда протекание тока обусловлено термически активированным туннелированием носителей заряда.

Следует отметить, что при рассмотрении солнечных элементов наиболее важна информация о довольно узкой области вольт-амперной характеристики вблизи $V_{oc}$. Таким образом, эмпирические соотношения (2.41) или (2.43) достаточно точно описывают характеристики перехода. Однако изучение механизмов переноса носителей заряда через переход требует анализа характеристик в как можно более широком диапазоне.

### 2.3.2. Сродство к электрону и разрывы энергетических зон

Согласно модели Андерсона, появление разрывов краев энергетических зон зависит от соотношения между энергиями сродства к электрону и значениями ширины запрещенной зоны материалов, образующих гетеропереход. Наличие разрывов можно установить экспериментально [Riben, Feucht, 1966a; Anderson, 1960], однако их значение и непосредственную взаимосвязь с энергией сродства к электрону определить точно не удается из-за влияния поверхностных эффектов. Барьер Шоттки является наиболее простым примером такого разрыва.

### 2.3.3. Справедливость модели резкого перехода

Модель Андерсона основана на предположении о наличии идеального резкого металлургического перехода, однако в большинстве случаев переходы формируют при довольно высоких температурах, когда возможна взаимная диффузия компонентов полупроводниковых материалов и образование твердых растворов. Установлено [Oldham, Milnes, 1963; Cheung e. a., 1975], что уже при ширине области переменного состава около 10 нм пик в зоне проводимости сглаживается и понижается на-

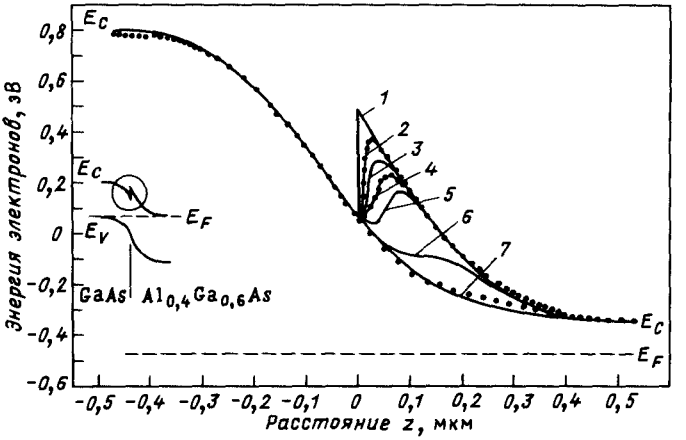



Рис. 2.16. Форма края зоны проводимости в гетеропереходе $p$-GaAs – $n$-$Al_{0,4}Ga_{0,6}As$ при различной ширине $l$ области переменного состава:

*1* – $l = 0$; *2* – $l = 10$ нм; *3* – $l = 20$ им; *4* – $l = 30$ нм; *5* – $l = 60$ нм; *6* – $l = 100$ нм; *7* – $l = 150$ нм; сплошные линии соответствуют упрощенной модели, точки – обобщенной модели перехода с варизонной структурой, для которой значения $W_d$ больше обычных [Cheung D., Ph. D./California, Stanford. Thesis, 1975]

столько, что не препятствует протеканию тока. Результаты расчета зонной диаграммы приведены на рис. 2.16. Процессы фотогенерации и переноса носителей заряда в тонких гетеропереходах рассмотрены Хинкли и другими [Hinkley, Rediker, 1967; Womac, Rediker, 1972]. Изучалось также [Van Ruyven, 1972] влияние нарушения периодичности потенциала при наличии узких областей (шириной 0,5–5 нм) резкого изменения ширины запрещенной зоны на волновую функцию электрона.

## 2.4. УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ МОДЕЛИ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА

Изменения энергетической зонной диаграммы гетероперехода в процессе усовершенствования модели Андерсона при наличии электрически заряженных состояний и диполей на границе раздела показаны на рис. 2.17. Эти изменения, а также учет различных механизмов туннелирования носителей обеспечивают лучшее соответствие теоретических и экспериментальных результатов.

### 2.4.1. Физическая природа энергетических состояний на границе раздела

Причиной появления энергетических уровней вблизи границы раздела является несовершенство структуры, связанное с несоответствием параметров кристаллических решеток материалов, образующих гетеропереход, и наличием примесей или дефектов, введенных в процессе изготовления, которые могут находиться в электрически активном или нейтральном состоянии.

Следствием этого является появление большого количества периодически расположенных дефектов, представляющих собой ненасыщенные связи (рис. 2.18). При этом на границе раздела в идеальном случае образуется регулярная сетка краевых дислокаций (как это показано на рис. 2.19), а ядро каждой дислокации окружено областью, в которой действуют механические напряжения. Плотность ненасыщенных связей (соответствующая единице площади поверхности) в общем виде можно представить как

$$N_{db} = C_{12}\,(1/a_1^2 - 1/a_2^2). \qquad (2.44)$$

Здесь $C_{12} \approx 1$ – постоянная, точное значение которой определяется типами структур кристаллических решеток обоих материалов и их взаимной ориентацией; $a_1$ и $a_2$ – параметры этих решеток. Подобные ненасыщенные связи сами могут являться электрически активными дефектами, но могут служить также и центрами сегрегации примесей. Экспери-

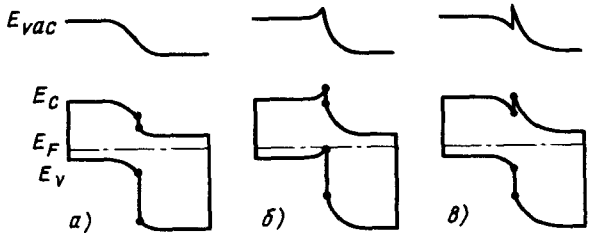



Рис. 2.17. Энергетические зонные диаграммы трех моделей $p-n$-гетеропереходов: *а* – без энергетических состояний и диполей на границе раздела (модель Андерсона); *б* – при налнчии заряженных состояний; *в* – прн наличии диполей; во всех случаях концентрации легирующих прнмесей в объеме полупроводников одинаковы; при нзмеиении полярности поверхностных состояний и диполей образуются энергетические профилн другого типа

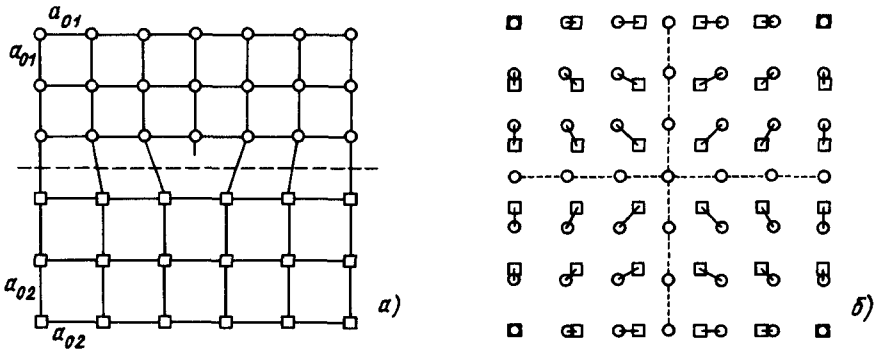



Рис. 2.18. Схемы строения границы раздела двух кубических монокристаллов с постоянными решеток $a_{01}$ и $a_{02}$ в плоскости (100) при наличии резкого перехода и полной компенсации дислокаций несоответствия за счет пластической деформации:

*а* – проекция, перпендикулярная границе раздела, иллюстрирует формирование краевой дислокации; *б* – проекция, параллельная границе раздела, на которой показан соответствующий набор линейных дислокаций (перпендикулярных границе раздела); кружками и квадратами обозначены атомы соответствующих материалов в области границы раздела [Aranovich/California, Stanford. Thesis, 1980]

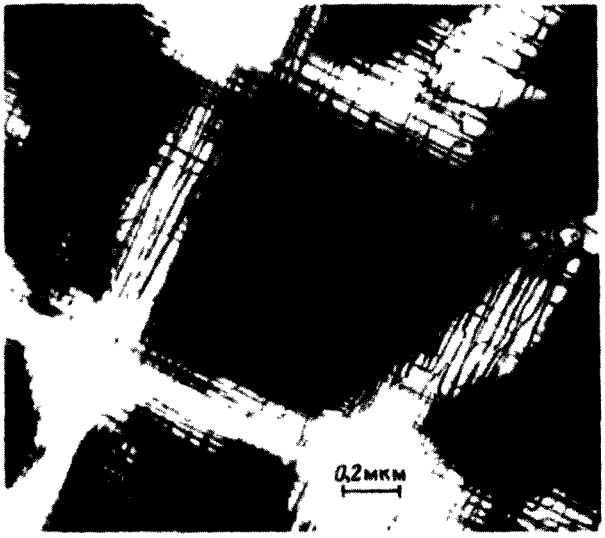



Рис. 2.19. Полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа микроснимок области переменного состава образца (100) $In_xGa_{1-x}P - GaP$, изготовленного методом газовой эпитаксии. Дислокации расположены вдоль направлений [011]. Появление темных квадратных областей, вероятно, вызвано неровностями поверхности, образующими сетку перекрестных штрихов и связанными с несоответствием параметров кристаллических решеток [Olsen, Cryst. Growth, 1975, vol. 3.1]



Рис. 2.20. Полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа микроснимок в светлом поле поверхности раздела (011) GaAs и $In_xGa_{1-x}P$ с несогласованными параметрами кристаллических решеток [Olsen, Ettenberg, 1978]. Направление роста (100) вертикально. Показан классический источник, определяющий механизм размножения дислокаций Франка–Рида

ментально установлено, что основная доля ненасыщенных связей оказывается компенсирована и лишь небольшое количество активных связей влияет на электрические свойства материалов [Tansley, 1971].

Действие механических напряжений при несогласованных параметрах кристаллических решеток вызывает локальные вариации ширины запрещенной зоны, что может привести к существенным изменениям электрических свойств, таким, как увеличение проводимости вдоль ядер дислокаций. Подобные эффекты возникают и на границах зерен в тонких поликристаллических пленках (см. гл. 6). При степени несоответствия параметров решеток, превышающей некоторое критическое значение, обычно равное 1%, образуется густая сетка дислокаций, распространяющаяся от границы раздела в глубь полупроводникового слоя вдоль направления его роста [Olsen, Ettenberg, 1978] (рис. 2.20). Более сильные напряжения связаны с появлением трещин, в основном в толстых слоях, под влиянием растяжения (а не сжатия).

Посредством эпитаксиального осаждения из паровой фазы изготовлены гетеропереходы $In_xGa_{1-x}As-GaAs$ [Olsen e. a., 1978] при составах $x$, которым отвечает наличие дислокаций несоответствия вокруг участков с совершенной структурой. Авторы исследовали области, содержащие дислокации несоответствия с компенсированными полями упругих напряжений, оценили их влияние на параметры решетки и ширину запрещенной зоны, а также определили условия появления пластической деформации в результате образования и размножения дислокаций. На рис. 2.21 приведены данные по критическим деформациям и напряжениям при различных механизмах аннигиляции дислокаций и по их взаимосвязи

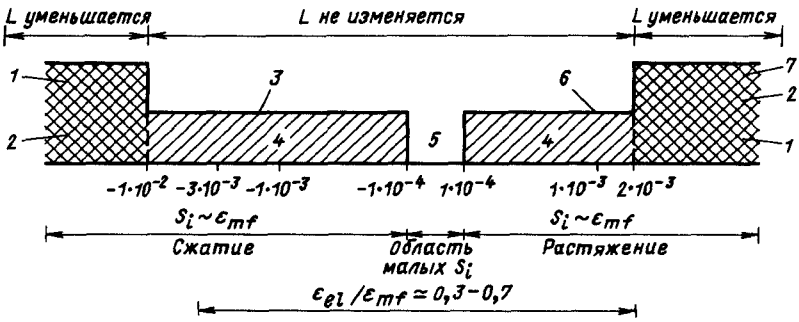



Рис. 2.21. Критические деформацин н напряжения н нх взаимосвязь с механическимн н электрическими свойствами гетеропереходов на основе соединений III–V групп периодической системы [Olsen e. a., 1978]:

$L$ – диффузионная длина неосновных носителей заряда; $\epsilon_{el}$ – упругая деформация; $\epsilon_{mf}$ – деформация вследствне несоответствия параметров решеток; $S_i$ – скорость рекомбинацин носителей на границе раздела; *1* – образование дислокаций несоответствня; *2* – рост несовершенного крнсталла; *3* – критическая упругая деформация, вызывающая размноженне дислокаций; *4* – дислокации несоответствия у границы раздела; *5* – дислокации несоответствня отсутствуют; *6* – критическая деформация несоответствия, вызывающая образование трещин; *7* – трещины

с механическими и электрическими свойствами соединений III–V групп периодической системы элементов.

Если гетеропереходы изготовляют при повышенных температурах, то действие механических напряжений, безусловно, связано и с различием коэффициентов теплового расширения.

Дислокации аналогичного типа могут образоваться на границе раздела в результате повреждения поверхности при резке или полировке перед осаждением второго слоя, образующего гетеропереход.

Вопросы, связанные с наличием в гетеропереходе несовершенств собственного характера и возникших при формировании структуры, обсуждаются в [Fahrenbruch, Aranovich, 1979].

### 2.4.2. Влияние поверхностных состояний на электрические свойства гетеропереходов

Существование на границе раздела гетероперехода большого количества электрически активных состояний выэывает следующие эффекты.

1. Под влиянием заряда, содержащегося в этих состояниях, эона проводимости на границе раздела поднимается или опускается по отношению к уровню Ферми, соответствующему состоянию равновесия, что приводит к изменению энергетической зонной диаграммы. Значение поверхностной плотности этого заряда можно измерить емкостными методами.

2. Энергетические состояния образуют большое количество рекомбинационных центров, существованием которых объясняются большие значения $J_0$. Рекомбинационные характеристики поверхностных состояний можно описать количественно с помощью эффективной скорости реком-

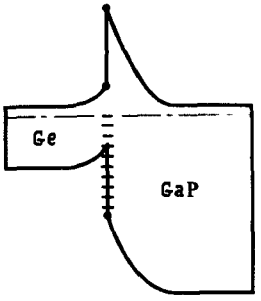



Рис. 2.22. Энергетическая зонная диаграмма изотипного гетероперехода Ge–GaP, иллюстрирующая влияние заряженных состояний на границе раздела (степень несоответствия параметров кристаллических решеток 3,8%) [Van Ruyven e. a., 1965]

бинации $S_i$ носителей заряда на поверхности раздела. Для простых структур значение $S_i$ определяют исходя из модели Шокли–Рида [Many e. a., 1971].

Полагают, что при изменениях облученности и напряжения смещения меняются как $Q_{ss}$, так и $S_i$.

Во многих случаях вследствие очень высокой плотности заряженных состояний, которым отвечает определенный уровень энергии на поверхности, уровень Ферми занимает строго фиксированное положение, соответствующее этой энергии. Данный эффект, ранее наблюдавшийся на дислокациях и границах зерен, иногда вызывал даже инверсию типа проводимости и образование $p-n-p$-структуры на границах зерен в Si [Weinreich e. a., 1960]. Значительная часть монографии [Matere, 1971] посвящена рассмотрению этих явлений в бикристаллах Ge.

Наиболее убедительное подтверждение наличия фиксированного уровня Ферми было получено при исследовании изотипных гетеропереходов Ge–Si [Van Opdrop, Vrakking, 1967], Ge–GaP [Van Ruyven e. a., 1965; Van Ruyven, 1964] и Ge–Si [Donnelly, Milnes, 1966]. Анализ измеренных вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик с учетом того обстоятельства, что при изменениях длины волны света фототок несколько раз меняет направление, позволил построить [Van Ruyven e. a., 1965] зонную диаграмму гетероперехода Ge–GaP (рис. 2.22), согласно которой вследствие фиксированного положения уровня Ферми в области границы раздела энергетические зоны изгибаются вверх и в результате увеличивается высота пика, представляющего собой барьер, который служит препятствием для перемещения электронов в зоне проводимости.

Эффект фиксации уровня Ферми $E_F$ в определенном положении для свободных поверхностей и изотипных гетеропереходов изучен довольно подробно в отличие от анизотипных гетеропереходов, где он проявляется значительно слабее. В последнем случае следствия этого эффекта могут быть совершенно иными, поскольку свойства состояний, обусловливающих фиксированное положение уровня Ферми, существенно отличаются от их свойств на свободной поверхности в зависимости от типа основных носителей (обычно это состояния акцепторного типа в электронных полупроводниках и донорного типа в дырочных материалах), при этом возможна частичная нейтрализация заряда. Существует, однако, и другое мнение [Van Ruyven, 1964], согласно которому уровни Ферми сохраняют свое фиксированное положение на каждой из двух соединяемых поверхностей, что приводит к образованию диполей на границе раздела.

Пространственное распределение состояний по энергиям и на свободных поверхностях подробно изучено. Были исследованы аналогичные

свойства на границах зерен и дислокациях, а также (хотя и менее глубоко) на поверхностях раздела изотипных переходов. Однако определить параметры энергетических состояний в анизотипных переходах намного сложнее, и к тому же получаемые результаты существенно зависят от выбора модели гетероперехода. В обедненном слое, прилегающем к границе раздела, их распределение по энергиям исследуют методом емкостной спектроскопии глубоких уровней в сочетании с термо- и фотовозбуждением. Имеется обзор работ [Miller e. a., 1977] по методам измерений параметров энергетических состояний. Кроме того, проведено сопоставление [Sah, 1977] термо- и фотостимулированных емкостных методов измерений. К сожалению, чувствительность этих методов снижается при зондировании областей, находящихся вблизи границы раздела, поэтому распределение состояний можно измерить лишь при наличии диэлектрического слоя.

Анализ вольт-фарадных характеристик позволяет получить существенно более полную информацию об энергетических уровнях, плотности и сечениях захвата состояний на границе раздела, определяемых обычно из результатов оптических и температурных измерений. Экстраполяция кривой, характеризующей зависимость $C^{-2}$ от $V$ к $C^{-2} \to 0$, позволяет определить диффузионный потенциал, который изменяется под влиянием сосредоточенного на границе раздела заряда плотностью $O_{ss}$ и напряжения на переходе $\Phi_d$, обусловленного диполями. Рассмотрим гетеропереход, в состав которого входят полупроводники $p$-типа с концентрацией акцепторов $N_{A1}$ и $n$-типа с концентрацией доноров $N_{D2}$. При введении промежуточного слоя толщиной $W_i$ с концентрацией доноров $N_{Di}$ новое, изменившееся значение диффузионного потенциала

$$V_d' = V_d + \frac{q\,(N_{A1} + N_{Di})\,(N_{D2} - N_{Di})\,W_i^2}{2\epsilon_s\,(N_{A1} + N_{D2})} + \Phi_d, \qquad (2.45)$$

где $\epsilon_{s1} = \epsilon_{s2} = \epsilon_{si} = \epsilon_s$, а $V_d$ – диффузионный потенциал при отсутствии промежуточного слоя. При нулевой толщине этого слоя плотность поверхностного заряда равна $qW_iN_{Di}$ при условии, что $W_i \to 0$. В этом случае уравнение (2.45) принимает вид

$$V_d' = V_d - [Q_{ss}^2/(2q\,\epsilon_s\,(N_{A1} + N_{D2}))] + \Phi_d. \qquad (2.46)$$

Таким образом, при наличии тонкого промежуточного слоя можно представить, что все состояния вблизи поверхности раздела находятся непосредственно на этой поверхности, и при отсутствии дополнительной информации трудно (или даже невозможно) различить поверхностные заряженные состояния и диполи. Измеряя частотные характеристики гетероперехода или зависимость степени заполнения состояний на границе раздела от напряжения смещения, можно отделить зависящую от времени составляющую $V_d$, обусловливающую ее изменения, связанные с населенностью состояний, от независящей, определяемой разрывом зоны проводимости $\Delta E_c$. Эти вопросы обсуждались [Donnelly, Milnes, 1967]. Для нахождения плотности состояний на границе раздела в диоде Шоттки на основе Au – $n$-GaAs [Borrego e. a., 1977] рассматривались совместно данные по вольт-амперным и вольт-фарадным характеристикам.

При изучении процесса рекомбинации на поверхностных состояниях также существуют трудности в измерении их пространственного распределения. Для того чтобы выявить роль туннелирования носителей в рекомбинационном процессе, эти измерения следует осуществлять с разрешением 2–5 нм. Кроме того, было бы желательно изучить раздельно рекомбинацию носителей в области, близкой к границе раздела (в пределах около 10 нм), обусловленную дислокациями (образующимися из-за несоответствия параметров решеток), взаимной диффузией компонентов и другими объемными эффектами, и в тонкой области (содержащей 2–5 атомных слоев) непосредственно у границы раздела, вызванную наличием электрически активных ненасыщенных связей и оксидного слоя, образованием сложного химического соединения и т. п. В большинстве случаев совместный эффект двух видов рекомбинационных процессов характеризуют эффективной скоростью поверхностной рекомбинации $S_i$.

Ниже перечислен ряд экспериментальных методов определения скорости рекомбинации на границе раздела.

1. *Определение потерь фототока.* Для нахождения эффективного значения $S_i$ используют соотношение, которое устанавливает взаимосвязь между $J_{sc}$ и напряженностью поля в переходе. Получаемые результаты могут в некоторой степени зависеть от выбора модели.

2. *Рекомбинация в двойных гетероструктурах.* Приближенные значения $S_i$ можно получить, изучая кинетику рекомбинации в тонком центральном слое структуры $p$-$AB$ – $p$-$CD$ – $n$-$CD$ или $p$-$AB$ – $n$-$CD$ – $p$-$AB$. Во второй структуре плотность рекомбинационного тока в центральном слое $n$-типа проводимости приблизительно равна $q(2S_i + UW)$, где $W$ – толщина промежуточного слоя; $U$ – скорость рекомбинации в его объеме. Время жизни носителей заряда в слое полупроводника может быть измерено различными методами, в том числе по продолжительности затухания электролюминесценции [Ettenberg, Olsen, 1977; Ettenberg, Kressel, 1976] и фотолюминесценции [Nelson, 1978], по релаксации тока, возбуждаемого импульсным лазерным излучением (в первой структуре, где $E_{g,AB} > E_{g,CD}$) [Acket e.a., 1975], и по продолжительности восстановления тока после подачи импульса обратного напряжения смещения [Dean, Nuese, 1971].

3. *Анализ зависимости* $C^{-2}$ от $V$. Изучая вольт-фарадные характеристики [уравнение (2.46)] при изменениях температуры или облученности и длины волны света, можно определить энергию, плотность, термическое и оптическое сечения захвата состояний, а затем использовать их для описания процесса рекомбинации (однако для этого также необходима очень подробная информация о структуре перехода и объемных свойствах материалов). Измерения указанных параметров были выполнены для МОП-структур на основе Si $n$- и $p$-типов [Schulz, Johnson, 1977] и InP [Stannard, 1979] с помощью данного метода, а также емкостной спектроскопии глубоких уровней. Аналогичных измерений для анизотипных гетеропереходов, по-видимому, не проводилось.

4. *Метод поверхностной фото-ЭДС.* Данные о рекомбинационных потерях носителей заряда у интересующей нас поверхности полупровод-

иика (в узкозонном материале, входящем в состав гетероперехода) можно получить, исследуя затухаиие фото-ЭДС иа свободной поверхности (1.6.3) или напряжеиия холостого хода в гетеропереходе (1.6.6). Рекомбинациоиный ток в общем случае может быть представлен в виде суммы $\int U dx + S_i$, для иахождения же $S_i$ требуется тщательиый аиализ, особенно при необходимости сравиения зиачеиий $S_i$ в идеитичных приборах.

Измеренные или рассчитаиные по результатам измереиий зиачения $N_i = O_{ss}/q$ заключены в диапазоие примерно от $10^{12}$ см$^{-2}$ (когда оии оказывают несуществеииое влияние на протекаиие тока) до более чем $10^{15}$ см$^{-2}$ при условии, что вся эквивалентная атомиая плоскость кристаллической решетки электрически активиа, а протекаиие тока через переход обусловлено рекомбинацией иа границе раздела.

### 2.4.3. Диполи на границе раздела

Поиятие поверхностного диполя было введеио [Van Ruyven e. a., 1965] для объясиения расхождеиия между иаблюдаемой величиной разрыва зоиы проводимости в изотипиых гетеропереходах и ею же, рассчитаниой исходя из зиергии сродства к электрону. Появление поверхиостиых диполей является следствием фиксированиого положения уровия Ферми иа поверхностях обоих полупроводников из-за высокой плотности поверхностиого заряда, образующего слой, близкий по своим свойствам к металлическому. Соединение таких слоев, существующих иа поверхиости каждого из полупроводников, при создаиии гетероперехода сопровождается формированием диполя атомиых размеров подобио тому, как это происходит при соединеиии двух массивиых металлическнх образцов с различной работой выхода.

Модели гетероперехода [Anderson, 1960; Van Ruyven, 1972] соответствуют двум предельиым случаям. В первом из иих полагают, что иа граиице раздела образуются диполи, а обеднеииые слои почти ие меияются при соединеиии полупроводников иезависимо от уровня их легирования. Согласио модели Андерсона обеднеииые слои формируются при образоваиии коитакта двух полупроводников. Большинство гетеропереходов, вероятио, отвечает какому-либо промежуточному случаю.

Физическая природа диполей в полупроводниках изучалась несколькими исследователями. Подобные диполи могут образоваться по рассмотреииой ранее причине, а также вследствие существоваиия заряда иа противоположных поверхностях тоикого диэлектрического слоя иа границе раздела или соответствующего пространственного распределеиия противоположио заряжеииых дефектов в объеме полупроводников по обе стороны от граиицы раздела. В последнем случае заряд может распределяться в слое толщиной иесколько десятков наиометров, например по дислокациям несоответствия, которые берут иачало на границе раздела.

## 2.5. МОДЕЛИ КИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ

Предложено несколько моделей для описания процесса протекаиия тока в различиых типах гетеропереходов. Осиовными признаками, по которым эти модели отличаются между собой, являются преобладающий

механизм переноса носителей заряда и (или) механизм, ограничивающий этот процесс. Как правило, параллельно реализующиеся механизмы переноса (например, инжекция и диффузия носителей в квазинейтральной области или рекомбинационно-генерационный процесс в обедненном слое) не воздействуют существенно друг на друга, поэтому результирующий ток можно найти посредством сложения соответствующих токов.

### 2.5.1. Инжекция и диффузия носителей в квазинейтральных областях

В модели Андерсона, рассматривавшейся в 2.3.1, протекание тока ограничивают диффузия и рекомбинация носителей заряда в квазинейтральных областях, т. е. по существу те же механизмы, что и в гомогенных переходах. Рассчитанные с помощью этой модели значения $J_0$ на несколько порядков ниже обычно наблюдаемых на практике.

### 2.5.2. Рекомбинация и генерация носителей в обедненном слое

В типичных солнечных элементах с гетеропереходом рекомбинационно-генерационный процесс, по-видимому, преобладает в обедненном слое узкозонного полупроводника из-за наличия высокого потенциального барьера, препятствующего инжекции неосновных носителей заряда в широкозонный материал. Для структуры, изображенной на рис. 2.23,*а*,

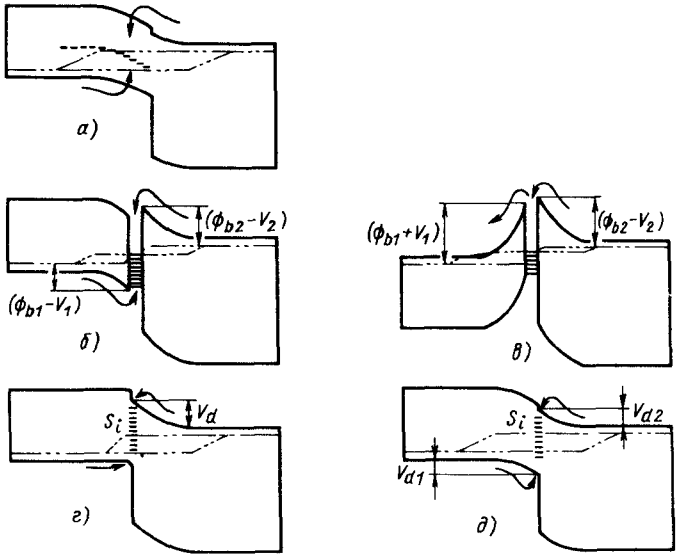



Рис. 2.23. Рекомбинационно-генерационный процесс в обедненном слое гетероперехода при отсутствии освещения и прямом напряжении смещения (*а*); модель Долега, описывающая протекание тока в структурах с анизотипным (*б*) и изотипным (*в*) гетеропереходами; процессы протекания тока, ограниченные рекомбинацией носителей на границе раздела в гетеропереходе $Cu_xS$ – CdS (*г*) и в структуре, соответствующей наиболее общему случаю (*д*)

расчетная вольт-амперная характеристика будет аналогична характеристике, приведенной в 2.2.4, при условии, что область наиболее интенсивной рекомбинации находится внутри обедненного слоя узкозонного материала. Рекомбинационные токи в $p-n$-гетеропереходе рассмотрены Смитом [Smith, 1977].

### 2.5.3. Прямая рекомбинация носителей заряда через состояния на границе раздела, определяемая высотой барьера Шоттки

Прямая рекомбинация носителей заряда через состояния на границе раздела является важным механизмом их переноса во многих видах гетеропереходов, однако степень его преобладания над другими механизмами меняется от модели к модели. Гетеропереходы $p-n$-типа [Dolega, 1963] и изотипные переходы [Oldham, Milnes, 1964] рассматривают как два расположенных вплотную диода с барьером Шоттки, которые соединены слоем, обладающим свойствами, близкими к металлическим, благодаря содержащимся в нем энергетическим состояниям, характеризуемым очень высокой скоростью рекомбинации (см. рис. 2.23,*б* и *в*). Согласно данной модели вольт-амперную характеристику можно описать уравнением (2.41) со значением $1 < A < 2$, зависящим от отношения $\epsilon_{s1} N_{A1}/(\epsilon_{s2} N_{D2})$. Однако, поскольку в этой модели предполагается, что ток обусловлен термоэмиссией носителей заряда, преодолевающих потенциальный барьер, она не может объяснить отсутствие температурной зависимости кривой $\lg J(V)$, свойственное многим гетеропереходам.

### 2.5.4. Протекание тока, обусловленное рекомбинацией носителей заряда на границе раздела

Модель [Rothwarf, 1975], использованная для описания переноса носителей в тонкопленочном гетеропереходе $Cu_xS-CdS$ в условиях умеренно высокого уровня инжекции, в некоторой степени аналогична модели Долега, за исключением того, что механизмом, ограничивающим протекание тока, является не термоэлектронная эмиссия с характерным параметром – тепловой скоростью носителей заряда, а рекомбинация на границе раздела, характеризуемая скоростью $S_i$.

В структуре, изображенной на рис. 2.23,*г*, $Cu_xS$ представляет собой вырожденный полупроводник, и поэтому падение почти всего диффузионного потенциала происходит в CdS. Вольт-амперную характеристику данной структуры можно представить с помощью уравнения

$$J(V) \approx qS_i(n_n - n_{n0}) = qS_iN_D \exp(-qV_d/(kT))[\exp(qV/(kT)) - 1]. \quad (2.47)$$

Отметим, что согласно этой модели диодный коэффициент $A = 1$ (такое значение наблюдается в эксперименте при умеренных и высоких напряжениях смещения в освещенных приборах).

В общем случае модель гетероперехода аналогична показанной на рис. 2.11 (учитывающей рекомбинацию носителей на границе раздела).

В этом случае значения $A$ могут превышать единицу, а также допустимы изменения $A$ при различных напряжениях смещения[1].

### 2.5.5. Туннелирование носителей

Для большинства гетеропереходов наклон кривых $\lg J(V)$ почти не зависит от температуры, поэтому можно предположить, что преобладающим механизмом переноса носителей заряда является их туннелирование через потенциальный барьер. Квантовомеханическое туннелирование начинает играть заметную роль при толщине барьера менее 10—20 нм. Расчет его вероятности может быть выполнен путем непосредственного решения уравнения Шредингера, однако для многих форм профилей барьера более точные результаты [Gundlach, Simmons, 1969] позволяет получить метод Вентцеля—Крамерса—Бриллюэна (ВКБ). При проведении расчетов обычно предполагают, что средняя длина свободного пробега электронов значительно больше туннельного пути и электрон-электронным взаимодействием можно пренебречь. Вероятность туннелирования носителей в приближении ВКБ

$$\mathcal{T}(E) = \exp\left\{-\frac{2(2m_t^*)^{1/2}}{\hbar}\int_{x_2}^{x_1}[E - q\Phi_0(x)]^{1/2}\,dx\right\}. \qquad (2.48)$$

Здесь $x_1$ и $x_2$ — координаты точек, в которых согласно представлениям классической механики должно было бы произойти отражение частицы, а $E$ и $q\Phi_0(x)$ — энергия электрона и высота барьера, отсчитываемые от уровня, соответствующего нулевой кинетической энергии электрона. Значения эффективной массы $m_t^*$ туннелирующих носителей заряда рассмотрены в [Barber, 1967; Crowell, 1969].

В соответствии с зонной диаграммой, изображенной на рис. 2.24,*а*, внутризонное туннелирование носителей через пик является механизмом, ограничивающим их инжекцию в материал $p$-типа. Вероятность туннелирования нормально падающей частицы сквозь основание барьера высотой $E_b$, имеющего треугольную форму [Nordheim, 1928],

$$\mathcal{T}(\mathcal{E}) = \exp[-4(2m_t^*)^{1/2}E_b^{3/2}/(3q\hbar\mathcal{E})]. \qquad (2.49)$$

Зависимость $\mathcal{T}(\mathcal{E})$ от напряжения смещения $V$ обусловлена наличием зависимости от $V$ напряженности поля $\mathcal{E}$ в переходе (которая совместно с $E_b$ определяет ширину и высоту барьера), в результате наклон $\lg J(V)$ не зависит от температуры. Впервые такая модель была использована [Rediker e. a., 1964] для описания процесса переноса носителей заряда через пик в зоне проводимости в гетеропереходах GaAs — Ge и GaAs — GaSb. Обсуждению механизма внутризонного туннелирования посвящен обзор [Tansley, 1971].

Поскольку вероятность туннелирования экспоненциально связана с эффективной массой $m_t^*$ носителя, наблюдается также и сильная зависимость

[1] Отметим, что в гетеропереходах AlGaAs — GaAs $A \approx 2$. Это обусловлено рекомбинацией на боковой поверхности структуры [Henry e. a., 1978; Henry, Logan, 1978].

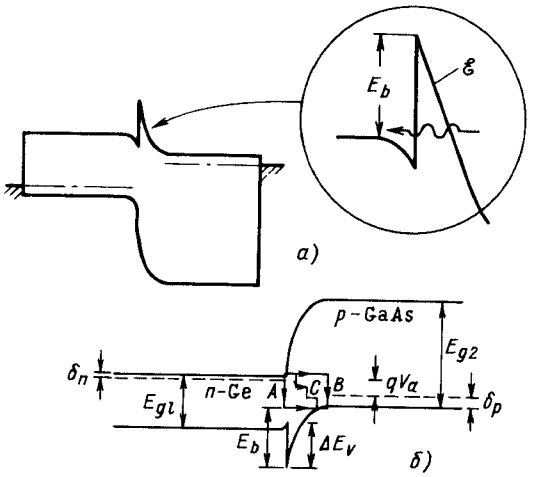



Рис. 2.24. Модели внутризонного туннелирования носителей заряда (*а*) и совместного туннелирования и рекомбинации носителей [Riben, Feucht, 1966b]:

*A*, *B* и *C* – возможные туннельно-рекомбинационные переходы; $E_b = E_{gl} + \Delta E_v - \delta_n - \delta_p - qV_a$

тока в переходе от $m_t^*$. Вследствие этого существенное влияние на протекание тока оказывает кристаллографическая ориентация структуры в области перехода [Anderson, 1977].

Межзонное туннелирование носителей заряда через тонкий барьер первоначально рассматривалось [Riben, 1965] как наиболее медленная стадия процесса, ограничивающая скорость переноса, а впоследствии [Riben, Feucht, 1966 b] это явление было учтено в обобщенной модели, согласно которой после туннелирования носителей через состояния в обедненном слое происходит их рекомбинация. В основу этих моделей был положен механизм переноса носителей, аналогичный "избыточному току" в туннельных диодах [Chynoweth e. a., 1961]. Если переходы осуществляются по схеме, приведенной на рис. 2.24,*б* [Riben, Feucht, 1966 b], то

$$J_{t/r} = BN_t \exp\left\{[-4(2m_t^* q)^{1/2}(V_d - k_2 V)]/(3\hbar H_0)\right\}, \qquad (2.50)$$

где $H_0 = (2qN_A/\epsilon_{s2})^{1/2}$; $qV_d = E_{g1} + \Delta E_v - \delta_n - \delta_p$; $k_2 = 1/[(1 + \epsilon_{s1}N_A/(\epsilon_{s2}N_D))]$ характеризует степень асимметрии перехода; $N_t$ – концентрация туннельно-рекомбинационных центров; $B$ – постоянная, которая выражается через $N_c$. Авторами было установлено, что (2.50) адекватно описывает характеристики диодов на основе $n$-Ge – $p$-GaAs.

Согласно (2.50) существует слабая температурная зависимость $J_0$, обусловленная изменением ширины запрещенной зоны при колебаниях температуры, поэтому (2.50) можно представить в упрощенном виде

$$J_{t/r} = B' \exp(\beta T) \exp(\alpha V). \qquad (2.51)$$

Модель ступенчатого туннелирования носителей через близко расположенные состояния в области границы раздела получила дальнейшее развитие [Riben, Feucht, 1966a]. Ввод в (2.50) дополнительного параметра, зависящего от числа шагов и температуры, позволил использовать модель для описания структур, имеющих значительно более толстые обедненные слои, к которым неприменима модель, учитывающая лишь единственный туннельный шаг. Несмотря на то что указанный параметр введен

с целью согласования теоретических и экспериментальных данных, он, так же как и количество предсказываемых туннельных шагов, имеет физический смысл (например, 20 шагов при толщине барьера 80 нм).

Сопоставляя все ранее рассмотренные модели, можно сделать вывод о том, что зависимость туннельного тока от напряжения смещения возникает в силу существования взаимосвязи между вероятностью туннелирования носителей и полем в переходе (а значит, и толщиной барьера), а не вследствие зависимости концентрации носителей в верхней части барьера от напряжения. Следует отметить, что согласно этим моделям туннелирование, происходящее у основания барьера, не связано со значительной термической активацией носителей заряда.

### 2.5.6. Термическая активация и туннелирование

Во многих гетеропереходах одновременно реализуются два (или даже несколько) механизма переноса носителей заряда: туннелирование с последующей рекомбинацией (было рассмотрено ранее) и термическая активация, приводящая к повышению энергии носителей до уровня, при котором прозрачность барьера повышается или становится возможным их прямой переход на рекомбинационные центры в области границы раздела. Таким образом, по мере понижения температуры наклон кривой $\lg J(V)$ сначала изменяется обратно пропорционально температуре, как это происходит при термической активации, а затем перестает зависеть от $T$, что свидетельствует о протекании туннельного тока. В обоих случаях основная доля носителей рекомбинирует на границе раздела. С помощью такой комбинированной модели были объяснены [Lindquist, Bube, 1972] особенности протекания тока при прямом напряжении смещения в солнечных элементах с гетеропереходом $Cu_xS - CdS$ на основе монокристаллического сульфида кадмия. Другим примером структуры служит солнечный элемент с гетеропереходом $n$-CdS – $p$-CdTe, исследование которого показало [Mitchell e. a., 1977], что при $T < 290$ К темновой диодный ток, обусловленный в основном туннелированием носителей, отвечает (2.51) с $\alpha = 22\ В^{-1}$ и $\beta = 0{,}015\ К^{-1}$. При $T > 290$ К преобладает рекомбинационный механизм протекания тока в соответствии с (2.41), в котором $A = 1{,}89$, а энергия активации $\Delta E$ для $J_0$ равна 0,59 эВ. При отсутствии напряжения смещения ширина обедненного слоя в этой структуре, сосредоточенного в основном в $p$-CdTe, составляет 0,19 мкм.

Существует аналогия между гетеропереходами, характеризующимися большими значениями $S_i$ (при которых поверхностная рекомбинация не является процессом, ограничивающим протекание тока), и барьерами Шоттки, где эффективная скорость поверхностной рекомбинации бесконечно велика. Для описания термически стимулированного туннелирования (называемого также термоэлектронной полевой эмиссией) в барьерах Шоттки разработаны различные модели [Stratton, 1962; Padovani, Stratton, 1966; Chang, Sze, 1970; Crowell, Rideout, 1969], которым посвящены обзоры Rhoderick, 1974; Padovani, 1971. Протекающий через барьер ток равен интегралу произведения падающего потока электронов и квантовомеханического коэффициента прозрачности барьера (т. е. вероятности туннелирования), каждый из множителей является функцией энергии.

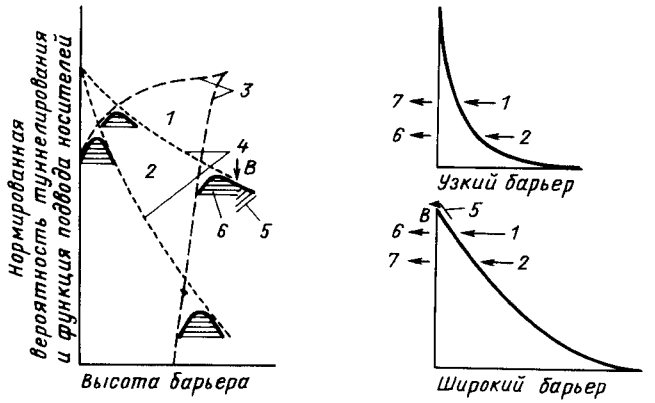



Рис. 2.25. Вероятность туннелирования и функция, характеризующая скорость подвода носителей к энергетическому барьеру, при изменении температуры и ширины барьера [Owen S. J. T., Tans T. L.// J. Vac. Sci. Technol, 1976, vol. 13]:

*B* – высота барьера; высокой концентрации примеси отвечает узкий барьер, низкой концентрации – широкий барьер; *1* – высокая температура; *2* – низкая температура; *3* – туннелирование; *4* – подвод носителей; *5* – термоэмиссионный ток; *6* – туннельный ток; *7* – энергия

Протекание тока обусловлено носителями заряда с энергией, заключенной в узком интервале, середине которого соответствует энергия $E_m$ (рис. 2.25). Функция, характеризующая подвод носителей заряда к барьеру [Stratton, 1962] [1],

$$J(E)dE = (4\pi q m^* kT/h^3)\{\exp[-(E+E_F)/(kT)]\}dE \qquad (2.52)$$

представляет собой плотность потока электронов, скорости которых направлены по нормали к барьеру. Здесь $E$ – энергия туннелирования, $E_F$ – энергия Ферми, измеряемые относительно края зоны проводимости (или валентной зоны).

Без использования приближенных соотношений или упрощений представить результат интегрирования в аналитическом виде не удается. Можно предположить [Padovani, Stratton, 1966], что справедливо гауссово распределение электронов по энергиям с центром при энергии $E_m$, которой отвечает наиболее интенсивное туннелирование носителей. Если при этом подынтегральную функцию разложить в ряд Тейлора по степеням $E-E_m$, то можно получить уравнение вольт-амперной характеристики при прямом напряжении смещения в аналитическом виде

$$J(V) = J_{0f}\exp(qV/E_0) = J_{0f}\exp(qV/(A_{T-F}kT)). \qquad (2.53)$$

[1] Отметим, что (2.52) обеспечивает достаточную степень точности в том случае, когда интервал энергий, соответствующих наиболее интенсивному туннелированию, находится выше уровня Ферми по меньшей мере на несколько $kT$.

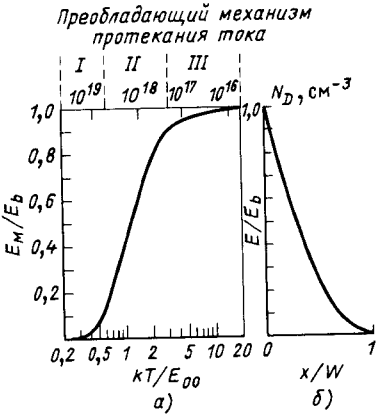



Рис. 2.26. Отношение энергии $E_m$, отвечающей максимуму тока, протекающего через барьер Шоттки или над ним, к высоте $E_b$ энергетического барьера при различных значениях параметра $kT/E_{00}$ и соответствующих концентрациях доноров $N_D$ в GaAs при $T = 300$ К (*а*) и распределение энергии $E/E_b$ по ширине $x/W$ барьера, имеющего параболическую форму (*б*). Отметим, что в $n$-CdTe механизм переноса носителей заряда, обусловленный термоэлектронно-полевой эмиссией, реализуется в узком диапазоне концентраций легирующей примеси. При рассмотрении Si шкала $N_D$ существенно смещается относительно $kT/E_{00}$ и значение $N_D = 10^{19}$ см$^{-3}$, при котором реализуется этот механизм переноса [Rideout, 1975], соответствует середине области концентраций:

*I* – поле; *II* – термоэмиссия-поле; *III* – термоэмиссия

При рассмотрении барьера Шоттки[1]

$$\left.\begin{aligned} E_0 &= E_{00}\,\mathrm{cth}\,(E_{00}/(kT)); \\ E_{00} &= (q\hbar/2)\,(N_D/(\epsilon_s m_t^*))^{1/2}. \end{aligned}\right\} \qquad (2.54)$$

При фиксированном значении $N_D$ величина $E_{00}$ представляет собой высоту потенциального барьера треугольной формы, для которого вероятность туннелирования носителей через его основание равна $e^{-1}$ [см. (2.49)]. С учетом упрощений предыдущие выражения справедливы лишь при $0{,}25kT < E_{00} < 1{,}5kT$. На рис. 2.26 показаны области, которым отвечают различные механизмы протекания тока (в их основе лежат полевая, термоэлектронно-полевая и термоэлектронная эмиссии). Данные представлены в виде зависимости энергии $E_m^*$, соответствующей максимуму туннельного тока, от параметра $kT/E_{00}$*. При прямом смещении $J_{0f}$ имеет вид

$$J_{0f} = \frac{A^* T^2 \pi^{1/2} E_{00}^{1/2} [\,q\,(V_d - V)\,]^{1/2}}{kT\,\mathrm{ch}\,(E_{00}/(kT))}\,\exp\left[-(\delta_n/(kT)) - (q\Phi_b - \delta_n)/E_0\right], \qquad (2.55)$$

---

[1] Если $\hbar$, $N_D$, $\epsilon_s$ и $m_t^*$ выражены в единицах СИ, то расчетное значение $E_{00}$ представлено в джоулях.

* $E_m = (V_d - V)/\mathrm{ch}^2\,(E_{00}/(kT))$.

* Строго говоря, полевая эмиссия возможна лишь при $T = 0$ К, поскольку туннелирование носителей при более высокой температуре всегда сопровождается их термической активацией, и, таким образом, в действительности наблюдается термоэлектронно-полевая эмиссия. На практике полевая и термоэлектронно-полевая эмиссии различимы лишь в том случае, когда $E_m$ располагается на несколько $kT$ выше основания туннельного барьера. Это разграничение следует отличать от предела применимости представленной здесь математической модели.

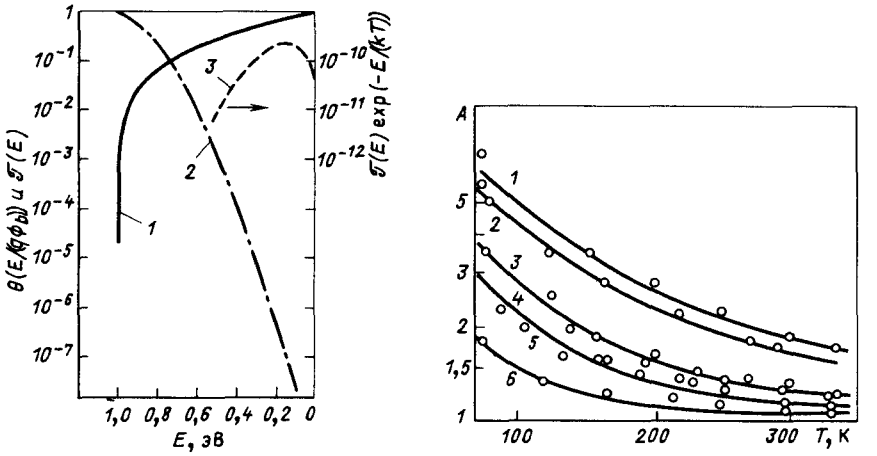



Рис. 2.27. Зависимости от энергии электронов $E\,\theta(E/(q\Phi_b))$ (*1*), $\mathcal{T}(E)$ (*2*), входящих в (2.56), а также величины $\mathcal{T}(E)\exp(-E/(kT))$ (*3*), пропорциональной плотности тока в переходе, выраженной в дифференциальной форме (если предположить, что $\Phi_b = 1{,}0$ эВ, $\epsilon_s/\epsilon_0 = 10$, $m_t^*/m_0 = 0{,}2$ и $N_D \approx 10^{19}$ см$^{-3}$, то $E_{00} = 0{,}04$ эВ)

Рис. 2.28. Зависимости диодного коэффициента $A$ от температуры $T$ для шести структур с гетеропереходом при концентрациях легирующих примесей, указанных в табл. 2.1 с учетом $F$, характеризующей распределение напряжения между двумя полупроводниками, образующими гетеропереход [Owen S. J. T., Tansley T. L.// J. Vac. Sci. Technol, 1976, vol. 13]

где $\delta_n < 0$, если край зоны проводимости лежит ниже уровня Ферми. При высокой температуре и большой толщине барьера плотность тока носителей заряда, определяемого термической энергией активации, $J_{0f}$ примерно равна $q\Phi_b/A_{T-F}$, где $\Phi_b$ – высота барьера и $A_{T-F}$ – диодный коэффициент, отвечающий термоэмиссионно-полевому механизму протекания тока. При низких температурах и тонких барьерах $J_{0f}$ почти не зависит от температуры.

Эта теория была применена [Tansley, Owen, 1976] для анализа гетеропереходов. При параболической форме потенциального барьера интеграл в (2.48) можно вычислить в квадратурах и, применяя метод ВКБ, получить следующее выражение для вероятности туннелирования [Tansley, 1968]:

$$\mathcal{T}(E) = \exp\{-(2/(q\hbar))(\epsilon_s m_t^*/N)^{1/2}(q\Phi_b)\,[\,[1-(E/(q\Phi_b))]^{1/2} -$$
$$-\,(E/(q\Phi_b))\ln[(q\Phi_b/E)^{1/2} + [(q\Phi_b/E)-1]^{1/2}]\,]\} =$$
$$= \exp[(-q\Phi_b/E_{00})\,\theta(E/(q\Phi_b))]\,. \qquad (2.56)$$

Здесь $N$ – эффективная концентрация доноров или акцепторов; $E$ – энергия электрона; $\Phi_b$ – общая высота барьера. Обобщенная функция $\theta(E/(q\Phi_b))$ при определенных параметрах барьера изображена на рис. 2.27 вместе $\mathcal{T}(E)$ и $\mathcal{T}(E)\exp(-E/(kT))$. Следует отметить, что максимальный ток соответствует энергии 0,15 эВ, несмотря на то, что

Таблица 2.1. *Концентрации легирующих примесей и распределение приложенного напряжения в гетеропереходах*

| Номер структуры | Первая составляющая гетероперехода | $N_D^*$, см$^{-3}$ | Вторая составляющая гетероперехода | $N_A^*$, см$^{-3}$ | $F^{**}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *1* | $n$-Ge | $1{,}2\cdot10^{19}$ | $p$-GaAs | – | – |
| *2* | $n$-$Ga_{0,95}In_{0,05}As$ | $2\cdot10^{18}$ | $p$-GaAs | $7\cdot10^{18}$ | 0,78 |
| *3* | $n$-Ge | $3{,}5\cdot10^{18}$ | $p$-GaAs | $2\cdot10^{19}$ | 0,85 |
| *4* | $n$-$Ga_{0,995}In_{0,005}As$ | $1{,}3\cdot10^{18}$ | $p$-GaAs | $4\cdot10^{18}$ | 0,76 |
| *5* | $n$-$GaAs_{0,8}P_{0,2}$ | $1\cdot10^{18}$ | $p$-GaAs | $2\cdot10^{18}$ | 0,67 |
| *6* | $n$-$Ga_{0,92}In_{0,08}As$ | $3\cdot10^{17}$ | $p$-GaAs | $4\cdot10^{18}$ | 0,93 |

* Значения, обеспечивающие наиболее точное соответствие теоретических и экспериментальных результатов (в большинстве случаев они почти совпадают со значениями концентраций, измеренными другими методами).

** $F$ – доля приложенного напряжения, приходящаяся на обедненный слой материала проводимости $n$-типа.

в этом случае вероятность туннелирования чрезвычайно мала (менее $10^{-7}$). С учетом (2.56) и (2.52) для плотности потока электронов посредством интегрирования численными методами произведения $\mathcal{T}(E)$ и $J(E)$ была найдена [Tansley, Owen, 1976] плотность полного тока в переходе[1]. Для нахождения эквивалентного диодного коэффициента асимметричного перехода выражение $A_{T-F} = E_0/kT$, входящее в (2.53), следует умножить на параметр, характеризующий распределение напряжения в асимметричном переходе. Так, для $n^+ - p$-гетероструктуры, в которой протекание тока ограничено процессом туннелирования электронов через обедненный слой $n$-типа, эквивалентный диодный коэффициент $A_{HJ}$ можно представить в виде [Tansley, Owen, 1976]

$$A_{HJ} = A_{T-F}(T, N_D)\left[\epsilon_{sn}N_D/(\epsilon_{sn}N_D + \epsilon_{sp}N_A)\right]. \qquad (2.57)$$

Как следует из рис. 2.28, расчетные и экспериментальные температурные зависимости $A_{HJ}$ для гетеропереходов, образованных $p$-GaAs в сочетании с $n$-Ge, $n$-$Ga_xIn_{1-x}As$ и $n$-$GaAs_yP_{1-y}$ (концентрации легирующих примесей в этих материалах приведены в табл. 2.1), с высокой точностью согласуются между собой.

Аналогичный подход был применен для описания процесса протекания тока в солнечных элементах с гетеропереходом $n$-ZnO – $p$-CdTe [Aranovich e. a., 1980]. Поскольку в даином случае использовали вырожденный $n$-ZnO, диффузионный потенциал приходится в основном на слой CdTe. Авторы следовали ранее высказанному предположению [Padovani,

[1] Процесс переноса носителей заряда через границу раздела гетероперехода был рассмотрен и более подробно [Wu, Yang, 1979] с учетом квантовомеханического отражения носителей с энергией, превосходящей высоту барьера, и различия их эффективных масс в полупроводниках, образующих гетеропереход.

1971] о том, что наличие внутри обедненного слоя большого количества глубоких акцепторных уровней может вызвать значительное сужение обедненного слоя, что делает возможным туннелирование носителей[1]. Наличие в этих диодах глубоких уровней энергетических состояний привело к появлению зависимости вольт-амперной характеристики от облученности элементов и продолжительности их экспозиции. Обнаружена отчетливо выраженная взаимосвязь между значением $J_0$ и плотностью состояний на поверхности раздела (зависящей от условий процесса изготовления), которая влияет на высоту барьера, а также зависимость параметра диода $E_0$ от эффективной концентрации акцепторов в обедненном слое $p$-CdTe.

### 2.5.7. Гетероструктуры

При создании гетероструктуры на свободной поверхности слоя, образующего гомогенный переход, формируют оптическое окно из широкозонного материала. Из-за этого высокая исходная скорость поверхностной рекомбинации ($S \approx 10^6 \div 10^7$ см/с) снижается на несколько порядков и достигает значений, свойственных скорости рекомбинации $S_i$ на поверхности раздела. Значение $S_i$ зависит от условий обработки поверхности раздела и степени соответствия параметров кристаллических решеток. Кроме того, различие энергий сродства к электрону приводит к тому, что может возникнуть обогащенный слой, создающий электрическое поле, которое еще в большей степени уменьшает $S_i$. Для нахождения вольт-амперной характеристики диода с гетероструктурой следует воспользоваться соотношениями для определения диффузионного тока [заменив в (2.15) $S$ ее эффективным аналогом $S_i$] и рекомбинационно-генерационного тока в обедненном слое (2.27) или (2.30).

В качестве примера можно привести наиболее известный тип гетероструктуры, реализованной в солнечных элементах на основе $Al_xGa_{1-x}As-GaAs$, которые, как правило, обладают следующими свойствами.

1. При $V_{oc}$, типичных для неконцентрированного солнечного излучения, преобладает рекомбинационно-генерационный механизм протекания тока, которому соответствуют $A \approx 2$ и $J_0 = 10^{-12} \div 10^{-10}$ А/см$^2$.

2. При $V_{oc}$, характерных для концентрированного светового потока, преобладает диффузионный механизм, которому соответствуют $A \approx 1$ и $J_0 = 10^{-19} \div 10^{-18}$ А/см$^2$.

3. $S_i \leqslant 10^4$ см/с.

4. Поглощение света в $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ сопровождается непрямыми оптическими переходами при ширине запрещенной зоны около 2,1 эВ.

Солнечные элементы с гетероструктурой на основе GaAs более подробно рассмотрены в гл. 5.

---

[1] Использованная в расчетах [Aranovich e. a., 1980] эффективная концентрация акцепторов была существенно выше концентрации (около $10^{17}$ см$^{-3}$), вычисленной по результатам измерений удельного сопротивления при температуре 300 К, и в большей степени совпадала со значениями концентрации, найденными исходя из емкости перехода и обратного напряжения пробоя.

## 2.6. БАРЬЕРЫ ШОТТКИ, СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК —ПОЛУПРОВОДНИК И ПОЛУПРОВОДНИК—ДИЭЛЕКТРИК—ПОЛУПРОВОДНИК

Приборы таких структур довольно просты и могут быть изготовлень из тонкопленочных поликристаллических материалов относительно дешевыми методами. Наименее сложной является конструкция с барьером Шоттки, в которой перенос носителей заряда обычно обусловлен термоэлектронной эмиссией. Расчетные и измеренные значения $V_{oc}$ таких приборов существенно ниже, чем у соответствующих с $p-n$-переходом. Это связано с большими значениями $J_0$, что в свою очередь вызвано малой высотой $\Phi_b$ потенциального барьера.

Высота барьера определяется физическими явлениями на границе раздела. У полупроводников с преимущественно ковалентной связью, таких, как GaAs, Si и CdTe, уровень Ферми занимает фиксированное положение на поверхности раздела, где вследствие контакта с металлом образуются энергетические уровни дефектов и $\Phi_b$ слабо зависит от работы выхода металла $\Phi_m$. К таким материалам относятся все полупроводники, которые имеют оптимальную для поглощающего слоя солнечных элементов ширину запрещенной зоны ($E_g < 1{,}7$ эВ). Что касается полупроводников с ионной связью, таких, как CdS, ZnO и $SnO_2$, которые обычно используются в качестве оптического окна, то $\Phi_b$ в большей степени зависит от $\Phi_m$.

Установлено, что создание между металлом и полупроводником диэлектрического слоя толщиной 1–3 нм обеспечивает положительный эффект, который состоит в основном в повышении напряжения холостого хода $V_{oc}$ прибора. Значения плотности тока короткого замыкания $J_{sc}$ и коэффициента заполнения *ff* вольт-амперной характеристики уменьшаются при этом незначительно. При толщине диэлектрического слоя более 3 нм происходит резкое снижение $J_{sc}$ и *ff*. При правильно выбранной толщине оксидного слоя отмечалось повышение $V_{oc}$ вплоть до 50%. Исследование подобных структур металл—диэлектрик—полупроводник имеет особо важное значение, поскольку большинство структур с барьером Шоттки, вероятно, содержит очень тонкий диэлектрический слой, формирующийся в процессе их изготовления.

Одним из видов приборов с МДП-структурой являются приборы с индуцированным переходом. Слой, в котором сосредоточен заряд (в структуре с гомогенным переходом — это обедненный слой), находится внутри (или у поверхности) толстого диэлектрического слоя, расположенного на поверхности полупроводника. Если диэлектрический слой обладает соответствующими свойствами, то содержащегося в нем заряда достаточно для того, чтобы индуцировать в полупроводнике инверсионный слой, который может служить как для разделения фотогенерированных носителей заряда, так и для собирания носителей при их перемещении вдоль поверхности между полосами контактной сетки.

С целью усовершенствования гетероперехода можно дополнительно создавать диэлектрический слой, что приводит к формированию НДП-структуры. Полагают, что при определенной конфигурации приборов с НДП-структурой возможно получение высоких значений $V_{oc}$.

однако специальных экспериментальных исследований таких переходов не проводилось[1].

Данный раздел мы завершим рассмотрением важного для всех типов солнечных элементов вопроса об условиях, при которых вместо барьера Шоттки образуется внешне родственная ему структура – омический контакт.

### 2.6.1. Исходная модель барьера Шоттки

Первые работы по изучению диодов с барьером Шоттки относятся к началу 30-х годов. Изучению механизмов протекания тока, определяющих особенности вольт-амперных характеристик, посвящены многочисленные теоретические исследования [Wagner, 1931; Schottky, Snenke, 1939; Sze, 1969], впоследствии рассмотренные в обзорах Rhoderick, 1974; Padovani, 1971. В режиме прямого смещения протекание тока (например, в полупроводнике $n$-типа проводимости) обусловлено следующими процессами: 1) термоэмиссией электронов, переходящих из полупроводника в металл над потенциальным барьером; 2) рекомбинацией носителей в обедненном слое; 3) квантовомеханическим туннелированием через барьер; 4) инжекцией и диффузией дырок (неосновных носителей).

Все эти процессы могут происходить одновременно. Подробное рассмотрение механизмов переноса носителей заряда в барьерах Шоттки вполне оправданно, поскольку именно они ограничивают протекание тока в гетеропереходах при очень большой скорости рекомбинации на границе раздела (см. 2.5.3, 2.5.5).

Основным и преобладающим механизмом переноса носителей заряда в структурах с барьером Шоттки является термоэлектронная эмиссия. Теория этого процесса разработана Бете [Bethe, 1942]. Предполагалось, что высота барьера $\Phi_b \gg kT$, а также что рассеянием электронов внутри обедненного слоя и влиянием сил изображения можно пренебречь. Для определения нормальной (по отношению к барьеру) составляющей $v_x$ скорости электрона использовалось распределение Максвелла. В результате интегрирования произведения $nv_x$ по всем значениям $v_x$, удовлетворяющим условию

$$m^* v_x^2/2 \geqslant q(V_d - V), \tag{2.58}$$

где $V_d$ – диффузионный потенциал[2] (физический смысл его поясняет рис. 2.29), было получено следующее выражение для концентрации носи-

---

[1] В последние годы подобные структуры углублению исследуются и экспериметально. Обзор работ на эту тему сделан, в частности, в книге К. Чопра и С. Дас, приведенной в дополнительном списке литературы. – *Прим. ред.*

[2] Диффузионный потенциал $V_d$ в приборах с барьером Шоттки и МДП-структурой принято называть встроенным потенциалом и обозначать символом $V_{bi}$. Для обозначения диодного коэффициента в приборах такого типа вместо буквы $A$ употребляется $n$. Здесь обычно отступают от общепринятых символов.

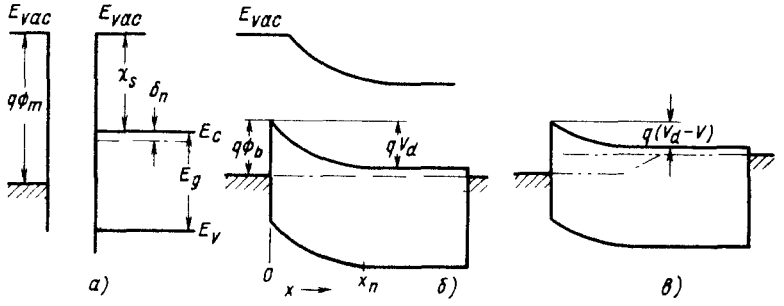



Рис. 2.29. Энергетические зонные диаграммы металла и полупроводника до приведения их в контакт (*а*), а также после образования барьера Шоттки при отсутствии напряжения смещения (*б*) и при прямом напряжении, равном $V$ (*в*). В пределе Шоттки $\Phi_b = \Phi_m - \chi_s/q = V_d + \delta_n/q$

телей $n$ на вершине барьера:

$$n = N_c \exp\{-[E_c(x=0) - E_F]/(kT)\} =$$
$$= 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2} \exp(-\delta_n/(kT)) \exp[-q(V_d - V)/(kT)]. \qquad (2.59)$$

Последующее интегрирование при $v_y \geqslant 0$ и $v_z \geqslant 0$ позволяет вывести уравнение вольт-амперной характеристики

$$J = A^* T^2 \exp(-q\Phi_b/(kT)) [\exp(qV/(kT)) - 1] =$$
$$= J_0 [\exp(qV/(kT)) - 1], \qquad (2.60)$$

где

$$q\Phi_b = qV_d + \delta_n;$$
$$A^* T^2 = 4\pi q m^* k^2 T^2/h^3 = qN_c (kT/(2\pi m^*))^{1/2}. \qquad (2.61)$$

Заметим, что $J_0$ можно представить в виде $qnv_{th}/4$, где $n = N_c \exp(-q\Phi_b/(kT))$, а средняя тепловая скорость электронов $v_{th} = (8kT/(\pi m^*))^{1/2}$. При термоэмиссии электронов в вакуум $m^* \to m$ и $A^* \to A_R = 120\, A/(\text{см}^2 \cdot \text{К}^2)$ ($A_R$ – постоянная Ричардсона). Отношения $A^*/A_R$ определены [Crowell, Sze, 1966 a] для различных полупроводников с характерными для них компонентами тензора эффективной массы.

Интересно отметить, что при напряжении смещения, приложенном в прямом направлении, диффузионный ток в $p-n$-переходе уменьшается примерно до уровня термоэмиссионного тока в барьере Шоттки, если в выражении для плотности диффузионной составляющей тока насыщения $J_{0,d}$ время жизни электронов заменить средней продолжительностью промежутка времени между моментами испускания фотона:

$$J_{0,d} = q n_{p0} (D_n/\tau_n)^{1/2} = q n_{p0} (kT\mu_n/(q\tau_n))^{1/2} =$$
$$= q n_{p0} [kT(\tau_r q/m^*) q\tau_n]^{1/2} = q n_{p0} (kT/m^*)^{1/2}.$$

Если теперь концентрацию носителей $n_{p0}$ на границе обедненного слоя в $p-n$-переходе идентифицировать с $N_c \exp(-q\Phi_b/(kT))$ у вершины

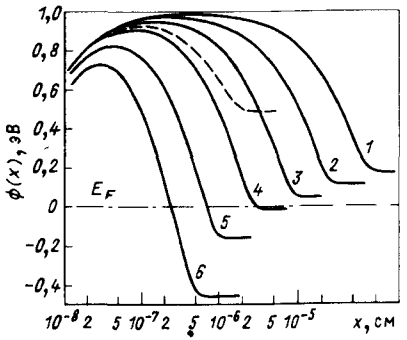



Рис. 2.30. Профили потенциального барьера $\Phi(x)$, характеризующие его снижение под влиянием сил изображения при $\Phi_b$ = = 1,0 эВ, $m^* = 0{,}11 m_0$, $\epsilon_{shf}/\epsilon_0 = 10$ и концентрации легирующей примеси $N_D$ = = $10^{15}$ (*1*), $10^{16}$ (*2*), $10^{17}$ (*3*), $10^{18}$ (*4*), $10^{19}$ (*5*) и $5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ (*6*). Штриховая кривая соответствует $N_D = 10^{18}$ см$^{-3}$ и прямому напряжению смещения 0,5 В

барьера Шоттки, то мы придем к выражению для плотности термоэмиссионной составляющей тока насыщения $J_{0,t}$

$$q n_{p0} (kT/m^*)^{1/2} = q (kT/m^*)^{1/2} N_c \exp(-q\Phi_b/(kT)) \approx J_{0,t}.$$

Следует отметить, что время жизни носителей заряда в металле равно не нулю, а $l/v_{th}$, где $l$ – средняя длина их свободного пробега.

Высота очень тонких потенциальных барьеров (при больших $N_D$) может существенно уменьшаться (особенно при обратном напряжении смещения) под действием электрического поля (эффект Шоттки или эффект поля). Силы изображения, возникающие из-за притяжения металлом электронов, находящихся в прилегающем к нему полупроводнике, создают потенциал

$$\Phi_{FE}(x) = -q/(16\pi\epsilon_{shf}x), \qquad (2.62)$$

где $\epsilon_{shf}$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость [Crowell, Sze, 1966 b]. В результате наложения поля, действующего в обедненной области, и поля сил изображения распределение полного потенциала (при параболической форме потенциального барьера исходной высоты $\Phi_b$) принимает вид

$$\Phi(x) = \Phi_b - (qN_D/(2\epsilon_s))(2xW_d - x^2) - q/(16\pi\epsilon_{shf}x). \qquad (2\,63)$$

Кривые этого распределения при различных значениях $N_D$ изображены на рис. 2.30. При небольших значениях $N_D$ уменьшение высоты барьера $\Delta\Phi$ определяется как

$$\Delta\Phi \approx (q\mathcal{E}_{max}/(4\pi\epsilon_{shf}))^{1/2} \approx (q/(4\pi\epsilon_{shf}))^{1/2} [2qN_D(V_d - V)/\epsilon_s]^{1/4}. \qquad (2.64)$$

Эффективное значение диодного коэффициента с учетом снижения барьера $A' = [1 - (\Delta\Phi/(4\Phi_b))]^{-1}$. Под влиянием поверхностных состояний высота потенциального барьера может на столько же уменьшаться (данный эффект усиливается при возрастании $N_D$) [Parker e. a., 1968].

В рассмотренной теории термозлектронной эмиссии предполагается, что квазиуровень Ферми для электронов не меняется во всем обедненном слое. Однако это условие не выполняется строго, если средняя длина свободного пробега электронов меньше толщины обедненного слоя.

В данном случае протекание тока ограничено скоростью диффузии носителей заряда, так как их перемещение в металл можно представить как переход в некую среду с чрезвычайно малым эффективным временем жизни неосновных носителей[1] [Schottky, 1938]. Следовательно, квазиуровень Ферми вблизи границы раздела несколько понижается (ср. 2.2.3). Рассматривая эти явления, Шоттки[2] исходил из уравнения для плотности тока

$$J_n = q[n(x)\,\mu\,\mathcal{E} + D_n\,dn/dx] =$$

$$= qD_n[-qn(x)(dV/dx)/(kT) + dn/dx], \qquad (2.65)$$

интегрирование которого по толщине обедненного слоя с использованием граничных условий

$$n(0) = N_c \exp(-q\Phi_b/(kT)) = N_c \exp\{-[E_c(0) - E_F]/(kT)\};$$

$$n(x_n) = N_c \exp(-\delta_n/(kT))$$

позволило установить взаимосвязь между $J_n$ и распределением потенциала в обедненном слое. При параболической форме потенциального барьера вольт-амперная характеристика может быть приближенно представлена соотношением

$$J_n \approx q\mu_n [2q(V_d - V)N_D/\epsilon_s]^{1/2} N_c \exp(-q\Phi_b/(kT))[\exp(qV/(kT)) - 1]. \qquad (2.66)$$

Сомножитель $[2q(V_d - V)N_D/\epsilon_s]^{1/2}$ представляет собой максимальную напряженность $\mathcal{E}_{max}$ электрического поля в барьере параболической формы. В уравнении (2.65) $J_n$ является разностью двух больших величин, поэтому

$$\mathcal{E}_{max} = -dV/dx \approx -[kT/(qn(x))](dn/dx), \qquad (2.67)$$

а произведение $\mu_n \mathcal{E}_{max}$ приближенно равно скорости диффузии носителей заряда вблизи границы раздела. Поскольку $\mathcal{E}_{max} \sim N_D^{1/2}$, влияние диффузии наиболее существенно главным образом при низких значениях $N_D$, когда эффект поля незначителен.

В соответствии с термоэмиссионной теорией ток насыщения в уравнении вольт-амперной характеристики (2.60) определяется лишь $\Phi_b$ и не зависит от свойств обедненного слоя, тогда как согласно диффузионной теории в (2.66) входят такие параметры обедненного слоя, как $\mu_n$, $V(x)$ и $N_D$. Кроме того, в рамках диффузионной теории существует слабая зависимость $J_0$ от $V$ и еще менее ярко выраженная зависимость $J_0$ от температуры.

---

[1] Это время жизни представляет собой по существу время релаксации горячих электронов в металле, примерно равное $10^{-13}$ с.

[2] Интегрируя (2.65), Шоттки использовал в качестве интегрирующего множителя выражение $\exp[-qV(x)/(kT)]$. Более подробно вопросы термоэмиссионной и диффузионной теорий рассмотрены Хенишем [Henisch, 1957].

Теория термоэлектронной эмиссии Бете и диффузионная теория Шоттки обобщены [Crowell, Sze, 1966 a,b] с учетом электрон-фононного взаимодействия, квантовомеханического туннелирования носителей через барьер и уменьшения высоты барьера под влиянием сил изображения (эффекта Шоттки). Полученное авторами уравнение можно представить в упрощенном виде

$$J = \frac{qN_c}{v_R^{-1} + v_d^{-1}} \exp(-q\Phi'_b/(kT))\,[\exp(qV/(kT)) - 1]. \qquad (2.68)$$

Здесь $v_R$ – эффективная скорость рекомбинации на границе раздела; $v_d$ – эффективная скорость диффузии, а $\Phi'_b = \Phi_b - \Delta\Phi$ характеризует эффект поля. Если подвижность носителей не зависит от напряженности электрического поля, то $v_d \approx \mu\, \mathcal{E}_{max}$. При повышенных значениях $N_D$ $\mathcal{E}_{max}$ велико, $v_R < v_d$, где $v_R \approx \bar{v}_{th}/4 = (kT/(2m^*))^{1/2}$ и преобладает процесс термоэлектронной эмиссии. При малых $N_D$ и, следовательно, низких $\mathcal{E}_{max}$ выполняется соотношение $v_d < v_R$ и справедлива диффузионная теория Шоттки. Полученные результаты [Crowell, Sze, 1966 a,b] свидетельствуют о том, что, за исключением случая очень тонких барьеров, через которые протекают значительные туннельные токи, обычно преобладает термоэмиссионный процесс, который довольно точно описан (2.60) при подборе соответствующих значений $A^*$ и $\Phi_b$.

Диод Шоттки по существу представляет собой прибор, в котором происходит движение основных носителей заряда, и поэтому $J_0$ в первом приближении не зависит от концентрации $N_D$, если она принимает достаточно большие значения. Однако при высоких $\Phi_b$ или в полупроводниках с малыми $N_D$, а также при умеренно высоких прямых напряжениях смещения может возникнуть дополнительная составляющая общего тока, обусловленная инжекцией неосновных носителей в валентную зону [Scharfetter, 1965]. Эта составляющая учитывается таким же образом, как и в гомогенных переходах [см. (2.12)]. Влияние диффузии, характеризуемое (2.66), также усиливается при малых $N_D$, что приводит к понижению $J_0$. При высоких значениях $N_D$ (не менее $10^{18}$–$10^{19}$ см$^{-3}$) барьер Шоттки существенно снижается и становится настолько тонким, что его преодолевает посредством туннелирования большое количество носителей заряда.

Термически активированное туннелирование вызывает зависящее от температуры уменьшение эффективной высоты потенциального барьера и сложный характер изменения диодного коэффициента. Значения энергии (рассчитанные по отношению к высоте энергетического барьера), которым отвечает максимальный ток в такой структуре с барьером Шоттки, показаны на рис. 2.26. Процесс туннелирования носителей через состояния в обедненном слое рассмотрен [Sarrabayrouse e. a., 1977; Parker, 1969 a,b].

Авторами работ рассчитана вероятность туннелирования носителей заряда (электронов проводимости) из зоны делокализованных на уровни локализованных состояний (ловушечных центров) в обедненном слое, а также обратного процесса с использованием δ-функции Дирака для описания волновых функций. Сопоставление полученных данных с ре-

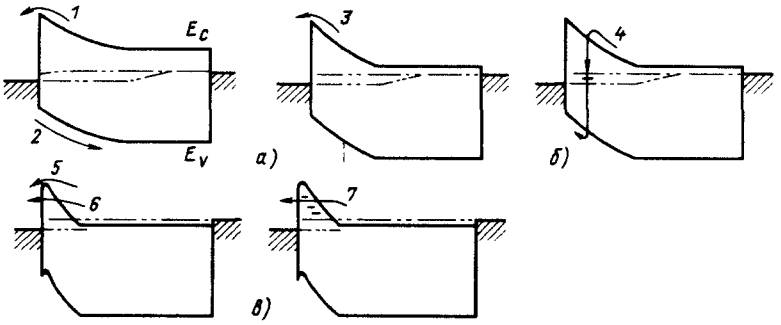



Рис. 2.31. Различные механизмы протекания тока в диодах с барьером Шоттки при низких значениях $N_D$, но высоких $\Phi_b$ и $V$ (*а*), при промежуточных (*б*) и высоких (*в*) значениях $N_D$:

*1* – инжекция основных носителей заряда вследствие термоэмиссии, регулируемая диффузионным механизмом; *2* – инжекция неосновных носителей заряда; *3* – термоэлектронная эмиссия; *4* – рекомбинационно-генерационный процесс в обедненном слое; *5* – термоэлектронная эмиссия в сочетании с эффектом поля, вызывающим снижение барьера; *6* – термически активированное туннелирование; *7* – термически активированное туннелирование при участии ловушек; возможна одновременная реализация нескольких механизмов

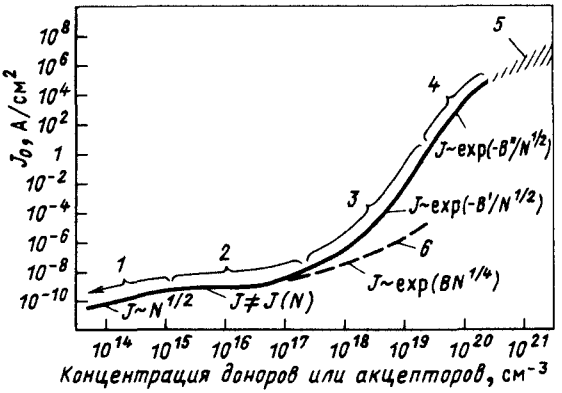



Рис. 2.32. Качественная зависимость плотности тока насыщения $J_0$ (найденной по положению точки пересечения графика $\lg J(V)$ с осью $V = 0$) в диоде с барьером Шоттки от концентрации $N$ легирующей примеси:

*1* – термоэлектронная эмиссия (теория Шоттки); *2* – термоэлектронная эмиссия (теория Бете); *3* – термически активированное туннелирование (термоэлектронно-полевая эмиссия); *4* – туннелирование (полевая эмиссия); *5* – омическая характеристика; *6* – уменьшение высоты барьера (эффект поля) при отсутствии туннелирования носителей. $B$, $B'$ и $B''$ постоянны при $T = 300$ К. Границы выделенных областей и значения $J_0$ зависят от ряда параметров полупроводника. Полагают, что высота барьера равна 1 эВ

зультатами Падовани для термически активированного туннелирования при обратном напряжении смещения показывает, что при наличии некоторого количества ловушек туннельный ток может значительно увеличиться.

Различные механизмы переноса носителей заряда в диодах с барьером Шоттки показаны на рис. 2.31. Области действия различных механизмов, определяющих кинетические явления в этих диодах в зависимости от концентрации легирующей примеси, иллюстрирует рис. 2.32.

Значительные краевые токи могут повлиять на процесс переноса носителей заряда, разделяемых барьером Шоттки. Краевые эффекты проявляются наиболее существенно при обратном смещении и в приборах малой мощности, поэтому при изучении кинетических явлений обычно создают структуры с охранным кольцом [Padovani, 1968]. К другим механизмам переноса носителей заряда, приводящим к отклонению характеристик диодов от идеальных, относится рекомбинация в обедненном слое [Low, 1955]. В приборах с барьером Шоттки данные эффекты таким же образом воздействуют на $J_0$ и диодный коэффициент $A$, как и в гетеропереходах.

### 2.6.2. Высота барьера

Наиболее важным результатом, полученным при анализе процесса протекания тока в структурах с барьером Шоттки, является выявление зависимости $J_0$ от высоты барьера $\Phi_b$. Высота барьера определяет значения напряжения холостого хода в солнечных элементах. Если свойства поверхности раздела не влияют на $\Phi_b$, то ее значение находится непосредственно с помощью соотношения

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi_s/q, \tag{2.69}$$

где $\Phi_m$ – разность потенциалов, соответствующая работе выхода металла; $\chi_s$ – энергия сродства к электрону в полупроводнике (рис. 2.29). Однако экспериментально определяемые значения высоты барьера ниже получаемых согласно (2.69). На практике $\Phi_b$ почти не зависит от вида металла, используемого в сочетаниях с полупроводниками, имеющими ковалентную связь, такими, как Si, Ge и большинство соединений III–V групп периодической системы элементов.

При возрастании доли ионной связи в полупроводниках зависимость $\Phi_b$ от $\Phi_m$ проявляется более ярко и оказывается даже не линейной, как это следует из (2.69). Отсутствие зависимости экспериментально определяемых значений $\Phi_b$ от вида металла отражает постоянство уровня Ферми при нанесении металлических слоев в обычных условиях, что характерно для фиксированного положения $E_F$ при наличии состояний на границе раздела[1].

Отсутствие точного совпадения измеренных значений высоты барьера в структурах на основе металла и полупроводника с ковалентной связью

[1] Опубликовано большое количество данных о значениях $\Phi_b$ [Mead, 1966; Milnes, 1980; Kurtin e. a., 1969].

и значений, рассчитанных с помощью (2.69), было обнаружено уже достаточно давно при изучении структур металл—полупроводник [1].

Высказывалось предположение [Bardeen, 1947] о том, что фиксированное положение уровня Ферми обусловлено собственными состояниями на поверхности полупроводника, а приведение ее впоследствии в контакт с металлом обеспечивает эффекты лишь второго порядка. По мнению Хейне [Heine, 1965], характерные для полупроводников локализованные состояния, строго говоря, не могут существовать на границе раздела металл—полупроводник, однако возможно появление виртуальных резонансных (металлоподобных) поверхностных состояний, наличием которых и объясняются наблюдаемые эффекты. Изучению свойств границы раздела посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, и значительная их часть (возможно, за исключением исследований, проводившихся в последние годы) связана с изучением собственных поверхностных состояний. Результаты этих работ представлены в кратком, но полном обзоре Линдау [Lindau e. a., 1978].

Высоту барьера можно измерить несколькими методами:

1) по значению пороговой энергии фотонов при возбуждении тока, обусловленного внутренней фотоэмиссией и направленного из металла в полупроводник;

2) по результатам измерений зависимости $J$ от $T^{-1}$, полагая, что реализуется либо термоэмиссионный, либо диффузионный механизм ограничения тока (2.60) или (2.66);

3) по результатам измерений емкостных характеристик перехода, экстраполируя зависимость $C^{-2}$ от $V$ к точке $C^{-2} \to 0$;

4) с помощью фотоэмиссионной спектроскопии (с использованием излучения дальнего ультрафиолетового диапазона), измеряя изгиб зон по отношению к глубоким уровням вблизи валентной зоны.

Эффекты, определяющие высоту барьера $\Phi_b$, на макроскопическом уровне могут быть представлены как результат влияния суммарного заряда на границе раздела или диполей на "истинные" значения работы выхода металла и полупроводника. Это традиционный подход к решению данной проблемы, применяемый специалистами в области полупроводниковых приборов. С помощью простой модели, в которой предполагалось, что состояния, существующие в области границы раздела, распределены равномерно по поверхности полупроводника, изолированной от металла очень тонким слоем диэлектрика, получено [Crowell, Sze, 1966a] следующее выражение для высоты барьера:

$$\Phi_b = C_2 (\Phi_m - \chi_{sc}) + (1 - C_2)[(E_g/q) - \Phi_0^*] + C_0. \qquad (2.70)$$

Здесь $C_2 = \epsilon_i/(\epsilon_i + q^2 \delta N_{ss})$; $\epsilon_i$ и $\delta$ — соответственно диэлектрическая проницаемость и толщина промежуточного слоя; $N_{ss}$ — плотность состояний на границе раздела, $см^{-2} \cdot эВ^{-1}$; $\Phi_0^*$ — положение уровня Ферми по отношению к краю валентной зоны при отсутствии металла; $C_0$ обычно можно пренебречь. Если, например, в структуре металл—полупровод-

[1] Подробное введение в физику поверхности полупроводников можно найти в книге Many e. a., 1971.

ник $n$-типа $N_{ss} \to \infty$, то $C_2 \to 0$ и

$$\Phi_b = (E_g/q) - \Phi_0^*. \tag{2.71}$$

В данном случае уровень Ферми фиксирован поверхностными состояниями и высота барьера не зависит от вида металла, а полностью определяется свойствами границы раздела. Этот случай известен под названием предела Бардина. Если $N_{ss} \to 0$, то $C_2 \to 1$ и

$$\Phi_b \approx \Phi_m - \chi_s/q \tag{2.72}$$

в соответствии с (2.70). Данный случай известен как предел Шоттки[1].

Обычно для обработки экспериментальных данных (при рассмотрении определенного полупроводника) используют соотношение

$$\Phi_b = a\Phi_m + b. \tag{2.73}$$

С помощью экспериментально найденных значений постоянных $a$ и $b$ можно затем вычислить $N_{ss}$ и $\Phi_0^*$. Подобные данные для различных полупроводников с ковалентной связью, представленные на рис. 2.33, свидетельствуют о том, что фиксированное положение уровня Ферми отвечает энергии $q\Phi_0^* \sim (2/3)E_g$ (по отношению к краю зоны проводимости) — это известное правило двух третей[2].

Зависимость реальной высоты барьера от значений работы выхода металла и полупроводника также представляют в линейной форме

$$\Phi_b = S'(\Phi_m - \chi_s/q) + b', \tag{2.74}$$

где $S'$ характеризует состояние поверхности. Случай $S' = 1$ соответствует пределу Шоттки, тогда как $S' = 0$ отвечает полной стабилизации уровня Ферми и отсутствию зависимости $E_F$ от работы выхода металла. Поскольку $\Phi_m$ связана линейной зависимостью с электроотрицательностью $X_m$*, последнее уравнение после преобразования можно представить в виде

$$\Phi_b = S(X_m - \chi_s/q) + b. \tag{2.75}$$

Удобство его применения заключается в том, что входящая в него электроотрицательность является более стабильным по сравнению с работой выхода металла параметром, экспериментальное значение которого существенно зависит от состояния поверхности.

В известной работе Куртина [Kurtin e. a., 1969], представлены обширные справочные данные по экспериментальным значениям $\Phi_b$. Установлено, что параметр $S$, характеризующий состояние поверхности и определяемый посредством представления экспериментальных данных в виде зависимости (2.75), как это показано на рис. 2.34, изменяется от $S \approx 0$

---

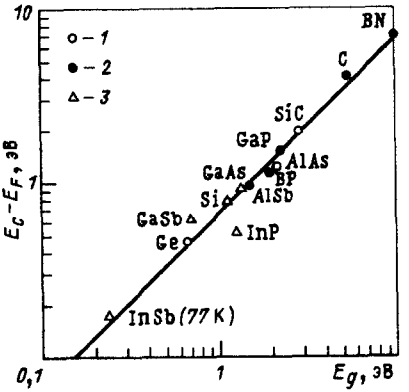
[1] Указанные предельные случаи обоснованы Cohen, 1979.

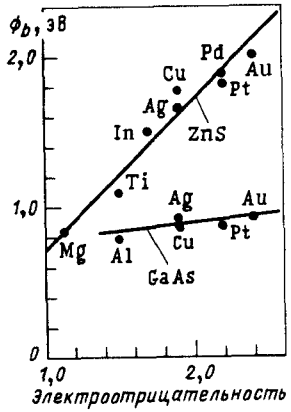
[2] InP – исключение из этого правила: уровень Ферми $E_F$ в InP зафиксирован на 0,2–0,4 эВ ниже края зоны проводимости.

* Для $\Phi_m$ было получено соотношение $\Phi_m = 2{,}3X_m + 0{,}34$ [Louie e. a., 19771.

Рис. 2.33. Положение уровня Ферми $E_F$ (по отношению к краю зоны проводимости $E_c$ на границе раздела Au и полупроводников с различными типами поверхностных состояний в зависимости от ширины запрещеиной зоны:

*1* – *n*-тип; *2* – *p*-тип; *3* – оба типа проводимости; уравнение прямой имеет вид $(E_c - E_F) = (2/3)E_g$ (в данном случае $E_F = \Phi_b$) [Mead, 1966]



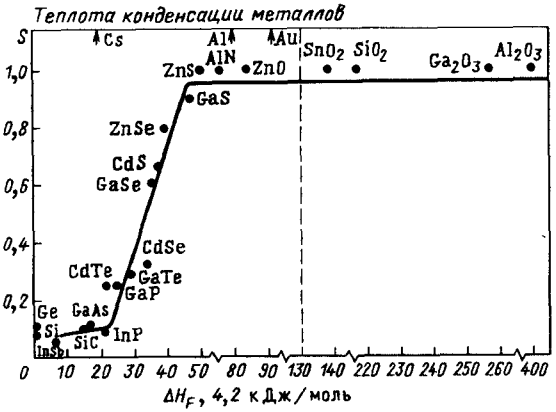




Рис. 2.34. Зависимость высоты барьера $\Phi_b$ от электроотрицательности различных металлов, нанесенных на поверхность ZnS и GaAs [Mead, 1966]

Рис. 2.35. Зависимость параметра $S$, характеризующего состояние поверхности, от теплоты образования $\Delta H_F$ хнмических соединений и теплоты, выделяющейся при кондеисации металлов [Kurtin e. a., 1969]. Отметим, что зависимость $S$ от $E_g$ имеет аналогичную форму (если исключить из рассмотрения SiC с $E_g = 2{,}9$ эВ [Lindau e. a., 1978]

(возможно для полупроводников с ковалентной связью при фиксированном уровне Ферми) до $S \approx 1$, характерного для сильно полярных полупроводников с тетраэдрической координацией атомов и для ионных соединений.

На графике зависимости $S$ от разности $\Delta X = X_A - X_B$ значений электроотрицательности полупроводников[1] обнаружено резкое изменение характера этой зависимости при $\Delta X \approx 0{,}8$. На рис. 2.35 параметр $S$ изображен в виде функции теплоты образования $\Delta H_F$ полупроводниковых

[1] Теплота образования полупроводникового соединения пропорциональна $\Delta X$.

соединений. Этот параметр (связанный с $\Delta X$) более удобен при рассмотрении вопросов, касающихся химических свойств границы раздела.

Заслуживают внимания и две другие особенности $\Phi_b$. Во-первых, при измерении параметров материалов, содержащих носители заряда обоих типов, с целью определения как $\Phi_{bn}$, так и $\Phi_{bp}$ установлено, что $\Phi_{bn} + \Phi_{bp} \approx E_g/q$ для разнообразных сочетаний полупроводников и металлов (если только один из контактов не является омическим, когда невозможно измерить эквивалентное значение $\Phi_b$). Этот результат согласуется как с (2.71), так и с (2.72). Таким образом, можно приближенно считать, что высота барьера не зависит от уровня легирования.

Во-вторых, показано, что при формировании барьеров на основе Au и различных полупроводниковых соединений III – V и II – VI групп периодической системы максимальная энергия края валентной зоны на границе раздела зависит лишь от анионной составляющей соединения [McCaldin e. a., 1976]. Выбор Au обусловлен его низкой химической активностью. Так, разность значений высоты барьера $\Phi_{bn}$ в структурах Au – $n$-CdS и Au – $n$-ZnS равна разности ширины запрещенной зоны CdS и ZnS. Величина же изгиба зон в каждом случае такова, что независимо от природы катионной составляющей энергия края валентной зоны данного полупроводникового соединения на контакте с Au приблизительно одинакова. Эти результаты справедливы для ряда соединений Ga, In, Cd и Zn с Sb, As, P, Te, Se и S.

### 2.6.3. Происхождение состояний на поверхности и границе раздела

В предыдущем параграфе мы рассмотрели несколько эмпирических закономерностей, определяющих свойства барьера Шоттки:

1) правило двух третей для барьеров на основе полупроводников с ковалентной химической связью;

2) изображенную на рис. 2.35 зависимость параметра, характеризующего состояние поверхности, от степени ионности химической связи в полупроводнике;

3) закономерность, связанную с влиянием природы анионной составляющей на свойства контакта на основе золота, обладающего низкой химической активностью;

4) правило суммирования: $\Phi_{bn} + \Phi_{bp} \approx E_g/q$.

Важно отметить, что все это следует рассматривать как упрощенное описание сложных процессов. В действительности можно поставить под сомнение даже линейный характер зависимостей (2.74) и (2.75) для $\Phi_b$ [Schluter, 1978]. Если же принять во внимание химическую активность металла по отношению к полупроводнику (причем различную для разных кристаллографических направлений), наличие инородных веществ (таких, как кислород) и возможность самокомпенсации дефектов на границе раздела, то описание поверхностных явлений чрезвычайно усложняется.

Подробное рассмотрение свойств границы раздела на микроскопическом уровне представляет собой лишь одну сторону проблемы. Выбирая

различные исходные посылки, можно установить взаимосвязь между макроскопическими свойствами границы раздела и плотностью поверхностных состояний или дипольными слоями, а также их зарядом и рекомбинационными эффектами. При очень упрощенном подходе поверхностные состояния и диполи можно считать легирующими добавками по отношению к границе раздела подобно тому, как рассматриваются массивные кристаллы. Далее возникает вопрос: какова природа этих легирующих примесей?

Эксперименты (например, Линдау [Lindau e. a., 1978]), выполнявшиеся в течение последних нескольких лет, показали, что на сверхчистых[1] свободных поверхностях с высокой степенью совершенства структуры собственные состояния отсутствуют, что не соответствует рассматривавшимся ранее теоретическим представлениям. Этот вывод справедлив для поверхностей большого количества исследованных соединений.

Данные эксперименты свидетельствуют о том, что фиксированное положение $E_F$ обусловлено явлениями, связанными с наличием на поверхности металла. Эти явления носят, несомненно, микроскопический характер, при этом свойства поверхности раздела металл–полупроводник меняются под влиянием незначительного количества металла, который образует слой тоньше моноатомного. Легко понять, в чем заключается сложность проблемы – идеальную поверхность получить невозможно.

Наблюдаемые поверхностные состояния считаются собственными при высоком качестве обработки поверхности, когда можно полагать, что все причины образования несобственных состояний устранены. Отмечается [Spicer e. a., 1976], что прежнее представление о фиксации уровня Ферми на поверхности (100) GaAs вблизи середины запрещенной зоны под влиянием собственных состояний не всегда справедливо. Это явление может быть вызвано, скорее всего, внешними факторами, а не собственными свойствами поверхности.

Данный результат важен вдвойне. Во-первых, он позволяет выявить основные свойства поверхности раздела полупроводника. Во-вторых, показывает, что, если поверхность не обладает свойствами, близкими к идеальным, фиксация уровня Ферми – неизбежное явление, обусловленное случайными процессами.

Выполнены исследования [Lindau e. a., 1978] чистых поверхностей скола (110) полупроводниковых соединений III–V групп периодической системы GaAs, GaSb и InP, полученных в сверхвысоком вакууме ($p \sim$ $\sim 10^{-8}$ Па), на которые посредством испарения наносили слои Au, Al и In. С использованием источников интенсивного синхротронного излучения проведены фотоэмиссионные измерения. На рис. 2.36,*а* представлены их результаты на поверхности (110) GaSb в зависимости от толщины покрытия из Au.

При его толщине менее 0,1 моноатомного слоя уровень Ферми может занимать любое положение в пределах запрещенной зоны, при толщине

[1] Такие поверхности получают посредством создания на монокристалле скола (с соблюдением ряда предосторожностей) в условиях сверхвысокого вакуума (при давлении около $10^{-8}$ Па).

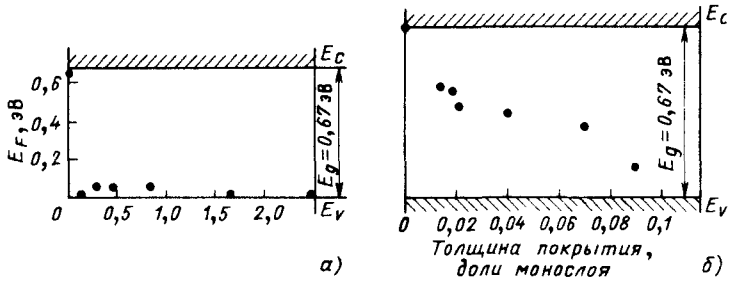
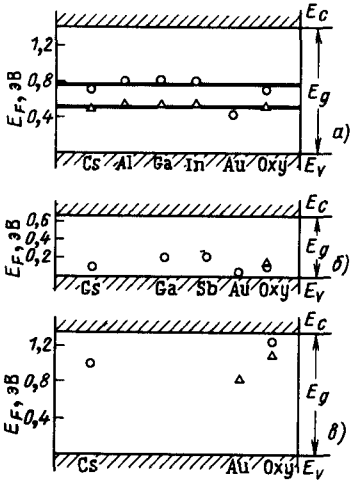



Рис. 2.36. Положение уровня Ферми $E_F$ на поверхности (110) $n$-GaSb, содержащей металлическое покрытие из Au (*а*) и Cs (*б*) [Lindau e. a., 1978]

покрытия от 0,1 до 1 монослоя изменения энергии уровня невелики, а при ее дальнейшем увеличении положение уровня Ферми полностью стабилизируется. Итак, стабилизация уровня Ферми на поверхности происходит задолго до того, как в процессе осаждения образуется достаточно толстый металлический слой. Аналогичные результаты получены для покрытий из Cs на GaSb (рис. 2.36, *б*) и из Au на поверхностях (110) GaAs и InP. При изучении фотоэмиссионного спектра последней из перечисленных структур было установлено, что на поверхности имеются отдельные атомы Au, а не более крупные образования в виде кластеров. Еще одно важное обстоятельство связано с явным отсутствием зависимости положения уровня Ферми от вида металлического покрытия.

На рис. 2.37 представлена диаграмма, характеризующая положение уровня Ферми на поверхностях трех полупроводниковых соединений III–V групп, содержащих адсорбированные атомы различных веществ. Для каждого соединения наблюдается быстрая фиксация уровня Ферми примерно при одной и той же энергии, даже при существенно отличающихся значениях электроотрицательности адсорбированных атомов металлов (равных по шкале Полинга 0,7; 1,5 и 2,4 соответственно для Cs, Al и Au) и наличии неметаллических атомов кислорода.

На рис. 3.38 показаны спектры фотоэмиссии, возбуждаемой при облучении светом дальней ультрафиолетовой области поверхности (110) $n$-GaSb при различной толщине покрытия из Au. Спектральные характеристики получены при использовании света с энергией 120 эВ, когда наиболее сильный сигнал исходит из двух верхних молекулярных слоев. При увеличении толщины слоя Au сигнал от 3$d$-электронов Ga ослабляется, а затем полностью исчезает, тогда как интенсивность эмиссии 4$d$-электронов Sb после первоначального спада не изменяется даже при толщине порытия, в 15 раз превышающей глубину слоя, с которой обычно поступают оже-электроны в данном методе анализа. Полученные результаты свидетельствуют о том, что поверхностный слой GaSb разлагается при формировании границы раздела. Вследствие перемещения Sb к поверхности металлического слоя (что подтверждается данными оже-спектроскопии) вблизи границы раздела образуется область с нарушенной стехиометрией. Однако в InP сигналы от катионов и анионов, ослабленные в одинаковой степени, свидетельствуют об интенсивной эмиссии электро-



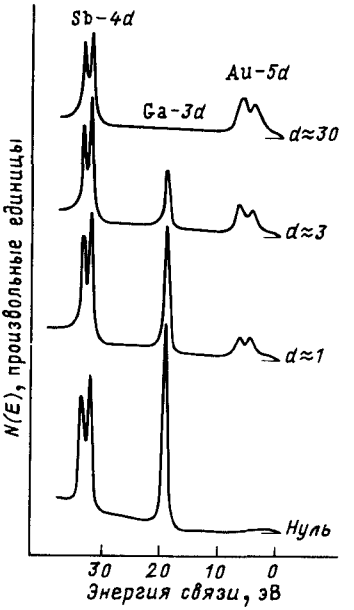




Рис. 2.37. Окончательное фиксированное положение уровня Ферми $E_F$ на поверхностях (110) GaAs (*а*), GaSb (*б*) и InP (*в*) при наличии различных адсорбированных атомов с поверхностной плотностью $10^{15}$ см$^{-2}$ (толщина покрытия менее моноатомного слоя) [Spicer e. a., 1980]:

○ – *n*-тип проводимости; △ – *p*-тип проводимости

Рис. 2.38. Спектры фотоэмиссии, возбуждаемой при облучении фотонами с энергией 120 эВ поверхности (110) GaSb, на которую нанесено покрытие, содержащее различное количество *d* моноатомных слоев Au [Lindau e. a., 1978]

нов при толщине покрытий, в 20 раз превышающей глубину слоя, из которого обычно оже-электроны поступают к детектору. Одновременное ослабление сигналов обоих видов в InP не противоречит предположению о нестехиометричности состава вещества в области границы раздела, поскольку столь малые различия в концентрации компонентов не могут быть обнаружены такими методами.

Сильное химическое взаимодействие в области границы раздела, во всяком случае в данных системах, видоизменяет поверхность полупроводника. Этот процесс происходит на начальной стадии осаждения металла и в первом приближении не зависит от природы адсорбированных атомов. Поэтому на высоту барьера Шоттки не должны влиять (в определенных пределах), например, чистота и степень совершенства поверхности, что, по-видимому, и наблюдается в действительности. Высказано предположение [Lindau e. a., 1978] о том, что в результате сильного взаимодействия на поверхности полупроводника образуются дефекты, которые вызывают фиксацию уровня Ферми.

Предложена единая модель [Spicer e. a., 1980] формирования поверхностных состояний и барьеров Шоттки в соединениях III–V групп, с по-

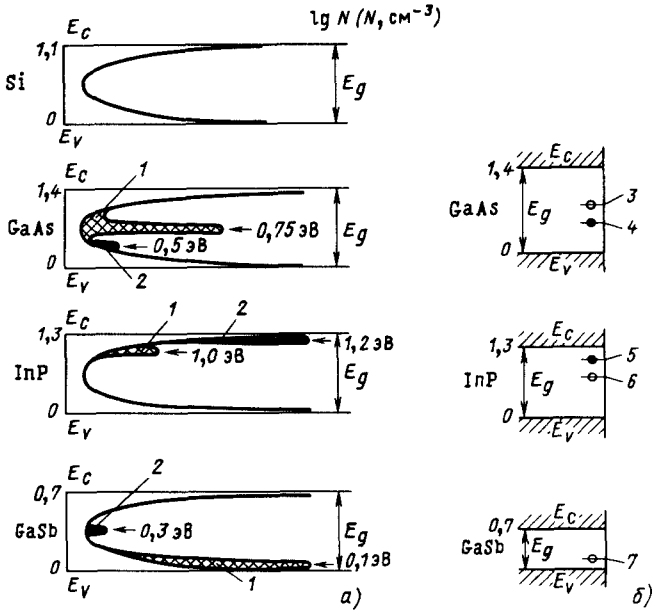



Рис. 2.39. Энергетические уровни дефектов, образующихся при наличии покрытий на поверхности GaAs, InP и GaSb:

*а* – распределение по энергиям $E$ концентрации $N$ дефектов, образующих поверхностные состояния, обычно обнаруживаемые на границе раздела полупроводника и оксида (характеристики Si приведены для сравнения); *б* – энергетическое положение уровней дефектов, их типы (доноры или акцепторы) и предположения относительно причины их возникновения [Spicer e. a., 1980]

мощью которой найдены показанные на рис. 2.39 распределения поверхностных состояний для GaAs, InP и GaSb. Можно отметить интересное явление, особенности которого обсуждались на протяжении нескольких лет. Суть его состоит в том, что состояния, представляющие собой естественные дефекты (вакансии), являются собственными, однако они не существуют до тех пор, пока на поверхности полупроводника не создан слой металла или оксида.

Что касается материалов, у которых не происходит фиксации уровня Ферми, то, вероятно, в результате самокомпенсации заряд, содержащийся в дефектных состояниях на границе раздела, нейтрализуется. В пользу этого предположения свидетельствует значительная самокомпенсация заряда в объеме ионных кристаллических полупроводников с большой шириной запрещенной зоны.

Существует вместе с этим и другой набор более "глубоких" эмпирических закономерностей для полупроводниковых соединений III–V групп.

1. На сверхчистых поверхностях ковалентных полупроводников, таких, как GaAs, InP и GaSb, собственные состояния внутри запрещенной зоны отсутствуют. Фиксацию уровня Ферми в этих материалах вызывают энергетические состояния дефектов (несовершенств структуры или ва-

кансий), образующихся при наличии адсорбированных атомов металла или кислорода[1].

2. Характерные поверхностные свойства ковалентных полупроводников, в частности изгиб зон, устанавливаются при наличии покрытия, состоящего из атомов металла или кислорода, толщиной менее 0,1 монослоя и слабо изменяются при увеличении его толщины.

3. В некоторых типах систем металл—полупроводник (таких, как Au—InP, Au—GaSb) происходит разложение полупроводникового материала в пределах нескольких поверхностных мономолекулярных слоев. В отдельных случаях одна из составляющих полупроводникового соединения (эквивалентная нескольким монослоям) распределяется по поверхности осаждаемого металла (например, в структуре Au—$n$-GaSb сурьма выделяется на поверхности Au). В других случаях они проникают внутрь металлического покрытия на глубину, соответствующую большому количеству монослоев.

4. Изгиб зон и разложение данных полупроводниковых соединений III—V групп в первом приближении, вероятно, не зависят от вида адсорбированных атомов. Следствием этого является отсутствие зависимости $\Phi_b$ (в определенных пределах) от степени чистоты и совершенства любых, но почти идеально совершенных сверхчистых поверхностей. Этот вывод подтверждается опубликованными в литературе данными по высоте барьера.

Из-за отсутствия возможности более подробного рассмотрения данного вопроса здесь представлены результаты, характеризующие в основном одно из направлений исследований. Разумеется, их общий объем достаточно велик, и, кроме того, возможен другой подход к интерпретации получаемых результатов, что отражено в трудах конференций по физике поверхности полупроводниковых соединений (PCSI)[2].

Среди исследований, имеющих важное значение для разработок фотоэлектрических приборов, можно отметить изучение химической активности компонентов и перераспределения заряда на границе раздела металл—полупроводник [Brillson, 1978, 1979], а также влияния вида анионной составляющей полупроводникового соединения на свойства барьера Шоттки при использовании химически инертных металлов [McCaldin e. a., 1976].

Полупроводниковые материалы, применяемые в солнечных элементах, можно разделить в соответствии с представленными данными на две следующие группы.

1. Ионные материалы с $S \approx 1$, поверхностные свойства которых легко модифицировать. К сожалению, среди этих материалов нет известных полупроводников с соответствующей шириной запрещенной зоны, которые подходили бы для создания поглощающих слоев.

2. Ковалентные слабополярные материалы с $S \approx 0$, поверхностные свойства которых плохо модифицируются (с низкой воспроизводимостью

---

[1] Сверхчистые поверхности полупроводников IV группы периодической системы содержат собственные состояния в середине запрещенной зоны.

[2] Труды этих конференций публикуются в периодическом издании *Journal of Vacuum Science and Technology.*

результатов) или вообще не изменяются. В эту группу входят, вероятно, все материалы, которые можно применять в качестве поглощающих слоев.

Далее полученные результаты позволяют предположить, что независимо от способа изготовления солнечных элементов в большинстве случаев свойства поверхности ковалентных соединений предопределены задолго до нанесения металлического или какого-либо другого покрытия. Поэтому преднамеренное изменение поверхностных свойств[1] требует применения или специальных примесей для легирования границы раздела (которые, будучи чрезвычайно активными по отношению к модифицируемой поверхности, должны вытеснить находящиеся на ней другие вещества), или активных легирующих примесей, вводимых в пленку непосредственно в процессе ее роста. Специально создаваемые дефекты должны обладать очень высокой стабильностью. Примером подобного легирования поверхностей раздела в ковалентных материалах служит введение атомов H в область границ зерен в Si [Seager, Ginley, 1980]. Другой пример – использование Ru с целью снижения скорости рекомбинации (без увеличения высоты барьера) в солнечных элементах с барьером Шоттки на основе $n$-GaAs [Nelson e. a., 1980].

### 2.6.4. Приборы со структурой металл—диэлектрик—полупроводник

В большинстве приборов с барьером Шоттки между слоями металла и полупроводника содержится по меньшей мере несколько атомных слоев какого-либо оксида, случайно образовавшегося до создания прибора или в процессе его изготовления[2]. Установлено, что в результате преднамеренного создания (при тщательном контроле условий роста) диэлектрического слоя (обычно оксидного) на границе раздела металл—полупроводник значительно повышается $V_{oc}$. Поэтому изучение МДП-структур представляет особый интерес.

Наличие диэлектрического слоя приводит к нескольким эффектам: во-первых, между металлом и полупроводником образуется пассивный диэлектрический зазор, снижающий $\Phi_b$; во-вторых, перенос носителей заряда может быть ограничен процессом их туннелирования через слой диэлектрика, вследствие чего определенному напряжению смещения соответствует меньший ток; в-третьих, поскольку часть приложенного напряжения падает в слое диэлектрика, высота барьера изменяется, что приводит к получению значений диодного коэффициента $A$ больше еди-

---

[1] Исключая введение промежуточного диэлектрического слоя, что обсуждается в следующем параграфе.

[2] Слой естественного оксида формируется при комнатной температуре на поверхности различных полупроводников: InP – непосредственно после химического травления, толщина слоя $\delta = 1 \div 2$ нм [Wager, Wilmsen, 1980]; Si – после травления в 20%-ной HF и резкого охлаждения в изопропаноле, $\delta$ быстро достигает 1 нм, через час при комнатной температуре $\delta = 1{,}2$ нм, после выдержки в течение одной недели окончательная толщина $\delta \approx 2$ нм [Card, Rhoderick, 1971]; GaAs – после травления в бромметаноле, $\delta = 1{,}8 \div 2$ нм [Stirn, Yeh, 1977].

ницы; в-четвертых, под влиянием заряда, содержащегося внутри слоя диэлектрика или на границе раздела диэлектрик–полупроводник эффективная высота барьера $\Phi_b$ может возрастать или уменьшаться в зависимости от знака этого заряда.

В структурах с барьером Шоттки, у которых диэлектрический слой отсутствует, темновой диодный ток обусловлен в основном термоэмиссией основных носителей заряда, проходящих над барьером. Наблюдаются также и более слабые эффекты, связанные с туннелированием основных носителей через верхнюю часть барьера и (или) их рекомбинацией в обедненном слое, которыми в большинстве солнечных элементов можно пренебречь. Кроме того, имеется поток неосновных носителей заряда, инжектируемых из металла в полупроводник, однако он существенно меньше потока основных носителей.

Выражение для $V_{oc}$ в приборе с обычным барьером Шоттки, в котором протекание тока обусловлено термоэлектронной эмиссией, имеет вид

$$V_{oc} \approx \Phi_b + (AkT/q)\ln(J_{sc}/(A^*T^2)), \qquad (2.76)$$

где $A$ – диодный коэффициент (в наиболее простом случае $A = 1$); $\Phi_b$ – высота барьера; $A^*$ – модифицированная постоянная Ричардсона с учетом соответствующей эффективной массы носителей заряда.

В диодах с МДП-структурой плотность темнового тока $J_D$ представляет собой сумму четырех составляющих $J_D = J_{th} + J_{rg} + J_{id} + J_s$, связанных соответственно с термоэлектронной эмиссией, рекомбинационно-генерационным процессом в обедненном слое, инжекцией и диффузией носителей заряда в квазинейтральной области и их рекомбинацией на границе раздела диэлектрик–полупроводник (рис. 2.40). Благодаря дополнительному промежуточному диэлектрическому слою плотность тока основных носителей заряда может уменьшиться до значения, сравнимого с составляющими $J_{rg}$ и $J_{id}$ для неосновных носителей, что приведет к значительному повышению $V_{oc}$.

Поскольку фотогенерированные неосновные носители заряда также должны туннелировать через этот слой, высокий коэффициент собирания может быть получен при толщине слоя, не превышающей 2–3 нм. Выражение (2.76) справедливо для приборов с МДП-структурой, в которых протекание тока связано с основными носителями заряда, при внесении соответствующих поправок в значения $\Phi_b$ и $A$, а также при условии, что слой диэлектрика имеет достаточно малую толщину, при которой возможно туннелирование носителей.

Из уравнения (2.76) следует, что значение $V_{oc}$ можно повысить, увеличивая $\Phi_b$ или $A$ за счет эффектов, создаваемых диэлектрическим слоем.

Предложен ряд теоретических моделей приборов с МДП-структурой (рис. 2.41), особенности которых кратко здесь перечислены.

1. Зависимости $A$ рассчитаны с помощью модели [Card, Rhoderick, 1971] от толщины $\delta$ слоя диэлектрика, ширины обедненного слоя и плотности заряда $Q_{ss}$ на поверхностных состояниях. Согласно этой модели, при $\delta = 1 \div 3$ нм и наличии равновесия между поверхностными состояниями и полупроводником $A$ возрастает при увеличении $\delta$ и $Q_{ss}$. При

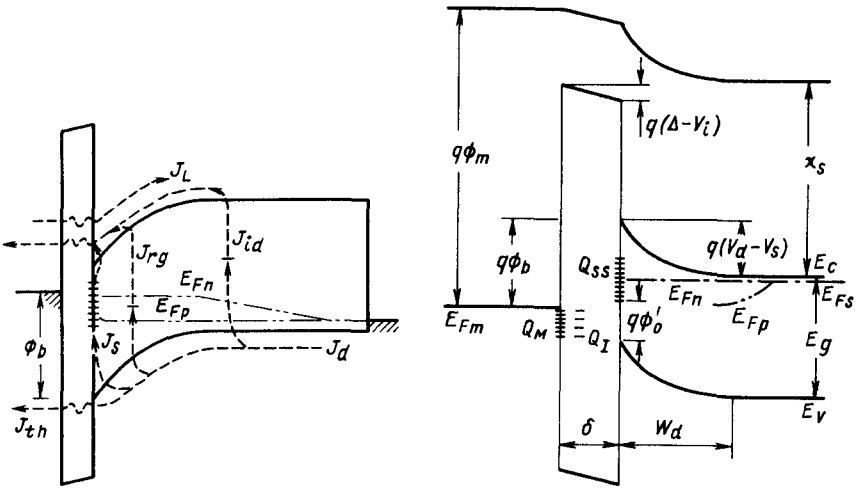



Рис. 2.40. Схема направлений различных составляющих тока в МДП-структуре на основе $p$-Si при прямом смещении

Рис. 2.41. Энергетическая зонная диаграмма освещенного солнечного элемента с МДП-структурой:

приложенное напряжение распределено между промежуточным диэлектрическим слоем ($V_i$) и полупроводником ($V_s$); $\Delta$ – падение напряжения на диэлектрике при отсутствии смещения; $Q_M$ – плотность полного заряда на поверхности металла; $Q_I$ – объемная плотность заряда, захваченного слоем диэлектрика; $\Phi_0'$ – потенциал, характеризующий распределение состояний на границе раздела

определенных значениях параметров изменение $A$ может сопровождаться небольшими вариациями $\Phi_b$ (и, следовательно, $J_0$)[1]. Это предоставляет возможность повысить $V_{oc}$ путем выбора соответствующих значений $\delta$ и $Q_{ss}$. Эта модель не противоречит экспериментальным данным, полученным авторами.

2. Согласно [Pulfrey, 1976], $\Phi_b$ увеличивается при накоплении заряда $Q_I$ в слое диэлектрика.

3. Возрастание диодного коэффициента $A$ является следствием увеличения толщины слоя диэлектрика [Lillington, Townsend, 1976].

4. При введении в (2.76) дополнительного члена, содержащего коэффициент проэрачности барьера для туннелирующих носителей заряда, возможно [Card, Yang, 1976] повышение $V_{oc}$ за счет увеличения толщины оксидного слоя примерно до 3 нм, свыше которой процесс туннелирования становится механизмом, ограничивающим фототок.

5. Показано теоретически [Fonash, 1975 a, 1976], что наличие неподвижного заряда в слое диэлектрика вызывает уменьшение эффективной работы выхода металла и повышение значения $A$.

---

[1] Согласно экспериментальным данным [St. Pierre e. a., 1976] при использовании различных методов получения оксидного слоя на кремнии $\Phi_b$ изменяется от 0,93 до 0,8 эВ, а соответствующие значения $A$ заключены в пределах от 1,2 до 1,7.

Многочисленные теоретические исследования посвящены МДП-структурам [Landsberg, Klimpke, 1977, 1978; McQuat, Pulfrey, 1976; Kar, 1977; Viktorovitch, Kamarinos, 1977; Green e. a., 1974], а также опубликован обзор [Pulfrey, 1978] результатов, связанных с теорией и практикой создания солнечных элементов с МДП-структурой. Выполнено интересное сравнение [Ghosh e.a., 1978] теоретических моделей солнечных элементов с гетеропереходом, барьером Шоттки и МДП-структурой на основе $SnO_2 - n$-Si.

Высказано предположение [Fonash, 1975a,b, 1976, 1977; Fonash e. a., 1978] о существовании нескольких основных механизмов, обеспечивающих повышение $V_{oc}$. Соответствующая энергетическая зонная диаграмма МДП-структуры изображена на рис. 2.41. При освещении структуры генерируется напряжение $V$, одна часть которого $V_s$ приходится на полупроводник, а другая $V_i$ — на слой диэлектрика. Если предположить, что единственное отличие данной структуры от идеального перехода металл—полупроводник состоит в наличии на границе раздела диэлектрического слоя, то высота барьера $\Phi_b = \Phi_m - \chi_s/q - \Delta$, а плотность полного тока в освещенном приборе записывается в виде

$$J = \mathcal{T}_e A^{**} T^2 \exp(-q\Phi_b/(kT))\,[\exp(qV_s/(kT)) - \exp(-qV_i/(kT))] +$$
$$+ (\mathcal{T}_h p_{n0} D_n/L_n)\,[\exp(qV/(kT)) - 1] - \mathcal{T}_h J_L. \qquad (2.77)$$

Первая составляющая характеризует термоэмиссионный механизм переноса основных носителей заряда с учетом вероятности их туннелирования $\mathcal{T}_e$ через слой диэлектрика. Вторая, определяемая током дырок (неосновных носителей заряда) в идеальной структуре, может стать преобладающей при уменьшении первого слагаемого (например, вследствие снижения $\mathcal{T}_e$). Множитель $\mathcal{T}_h$ позволяет учесть туннелирование дырок через диэлектрический слой.

Третья составляющая полного тока представляет собой плотность фототока, которая не зависит от напряжения смещения и свойств границы раздела (за исключением свойств потенциального барьера, влияющего на туннелирование носителей). Более тонкие процессы исключены из рассмотрения для упрощенной модели.

Доля приложенного напряжения $V_i = V - V_s$, падающая в слое на границе раздела, зависит от свойств этого слоя[1], заряда $Q_I$, находящегося в диэлектрическом слое, поверхностного заряда и характеристик диполей, а также от электрических свойств полупроводника. Анализ электростатических явлений приводит к получению довольно сложного выражения для $V_i(V)$. Если падение напряжения на полупроводнике представить как $V_s = V - V_i = V/A$, где $A = \{1 - [V_i(V)/V]\}^{-1}$, то (2.77) примет вид

$$J \approx J_{oe}\,[\exp(qV/(AkT)) - 1] + J_{oh}\,[\exp(qV/(kT)) - 1] - \mathcal{T}_h J_L. \qquad (2.78)$$

[1] Допустимая напряженность электрического поля в таком слое диэлектрика, определяемая его электрической прочностью, не превышает $10^6$ В/см. При толщине этого слоя, обычно составляющей 2 нм, предельное напряжение $V_i \leqslant 0{,}2$ В (если не учитывать падения напряжения на слоях диполей, которые могут присутствовать на границах раздела металл–диэлектрик и диэлектрик–полупроводник).

Это уравнение показывает (в рамках принятых допущений), изменения каких параметров вызывают увеличение $V_{oc}$. Это, во-первых, высота барьера – наиболее важный параметр, определяющий плотность тока насыщения $J_{oe}$ основных носителей заряда; во-вторых, диодный коэффициент $A$, который в данной модели характеризует отношение $V/V_s$ (названное Фонашом распределением поля); в-третьих, $J_{oe}$ и $J_{oh}$, зависящие от коэффициентов прозрачности барьера $\mathcal{T}_e$ и $\mathcal{T}_h$ для туннелирующих носителей. Все эти параметры наиболее существенно влияют на термоэмиссионную составляющую диодного тока. Рассмотрим их более подробно.

*Увеличение эффективной высоты барьера* $\Phi_b$. В силу наличия поверхностных состояний уровень Ферми занимает, как правило, строго фиксированное положение на поверхности Si и GaAs. Однако полупроводник находится теперь в контакте с диэлектриком. Создавая на границе раздела дополнительный слой соответствующего оксида, можно обеспечить условия для насыщения свободных связей на поверхности полупроводника и тем самым уменьшить плотность состояний на границе раздела. При таком способе пассивации поверхности возможно ослабление фиксации уровня Ферми и появление более ярко выраженной зависимости $\Phi_b$ от работы выхода металла[1].

Кроме того, поскольку диэлектрический слой, как полагают, сам обладает электрической активностью, содержащийся в нем заряд может изменить эффективную высоту барьера. Неподвижный заряд внутри слоя вызывает изменение $\Phi_b$, пропорциональное $-Q_I$ (что справедливо для ограниченного интервала значений $Q_I$), поэтому для полупроводника проводимости $n$-типа со слоем оксида, содержащим отрицательный заряд, значение $\Phi_b$ должно увеличиться. В этом случае диодный коэффициент $A$ остается практически равным единице, а $J_0$ зависит экспоненциально от количества заряда, захваченного ловушками (при условии, что напряжение смещения практически не влияет на его плотность).

При достаточно большом статичном заряде на границе раздела полупроводник–диэлектрик может образоваться инверсионный слой, причем при использовании подложки $p$-типа его формированию способствует наличие металла с низкой работой выхода [Salter, Thomas, 1976; Shewchum e. a., 1974]. Этот эффект играет положительную роль в приборах с МДП-структурой на основе $n$-Si, которые при однократной солнечной освещенности обладают $V_{oc} \approx 0{,}655$ В и $A \leqslant 1{,}2$ [Godfrey, Green, 1979].

*Уменьшение туннельного тока основных носителей заряда.* Вероятность туннелирования неосновных носителей заряда должна приближаться к единице, однако нет необходимости в том, чтобы вероятности туннелирования основных и неосновных носителей были равны между собой. При

---

[1] Экспериментальные исследования диодов с барьером Шоттки на основе Al, Cu, Ag, Pd и Au, осаждаемых на поверхность GaAs и Si [Fonash e. a., 1978], показали, что при создании МДП-структур высота барьера повышается. Однако взаимосвязь между найденными для этих структур значениями $\Phi_b$ [Fonash e. a., 1978; Childs e. a., 1978] и работой выхода металла, как и прежде, отсутствует. Следовательно, проблема управления поверхностными свойствами полупроводника остается нерешенной.

увеличении толщины слоя диэлектрика (например, до 10 нм) ток основных носителей может уменьшаться на несколько порядков. В этом случае для сохранения высоких значений фототока потребуется создание в диэлектрическом слое соответствующего распределения ловушек с определенным энергетическим уровнем, при участии которых будет происходить туннелирование неосновных носителей заряда [Kipperman e. a., 1978].

Опубликованы данные [Rhoderick, 1974] о влиянии толщины диэлектрического слоя на вольт-амперные характеристики реальных приборов с МДП-структурой.

Благоприятные изменения в соотношении между энергиями туннелирующих электронов и дырок также могут быть получены при правильном выборе энергии сродства к электрону для диэлектрического слоя. При создании базы $p$-типа потенциальный барьер, через который туннелируют дырки, можно понизить значительно в большей степени, чем барьер для электронов [Childs e. a., 1976]. При достаточно точном управлении процессом можно обеспечить более низкий предельный прямой ток, который будет представлять собой диффузионный ток неосновных носителей заряда. Этот механизм обеспечивает уменьшение предела насыщения прямого тока при сохранении диодного коэффициента равным единице.

*Распределение поля.* Часть полного напряжения $V$, приложенного к прибору, приходится на слой диэлектрика. Отношение $V_s/V$ и, следовательно, диодный коэффициент $A$ зависят от свойств диэлектрического слоя, причем в наибольшей степени от параметров энергетических состояний на границе раздела диэлектрик—полупроводник. Данный эффект, названный Фонашом распределением поля [Fonash, 1975 b, 1976], обеспечивает возможность получения высоких значений $V_{oc}$, превосходящих даже диффузионный потенциал $V_d$, поскольку часть $V_{oc}$ генерируется в слое диэлектрика. Отношение $V_s/V$ зависит от конкретного распределения поверхностных состояний и сечений захвата для электронов и дырок (которое должно быть большим в базовом материале $n$-типа для того, чтобы процесс захвата был эффективным). Эффект распределения поля оказывает слабое воздействие на ток насыщения, однако приводит к тому, что коэффициент $A$ зависит от напряжения смещения и его значения превышают единицу. Рассмотрены несколько возможных видов распределения энергетических уровней на границе раздела и их влияние на электрические характеристики приборов с МДП-структурой [Fonash e. a., 1978; Fonash, 1975 a,b, 1976; Childs e. a., 1976, 1978]. Повышение $V_{oc}$ является следствием увеличения коэффициента $A$.

Результаты теоретического рассмотрения влияния указанных трех факторов на $V_{oc}$ сопоставлены с экспериментальными данными [Fonash e. a., 1978], полученными в ходе измерений прямых и обратных вольт-фарадных, темновых и световых вольт-амперных характеристик и фотоэмиссионных спектров в инфракрасной области. Авторами показано, что эффекты повышения $V_{oc}$ и распределения поля позволяют интерпретировать значительную часть результатов эксперимента.

Другая модель [Shewchun e. a., 1974], в которой особая роль отводится процессу туннелирования носителей заряда через слой диэлектрика,

позволяет описать экспериментальные характеристики приборов с МДП-структурой на основе $p$-Si.

Мы остановимся кратко на вопросе электрохимической стабильности диэлектрического слоя и его границы раздела с полупроводником. Эффекты старения в некоторых приборах, приводящие к изменению со временем темновых вольт-амперных характеристик и фоточувствительности, вероятно, вызваны диффузией кислорода, проникающего через металл в слой диэлектрика.

Изучение эффектов старения в диодах с барьером Шоттки на основе Au – $n$-Si [Ponpon, Siffert, 1978] показало, что электрические свойства этих приборов непосредственно связаны с диффузией кислорода через металл.

Перед выдержкой на воздухе эти приборы не обладают выпрямляющими свойствами; в процессе старения их коэффициент выпрямления возрастает и достигает обычных значений, наблюдавшихся и другими исследователями. Степень снижения $J_0$ зависит от продолжительности выдержки на воздухе, в то время как диодный коэффициент не меняется. Эти эффекты объясняют увеличением $\Phi_b$, что также согласуется с результатами измерений $V_{oc}$ и фотоэмиссионных спектров в инфракрасной области.

Предполагают [Ponpon, Siffert, 1978], что низкие начальные значения $\Phi_b$ обусловлены наличием неподвижного положительного заряда $Q_I$ в слое диэлектрика. Вследствие диффузии кислорода через металл этот заряд нейтрализуется и $\Phi_b$ принимает свое обычное значение. В металлах, для которых характерна малая теплота образования оксида (таких, как Au), происходит быстрая диффузия кислорода, и эффект старения выражен наиболее ярко. Напротив, металлы с большой теплотой образования оксида (например, Al) препятствуют диффузии $O_2$ к слою диэлектрика, и поэтому наблюдаемый эффект старения незначителен.

Теми же авторами [Ponpon, Siffert, 1977] исследованы структуры с барьерами Шоттки на основе $n$-CdTe в сочетании с различными металлами. В отличие от структур на основе Si при использовании Au и CdTe барьер образуется непосредственно после нанесения металла. Тем не менее при выдержке диода на воздухе наблюдается увеличение $V_{oc}$. Изучение влияния продолжительности выдержки в обычных условиях на прямые вольт-амперные характеристики показало, что их изменение вызвано в основном колебаниями коэффициента $A$, тогда как значения $J_0$ остаются практически постоянными. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение формы поля под влиянием состояний на границе раздела действительно является фактором, обусловливающим улучшение характеристик барьера Au – $n$-CdTe.

### 2.6.5. Структуры полупроводник—диэлектрик—полупроводник

Наблюдаемые в реальных структурах с гетеропереходом большие значения $J_0$ при ограниченных $V_{oc}$, по-видимому, вызваны теми же причинами, что и в приборах с барьером Шоттки. Основанием для этого предположения служит то, что структуры с барьером Шоттки представляют

собой предельный случай широкого класса приборов с гетеропереходом (ср. 2.5.2). Таким образом, мы приходим к мысли о возможности создания на границе раздела гетероперехода тонкого диэлектрического слоя.

Фотоэлектрические свойства ПДП-структур были исследованы теоретически [De Visschere, Pauwels, 1978]. Ввиду сложности проблемы необходимы ограничивающие предположения, однако, даже если их принять, можно рассмотреть лишь отдельные частные случаи. Авторами показано, что если собирание фотогенерированных носителей происходит в наиболее сильно легированном полупроводнике, то введение диэлектрического слоя неэффективно. Если же носители заряда собираются в слабо легированном полупроводнике, то диэлектрический слой должен обеспечить положительный эффект при соответствующем знаке разрыва энергетических зон (в противном случае этот слой не играет никакой роли).

Приведенные выводы свидетельствуют о том, что слой диэлектрика должен отрицательно влиять на характеристики солнечных элементов на основе $Cu_xS-CdS$, однако в системах электропроводящий оксид металла – поглощающий слой полупроводника в зависимости от состояния границы раздела диэлектрик может оказывать благоприятное воздействие.

Многие реальные гетеропереходы в действительности представляют собой ПДП-структуры, поскольку в процессе их изготовления образуется промежуточный диэлектрический слой естественного оксида. Для описания характеристик системы ITO – Si*, в которой согласно экспериментальным данным присутствует тонкий промежуточный слой диэлектрика, предложена модель ПДП-структуры [Shewchun e. a., 1978].

С этой целью была обобщена ранее разработанная теория МДП-структур [Green e. a., 1974], что позволило использовать ее для анализа ПДП-структуры, в которой один из полупроводников представляет собой вырожденный широкозонный оксид. Аналогичное рассмотрение [Ghosh e. a., 1978] выполнено для солнечных элементов на основе $SnO_2 - n$-Si.

## 2.7. ОМИЧЕСКИЕ КОНТАКТЫ

Омические контакты являются важным компонентом конструкции солнечных элементов, но их исследованию уделяется еще пока недостаточно внимания. Хотя с точки зрения теории уже достигнуты определенные успехи, процесс изготовления контактов все еще сопряжен с определенными трудностями. В 1971 г. Госсик отмечал [Gossick, 1971], что "история создания омических контактов все еще напоминает историю первобытного общества, поскольку состоит в основном из недокументированных сообщений, неофициально распространяемых среди экспериментаторов".

В 3.2.2 показано, что допустимые потери мощности на сопротивлении контактов в солнечных элементах обычно составляют примерно 1% выходной мощности, что соответствует падению напряжения на контактах,

---

* ITO – сокращенное обозначение пленочного или массивного полупроводникового материала на основе смеси оксидов индия и олова. – *Прим. пер.*

равному 6 мВ. При работе элемента в условиях однократной солнечной освещенности такие потери возможны при сопротивлении сплошного тыльного контакта $\rho_c \approx 0{,}2$ Ом·см$^2$ и фронтального сетчатого контакта $\rho_c \approx 0{,}01$ Ом·см$^2$. Требуемые для получения достаточно высоких КПД элементов значения $\rho_c$ в первом приближении обратно пропорциональны коэффициенту концентрации излучения, и поэтому к технологии изготовления контактов для солнечных элементов, используемых при большой облученности, предъявляют высокие требования.

Существуют два определения омического контакта. Контакт первого типа, за которым мы сохраняем термин "омический", обладает следующими свойствами: линейной вольт-амперной характеристикой; очень малым сопротивлением; незначительным фотовольтаическим эффектом; отсутствием "1/$f$-шума". Омический контакт "представляет собой резервуар для носителей заряда, которые при необходимости ... могут проникнуть в диэлектрик ... или полупроводник" [Rose, 1955]. Когда мы говорим о контактах второго типа, то имеем в виду контакты, падение напряжения на которых мало по сравнению с падением напряжения на приборе и зависит от тока нелинейно. Низкоомный контакт такого типа называется квазиомическим.

Удельное контактное сопротивление определяют при нулевом напряжении смещения в соответствии с соотношением

$$\rho_{c0} = (dV/dJ)|_{V=0}. \qquad (2.79)$$

При малых падениях напряжения (менее 20 мВ) $\rho_{c0}$ является хорошим приближением для эффективного контактного сопротивления солнечного элемента в рабочем режиме (этот вопрос рассмотрен в 3.2.3). Как правило, $\rho_{c0}$ резко уменьшается при увеличении концентрации носителей заряда в полупроводнике и возрастает при понижении температуры.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований омических контактов опубликован обзор [Rideout, 1975] и труды симпозиума [Schwartz, 1969], посвященного данной проблеме.

На рис. 2.42,*а* и *б* показаны схемы энергетических зон при формировании омического контакта между металлом и полупроводником для случаев, когда высота потенциального барьера $\Phi_b$ определяется значениями $\Phi_m$ и $\chi_s$ (предел Шоттки). Если полупроводник обладает проводимостью $n$-типа, а $\Phi_m$ меньше $\chi_s$, то образуется в строгом смысле омический контакт с крайне низким $\rho_{c0}$. Значение $\rho_{c0}$ такого контакта зависит от концентрации носителей в полупроводнике, характера явлений рассеяния в металле и в областях полупроводника, прилегающих к барьеру, а также от квантовомеханического отражения носителей в области границы раздела, для которой характерны изменения потенциала. Эти явления были рассмотрены в ряде теоретических исследований [Gossick, 1969 a, 1969 b, 1970, 1971 a, b].

Однако во многих случаях формирование идеального омического контакта оказывается невозможным. В ковалентных полупроводниках положение уровня Ферми на поверхности полностью или в определенной степени зафиксировано под влиянием поверхностных состояний и $\Phi_b$ практически не зависит от $\Phi_m$ (предел Бардина).

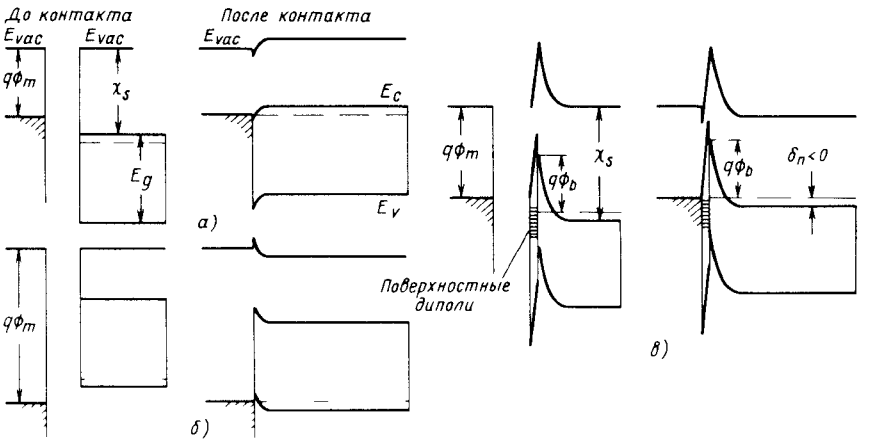



Рис. 2.42. Идеальный омический контакт металла с полупроводниками проводимости $n$- (*а*) и $p$-типов (*б*), а также контакт с полупроводником при наличии поверхностных энергетических состояний (барьер Бардина) (*в*). В последнем случае характеристики контакта можно выразить не только через параметры поверхностных диполей, но и через плотность поверхностного заряда

Что касается некоторых видов ионных полупроводников, то в этом случае отсутствует возможность выбора металла с достаточно малой (или большой) работой выхода $\Phi_m$ для получения идеального омического контакта с полупроводником проводимости $n$- или $p$-типа. В этом случае можно выйти из положения, создавая квазиомические контакты на основе диодов с низким качеством барьера Шоттки, образующих потенциальные барьеры малой высоты, что обеспечивает протекание больших термоэмиссионных токов, либо имеющих небольшую толщину, при которой облегчается протекание процессов термоэлектронно-полевой эмиссии или прямого туннелирования носителей заряда.

Обычный способ создания такого контакта связан с сильным легированием тонкого полупроводникового слоя, прилегающего к металлу, обеспечивающим уменьшение толщины барьера до 10 нм. При формировании этой тонкой сильно легированной области необходимо предотвратить внедрение компенсирующих примесей или образование дефектов, которые могут уменьшить концентрацию носителей заряда. Таким образом, свойства квазиомических контактов могут существенно зависеть от особенностей метода их изготовления.

При комнатной и более высокой температурах, а также при относительно небольших и умеренно высоких уровнях легирования ($N_{A,D} < < 10^{18}$ см$^{-3}$) преобладающим механизмом протекания тока через границу раздела металл–полупроводник, содержащую потенциальный барьер, является термоэлектронная эмиссия. Плотность тока можно представить с помощью простого диодного уравнения

$$J = A^* T^2 \exp[-q(\Phi_b - \Delta\Phi_b)/(kT)]\,[\exp(qV/(kT)) - 1]$$

или

$$J = J_0[\exp(qV/(kT)) - 1], \qquad (2.80)$$

где $\Delta\Phi_b$ – уменьшение высоты барьера под действием сил изображения,

$$\Delta\Phi_b = (q^3\Phi_b N_D/(8\pi\epsilon_{shf}^2\epsilon_s))^{1/4} + \alpha\,\mathcal{E}_m. \qquad (2.81)$$

Коэффициент $\alpha$ представляет собой эмпирический параметр, введение которого в уравнение необходимо для объяснения дополнительного снижения барьера под влиянием связанного заряда, находящегося вблизи границы раздела [Andrews, Lepselter, 1968], свойства которого изучены еще недостаточно глубоко (обычно $\alpha \approx 2\cdot10^{-7}$ см). Удельное контактное сопротивление можно представить в виде

$$\rho_{c0} = (dV/dJ)|_{V=0} = kT/(qJ_0) = (kT/(qA^*T^2))\exp[q(\Phi_b - \Delta\Phi_b)/(kT)]. \qquad (2.82)$$

Для того чтобы контакт к Si в виде барьера Шоттки обладал при комнатной температуре $\rho_{c0} \leqslant 0{,}1$ Ом·см$^2$, необходимо, чтобы для электронов $\Phi_b \leqslant 0{,}45$ эВ (или для дырок $\Phi_b \leqslant 0{,}42$ эВ) при условии, что $\Delta\Phi_b = 0$ и эффективная постоянная Ричардсона $A^* = 112$ А/(см$^2\cdot$К$^2$) для электронов и $A^* = 32$ А/(см$^2\cdot$К$^2$) для дырок. Для $p$-Si эти требования легко выполнить, создавая контакты, например, из PtSi или RhSi ($\Phi_b = 0{,}25$ и 0,33 эВ соответственно), однако они обладают большим температурным коэффициентом сопротивления и становятся непригодными при температуре жидкого азота. Контакт Ag–$p$-Si с $\Phi_b \approx 0{,}43$ эВ при отсутствии туннелирования носителей заряда и эффекта снижения барьера мог бы оказаться очень полезным.

В большинстве областей применения полупроводников используется туннелирование носителей через тонкий потенциальный барьер, образующийся в сильно легированном слое полупроводниковой подложки. Теория этого процесса является в определенной степени простым обобщением теории термоэлектронно-полевой эмиссии. При увеличении концентрации носителей заряда наблюдаются как понижение барьера $\Delta\Phi_b$ под влиянием сил изображения, так и уменьшение его толщины, однако последний эффект выражен более ярко, поэтому уменьшение $\rho_{c0}$ обусловлено в основном туннелированием носителей заряда.

Расчет $\rho_{c0}$ был выполнен [Chang e. a., 1971], исходя из обобщенной модели [Chang, Sze, 1970] процесса переноса основных носителей заряда [Padovani, Stratton, 1966; Crowell, Rideout, 1969], учитывающей квантово-механическое прохождение носителей как над потенциальным барьером, так и через него, эффект Шоттки и зависимость $m_t^*$ от уровня легирования. Исследования проводили для контактов к вырожденным Si и GaAs $n$- и $p$-типов проводимости. Результаты были получены с помощью численных методов, однако для двух предельных случаев имели место приближенные аналитические решения. Если преобладает процесс термоэлектронной эмиссии и туннелированием можно пренебречь, то справедливо уравнение (2.79). В случае, когда поток носителей заряда, проходящих над барьером, значительно меньше потока носителей, туннелирующих через основание барьера,

$$\rho_{c0} \approx [kTE_{00}^{1/2}/(qA^*T^2(qV_d)^{1/2})]\exp(qV_d/E_{00})\exp(\delta_n/(kT)), \qquad (2.83)$$

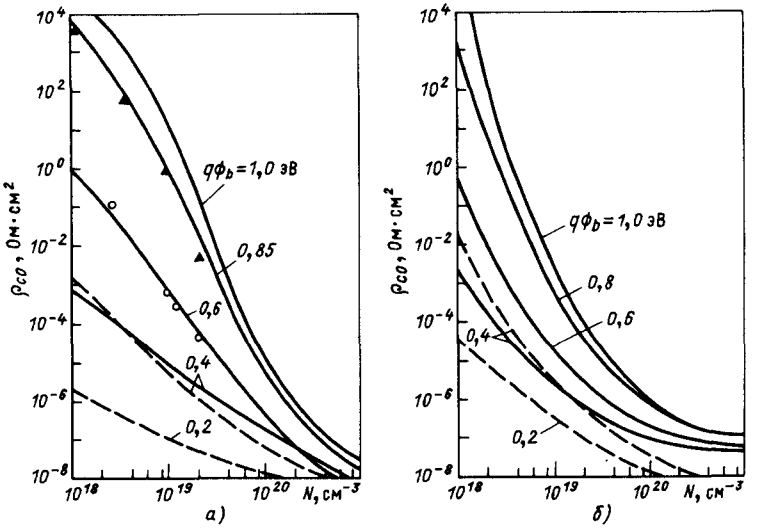



Рис. 2.43. Теоретическая зависимость удельного контактного сопротивления $\rho_{c0}$ от концентрации $N$ легирующей примеси при различной высоте барьера $q\Phi_b$ и температуре 300 К:

*а* – для $n$-Si с ориентацией поверхности (111) (сплошные линии) и $p$-Si (штриховые линии) [Chang e. a., 1971]; ○ – экспериментальные данные для барьеров Al – $n$-Si и Mo – $n$-Si ($q\Phi_b$ = 0,6 эВ); ▼ – для барьера PtSi – $n$-Si ($q\Phi_b$ = 0,85 эВ); *б* – для $n$-GaAs (сплошные линии) и $p$-GaAs (штриховые линии) [Chang e. a., 1971]

где

$$E_{00} = (q\hbar/2)(N/(m_t^* \epsilon_s))^{1/2}; \qquad (2.84)$$

$m_t^*$ – эффективная масса туннелирующих носителей [Barber, 1967]; $N$ – концентрация легирующей примеси соответствующего вида (равна $N_D$ или $N_A$)[1]. Следовательно, $\rho_{c0}$ уменьшается экспоненциально с ростом $(N/m_t^*)^{1/2}$, а $m_t^*$ позволяет учесть взаимосвязь туннельного тока с кристаллографической ориентацией. Зависимости $\rho_{c0}$ от концентрации легирующей примеси и высоты барьера при температуре 300 К для $n$- и $p$-Si иллюстрирует рис. 2.43,*а*, а для $n$- и $p$-GaAs – рис. 2.43,*б*. Температурные зависимости $\rho_{c0}$ изображены на рис. 2.44. Представленные результаты показывают, что при $N < 10^{17}$ см$^{-3}$ $\rho_{c0}$ очень слабо зависит от $N$. При $N > 10^{19}$ см$^{-3}$ перенос носителей заряда почти полностью обусловлен их туннелированием и $\rho_{c0}$ уже не зависит от температуры, а в некоторых случаях имеет даже положительный температурный коэффициент. При высоких уровнях легирования ($N > 10^{20}$ см$^{-3}$) влияние высоты барьера становится менее существенным и все кривые стремятся к одной точке.

При проведении аналогичного анализа другие авторы [Pellegrini, Salardi, 1975] использовали несколько иное обобщенное выражение для описания

[1] Следует отметить, что $\delta_n$ отрицательна в том случае, когда уровень Ферми $E_F$ расположен внутри зоны проводимости.

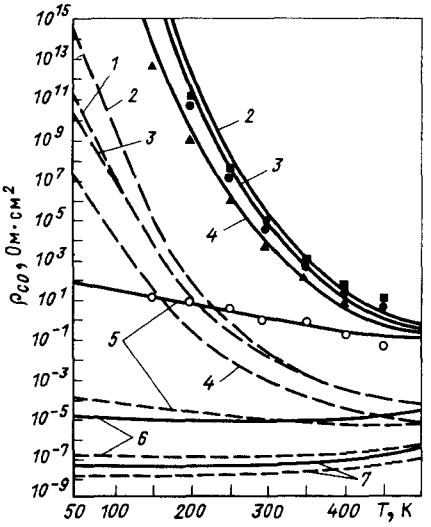



Рис. 2.44. Температурные зависимости удельного контактного сопротивления $\rho_{c0}$ для образцов $n$-Si с ориентацией (111) при высоте энергетического барьера 0,85 (сплошные линии) и 0,40 эВ (штриховые линии) и различных концентрациях $N$ легирующей примеси:

*1* – $10^{15}$ см$^{-3}$; *2* – $10^{16}$ см$^{-3}$; *3* – $10^{17}$ см$^{-3}$; *4* – $10^{18}$ см$^{-3}$; *5* – $10^{19}$ см$^{-3}$; *6* – $10^{20}$ см$^{-3}$; *7* – $10^{20}$ см$^{-3}$; значками (○ – $10^{19}$ см$^{-3}$; ▲ – $10^{18}$ см$^{-3}$; ● – $10^{17}$ см$^{-3}$; ■ – $10^{16}$ см$^{-3}$) отмечены экспериментальные данные для барьера PtSi – $n$-Si при различных концентрациях легирующих примесей в кремниевых подложках [Chang e. a., 1971]

процесса протекания тока через барьер и не учитывали эффект Шоттки. Полученные зависимости $\rho_{c0}$ от $T$ и $N$ качественно совпадают с рассмотренными выше.

С учетом того обстоятельства, что сильно легированный слой обычно имеет небольшую толщину, был выполнен расчет для квазиомических контактов со структурой металл–полупроводник $n^+$-типа [Popovic, 1978]. Для трех различных случаев установлено следующее: 1) при очень малой толщине $n^+$-слоя часть обедненной области расположена в базе $n$-типа и $\rho_{c0}$ характеризует эквивалентный контакт со структурой металл–полупроводник $n$-типа; 2) при толщине $n^+$-слоя $x_{n^+}$, значительно превосходящей толщину обедненного поверхностного слоя $W_d$, $\rho_{c0}$ является по существу удельным сопротивлением контакта металл–полупроводник $n^+$-типа; 3) для промежуточного случая, когда $x_{n^+} > W_d$, носители заряда пересекают $n^+$-слой, не рассеиваясь, и только те из них, чья энергия выше той, которая отвечает краю зоны проводимости в базе $n$-типа, могут участвовать в туннелировании. Поэтому существует зависимость $\rho_{c0}$ от концентрации легирующей примеси $N_{D,n}$ в базовой области, имеющая вид

$$\rho_{c0} \sim \rho_{c00}(N_c/N_{D,n})^m, \qquad (2.85)$$

где $m \leqslant 1$. При высоких значениях $N_{D,n^+}$ или при низких температурах $m \to 1$.

Очевидно, что энергетические состояния внутри барьера, связанные с дефектами, при благоприятных условиях могут привести к возрастанию вероятности туннелирования носителей и уменьшению $\rho_{c0}$. Такие дефекты создают путем механического или электрического повреждения структуры (разряд конденсатора через контакт), а в более современных приборах – в результате повреждения частицами пучка при ионной имплантации. Однако они могут играть и отрицательную роль,

компенсируя высокую концентрацию легирующей примеси на поверхности полупроводника, причем этот эффект наиболее значителен в широкозонных полупроводниках.

Кроме того, в процессе последующей термообработки эти дефекты могут оказывать геттерирующее действие на расположенные рядом с ними примеси [Eltoukhy, Greene, 1979] и тем самым также уменьшать эффективность легирования. И, наконец, наличие дефектов приводит к заметному увеличению скорости диффузии атомов, в результате чего кривая распределения концентрации легирующей примеси может расшириться, а максимальное значение концентрации — уменьшиться. Таким образом, при оценке эффективности какого-либо метода введения дефектов необходимо знать их оптимальную концентрацию.

Можно теоретически рассчитать $\rho_c$ в том случае, когда известны эффективные значения $\Phi_b$, $N(x)$, $\epsilon_s$ и $m_t^*$. Однако на практике на $\rho_c$ могут оказывать существенное влияние слои на границе раздела (например, естественные оксиды), повреждения поверхности, инжекция неосновных носителей заряда и глубокие примесные уровни. "Сложность учета этих факторов затрудняет сопоставление теоретических и экспериментальных данных, и поэтому основная часть исследований омических контактов направлена главным образом на изучение технологических методов, которые позволяют получить контакты с малым полным сопротивлением" [Rideout, 1975].

Подводя итог, можно сформулировать несколько основных требований, выполнение которых обеспечивает получение на практике квазиомических контактов:

1) наличие сильно легированного поверхностного слоя, способствующего туннелированию носителей заряда;

2) благоприятное сочетание значений $\Phi_m$ и $\chi_s$, которое позволяет уменьшить или даже устранить снижение барьера $\Phi_b$;

3) наличие в области туннельного барьера энергетических состояний, обусловленных дефектами, создаваемыми посредством механического или электрического повреждения поверхности или ионной имплантации.

С помощью различных теорий можно объяснить получение широкого диапазона значений $\rho_c$, приведенных в табл. 2.2.

Квазиомические контакты разделяются на две группы в зависимости от физического механизма, обеспечивающего их омические характеристики: с малой высотой потенциального барьера и (более широкая группа) с туннельным механизмом протекания тока. Туннельные контакты в свою очередь подразделяются на два класса: пассивные на основе металлического слоя, образующего омический контакт с предварительно созданными областями проводимости $n^+$- или $p^+$-типов, и активные, у которых металл (или один из компонентов сплава) после нанесения на поверхность полупроводника диффундирует в глубь него или сплавляется с полупроводниковым материалом, образуя области $n^+$- или $p^+$-типов.

Для нанесения слоя металла обычно осуществляют вакуумное испарение, ионное распыление, электрохимическое или химическое осаждения; кроме того, применяют заранее подобранные по размеру тонкие металлические пластины. Каждый метод обладает определенными достоинствами.

Таблица 2.2. *Влияние уровня легирования и температуры на удельное сопротивление контакта*

| Механизм переноса носителей заряда | Концентрация примеси $N$, $см^{-3}$ * | $\rho_{c0}(N)$ ** | $\rho_{c0}(T)$ |
|---|---|---|---|
| Термоэлектронная эмиссия | $10^{15}$ | Почти не зависит от $N$ | $T^{-1}\exp(q\Phi_b/kT)$ |
| Термоэлектронная эмиссия при уменьшении высоты барьера | $10^{15}-10^{19}$ | $\exp(-BN^{1/4})$ | $T^{-1}\exp(q\Phi_b/kT)$ |
| Термоэлектронно-полевая эмиссия | $10^{17}-10^{19}$ | $\exp(B'/N^{1/2})$ | Сложная зависимость (более ярко выраженная при повышениях $N$) |
| Полевая эмиссия (туннелирование) *** | $10^{19}$ | $\exp(B''/N^{1/2})$ | $T^{-1}\exp(\delta_n/kT)$ |
| Омический контакт | Любая | Почти не зависит от $N$ | Почти не зависит от $T$ |

* Концентрация примеси $N$ соответствует слою полупроводника, непосредственно прилегающему к контакту, и в большинстве случаев отличается от объемной концентрации. Предполагается, что легирующая примесь полностью ионизирована.

** $B, B'$ и $B''$ почти не зависят от $N$.

*** $\delta_n$ имеет отрицательное значение, если уровень Ферми расположен выше края зоны проводимости.

Например, в некоторых случаях может оказаться полезной возможность получения разреза, а также удаления поверхностных загрязнений или слоев естественного оксида с помощью ионного распыления[1]. В то же время повреждение поверхности пучком ионов, обеспечивающее необходимые характеристики контакта, как правило, оказывает наиболее существенное влияние на свойства контактной области.

Для получения высокой концентрации примеси в поверхностном слое применяют следующие методы легирования:

1) высокотемпературную диффузию из твердотельного источника или паровой фазы;

2) диффузию материала контакта (металла или сплава), например цинка из структуры Au – Zn – Au в $p$-InP;

3) ионную имплантацию легирующей примеси с последующей термообработкой для отжига дефектов и электроактивации примеси;

4) эпитаксиальное выращивание $n^+$- или $p^+$-слоев (что осуществимо в том случае, когда активные слои солнечного элемента создают методами химического осаждения из паровой фазы или жидкофазной эпитаксии);

5) сплавление материала контакта с полупроводником и его рекристаллизация (с образованием так называемого сплавного контакта).

[1] Этот метод обработки поверхности получил название ионного травления. – *Прим. пер.*

Последний метод в некоторой степени аналогичен жидкофазной эпитаксии. При выборе металлического сплава для создания контакта учитывается, что его расплав должен обладать способностью растворять часть полупроводникового слоя. Легирующая примесь содержится в сплаве, при охлаждении растворенный полупроводник кристаллизуется, и вновь образующийся слой оказывается сильно легированным. Поскольку при осуществлении этого процесса поверхность растворяется, допускается менее тщательная ее очистка. В некоторых случаях рекристаллизация происходит при температуре ниже точки плавления сплава (например, Al – Si и Al – Ge) [Ottaviani e. a., 1974].

Максимальная электрическая активность примеси достигается при оптимальном балансе между процессами легирования с образованием твердого раствора замещения и ее компенсации, связанной с разупорядочением кристаллической структуры.

Например, при получении слоев $n^+$-GaAs с применением германия в качестве легирующей примеси слой Au служит геттером по отношению к Ga, что позволяет атомам Ge занимать места в узлах кристаллической решетки GaAs [Yoder, 1980]. Однако при некоторых условиях достаточно активное геттерирование не происходит и могут наблюдаться компенсация донорной примеси Ge и уменьшение ее электрической активности. В том случае, когда количество легирующей примеси в источнике ограничено, необходимо принять меры для того, чтобы обеспечить ее высокую концентрацию в поверхностном слое полупроводника, который несколько толще образующегося затем обедненного слоя.

В результате последующей диффузии распределение примеси расширяется по глубине, а максимальное значение ее концентрации уменьшается. Следует отдать предпочтение высокотемпературной диффузии, протекающей с большей скоростью, поскольку при повышенных температурах растворимость примеси повышается.

Наибольшие значения высоты барьера $\Phi_b$ в структурах на основе Si, полученные при изготовлении контактов из силицида платины, составляют 0,25 эВ для $p$-Si и 0,85 эВ для $n$-Si. Слой PtSi получают, либо подвергая термообработке осажденную пленку Pt, либо непосредственно методом вакуумного испарения или ионного распыления. В первом случае PtSi образуется в результате реакции, происходящей в твердой фазе при $T \approx 500\,^\circ$C (температура плавления PtSi равна 980 °C). Преимущество контактной системы такого типа состоит в высокой степени воспроизводимости характеристик, поскольку на них не сказываются загрязнение или повреждение поверхности полупроводника. Контакт к $p$-Si обладает хорошими проводящими свойствами ($\rho_{c0} \approx 10^{-4}$ Ом·см$^2$ при температуре 300 К) без дополнительного легирования поверхности, тогда как при изготовлении контакта к $n$-Si предварительно должен быть создан $n^+$-слой. Кроме того, силицид платины отличается высокой химической стабильностью. Были изучены характеристики контактов из PtSi, RhSi и $ZrSi_2$, полученных на Si проводимости $p$- и $n$-типов [Lepselter, Andrews, 1968].

Свойства некоторых типов омических и квазиомических контактов с низким сопротивлением перечислены в табл. 2.3. Измерения контактно-

Таблица 2.3. *Свойства омических и квазиомических контактов*

| Полупроводник | Объемное удельное сопротивление $\rho$, Ом·см | Объемная концентрация носителей $n$ или $p$, $см^{-3}$ | Структура контакта* | Тип контакта | $\rho_{c0}$, $Ом \cdot см^2$ | Литературный источник |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$-Si | – | $10^{19}$ | Al | Активный | $10^{-6}$ | Berger, 1972 |
| $p$-Si | – | $10^{15}$ | Al | ” | $5 \cdot 10^{-4}$ | Ting, Chen, 1971 |
| $p$-Si | 0,5 | – | Al | ” | $10^{-3}$ | Hooper, 1965** |
| $p$-Si | $10^{-3}$ | – | Al | ” | $10^{-6}$ | Sello, 1968 |
| $p$-Si | 2 | – | Ni | Пассивный | Низкое значение | Kukulka, 1978 (с использованием $p^+$-слоя) |
| $p$-Si | Любое | | Pt–PtSi | Наблюдается термо-ЭДС | $10^{-4}$ | Lepselter, Andrews, 1968 (барьер Шоттки малой высоты) |
| $n$-Si | $5 \cdot 10^{-3}$ | – | Al | Пассивный | $4 \cdot 10^{-3}$ | Hooper, 1965 |
| $n$-Si | – | $10^{19}$ | Ag–Pd–Ti | ” | – | Bickler e. a., 1978 |
| $n$-Si | – | $2 \cdot 10^{20}$ | Al | ” | $8 \cdot 10^{-7}$ | Ting, Chen, 1971 |
| $n$-Si | – | – | Ni–$Pd_2Si$ | – | – | Coleman e. a., 1978 |
| $p$-GaAs | 0,1 | – | Ag–In–Zn | Активный | $10^{-4}$ | Cox, Strack, 1967 |
| $n$-GaAs | – | $2 \cdot 10^{16}$ | Ni–AuGe–Ni | ” | $8 \cdot 10^{-5}$ | Heime e. a., 1974 |
| $n$-GaAs | – | $2 \cdot 10^{18}$ | Ni–AuGe–Ni | ” | $10^{-6}$ | То же |
| $n$-GaAs | 2,6 | – | Ag–In–Ge | ” | $<10^{-3}$ | Cox, Strack, 1967 |
| $p$-InP | 1–10 | – | Au–Zn–Au | ” | $10^{-3}$ | Theil e. a., 1977 |
| $n$-InP | – | $10^{15}$ | Ag–Sn–In | ” | $<10^{-4}$ | Mills, Hartnagel, 1975 |
| $p$-CdTe | 1–10 | – | Au–Cu | – | 0,2 | Anthony e. a., 1981 |
| $n$-CdTe | – | $>10^{16}$ | In | Активный или омический | – | То же |
| $n$-CdS | Любое | – | In | Омический | – | Thompson, Cornwall, 1972 |

* Материал, указанный последним, непосредственно прилегает к полупроводнику.

** Имеются также данные [Hooper, 1965] по $\rho_{c0}$ для контактов из Al, V, Mo, Ni, Co и хромеля на Si $n$- и $p$-типов проводимости с различным удельным сопротивлением.

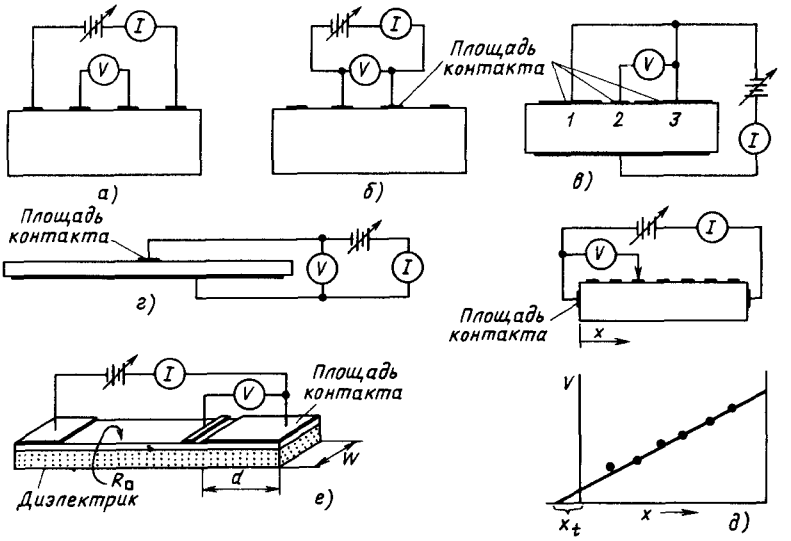



Рис. 2.45. Различные схемы измерения контактного сопротивления:

*а* – четырехзондовый метод; *б* – двухзондовый, *в* – трехзондовый (площадь контакта равна сумме площадей участков *1* и *3*); *г* – метод измерений с использованием системы контактов круглой формы; *д* – измерение длины токопроводящего участка образца; *е* – измерение и расчет по аналогии с линией передачи

го сопротивления сопряжены с определенными трудностями, которые оказываются наиболее существенными при его малых значениях (типичных для сетчатых контактов солнечных элементов). Некоторые из методов его измерения перечислены здесь, а соответствующие схемы измерений изображены на рис. 2.45.

1. *Сравнение результатов измерений двух- и четырехзондовыми методами.* Значение $\rho_c$ можно определить исходя из результатов измерений объемного удельного сопротивления $\rho$ двух- и четырехзондовыми методами ($2R_c = R_4 - R_2$). Чувствительность метода существенно зависит от погрешности измерений $\rho$. Если контакты обладают частично выпрямляющими свойствами, то для каждого из них можно измерить лишь обратную ветвь вольт-амперной характеристики.

2. *Трехзондовый метод.* С его помощью можно легко измерить прямую и обратную ветви вольт-амперной характеристики контакта. Чувствительность метода зависит от геометрических параметров головки и зондов, используемых в схеме измерений, и, вероятно, от наличия на поверхности между контактами электропроводящих пленок.

3. *Измерение $\rho_c$ при создании на поверхности полупроводника системы контактов круглой формы.* При использовании этого метода [Cox, Strack, 1967] на одной стороне тонкой полупроводниковой пластины создают несколько небольших контактов в виде дисков различного диаметра $d$, а на другую наносят сплошной контакт. В предельном случае при малых размерах дисков и больших размерах пластины полное сопротивление $R$

представляют в виде

$$R = V/I = (\rho/(\pi d))\,\mathrm{tg}^{-1}(4t/d) + 4\rho_c/(\pi d)^2 + R_0, \qquad (2.86)$$

где $\rho$ — объемное удельное сопротивление; $t$ — толщина пластины; $R_0$ учитывает остальные виды сопротивлений, не зависящих от $d$. При малых $d$, когда значение $R$ определяется в основном $\rho_c$, сопоставление результатов измерений при различных $d$ позволяет определить даже очень малые значения $\rho_c$ (около $10^{-4}$ Ом·см$^2$). Усовершенствование этого метода [Heime e. a., 1974] позволило измерить у контактов к $n$-GaAs на основе Ni – AuGe – Ni значения $\rho_c$ вплоть до $10^{-6}$ Ом·см$^2$.

4. *Измерение длины токопроводящего участка образца.* При использовании этого метода [Mengali, Seiler, 1962] создают большое количество равноудаленных контактов и через два внешних контакта пропускают ток (рис. 2.45,*д*). Если построить зависимость напряжения между одним из внешних и каждым промежуточным контактами от расстояния между ними (тангенс угла наклона этой зависимости пропорционален произведению $J\rho$) и экстраполировать ее до точки $V = 0$, то можно найти длину $x_t$ токопроводящего участка, заключенного между внешними контактами. Сопротивление контакта находится затем с помощью соотношения $\rho_c = \rho x_t$.

5. *Пленка и контакты — аналог линии передачи* [Berger, 1972; Ting, Chen, 1971]. Распределение тока в контактах, нанесенных на тонкую пленку со слоевым сопротивлением $R^*_{\square}$, расположенную на диэлектрической подложке, можно определить таким же способом, как и для воздушной линии. Полное характеристическое сопротивление $Z$ определяется из соотношения $Z = (R_{\square}/\rho_c)^{1/2}/w$, где $w$ — ширина контакта, а постоянная затухания процесса $\alpha = (R^*_{\square}/\rho_c)^{1/2}$. Измеряемое контактное сопротивление $R_c$ может быть представлено в виде $R_c = Z\,\mathrm{cth}(\alpha d)$, где $d$ — длина контакта.

6. *Измерение магнетосопротивления.* Для нахождения значений $\rho_c$, составляющих не менее 0,5% полного сопротивления, можно использовать зависимость магнетосопротивления от направления приложения магнитного поля по отношению к протекающему току [Gutai, Mojzes, 1975].

Рассмотрим теперь вопрос о свойствах контактов в связи с созданием солнечных элементов. Необходимо обеспечить выполнение следующих требований.

1. Контакт должен обладать довольно низким удельным сопротивлением.

2. Для уменьшения сопротивления полос контактной сетки их, как правило, значительно утолщают, погружая в расплавленный припой. Металлическое контактное покрытие не должно разрушаться при такой термообработке.

3. Необходимо, чтобы характеристики контакта сохраняли стабильность при осуществлении последующих высокотемпературных техноло-

---

* Имеется в виду поверхностное слоевое сопротивление площадки 1×1 см. — *Прим. ред.*

гических операций. В частности, не должны изменяться свойства контакта к тонкому фронтальному слою кремниевых элементов. Это возможно при создании сплавных контактов, чувствительных к излучению ультрафиолетового диапазона.

4. При наличии герметизирующего покрытия контакт должен обладать устойчивостью к воздействию внешней среды в течение продолжительного времени.

5. Необходимо максимально ограничить применение дорогостоящих и редких материалов.

6. В элементах с отражающим тыльным контактом следует принимать во внимание оптический коэффициент отражения контакта.

В кремниевых солнечных элементах наиболее широко используются контактные структуры $Al-p\text{-}Si$ и $Ag-Pd-Ti-n^{+}\text{-}Si$, получаемые методом вакуумного испарения. Последние служат примером творческого содружества металлургов и специалистов в области полупроводниковой электроники, возникшего в процессе разработки технологии изготовления контактов. Хотя серебро образует хороший туннельный контакт с $n^{+}$-Si ($\Phi_b = 0{,}6 \div 0{,}7$ эВ), его адгезия неудовлетворительна. Введение тонкого промежуточного слоя Ti способствует ее улучшению, сохраняя неизменными электрические свойства. В контактах такого типа, создававшихся ранее, использовали слой Ag толщиной 2–3 мкм, расположенный поверх слоя Ti (1 мкм), нанесенного на тонкую пленку естественного оксида, существующего на поверхности Si*. Однако испытания солнечных элементов в естественных условиях показали, что такие контакты корродируют. При наличии небольшого количества влаги реакция в твердой фазе между Ti и Si заметно усиливается и контакт отделяется[1]. Помимо этого, при использовании Ti несколько снижается допустимая температура последующих технологических процессов [Faith, 1978].

При введении тонкого промежуточного слоя Pd или Mo, предотвращающего химическую реакцию, были получены контакты с хорошими электрическими свойствами и очень высокой стабильностью[1]. На тыльной поверхности $p$-типа создают активный контакт посредством вакуумного испарения алюминия, последующая диффузия которого при температуре 600–800°C приводит к образованию как $p^{+}$-слоя, так и туннельного контакта (для $Al-p\text{-}Si$ $\Phi_b \approx 0{,}6$ эВ).

Рассматриваемый контакт $Ag-Pd-Ti$ обладает высокой стабильностью и хорошими электрическими свойствами, однако при создании солнечных элементов наземного назначения большой площади его стоимость оказывается недопустимо высокой. Это связано не только с дороговизной двух типов металлов, входящих в данную структуру, но и с высокой стоимостью самого процесса осаждения, при проведении кото-

---

* См. [Springgate, 1968]. Впоследствии было установлено, что толщину слоя Ti можно уменьшить по меньшей мере в 100 раз, не вызывая существенного ухудшения свойств контакта.

[1] Структуру $Ag-Pd-Ti$ также использовали в качестве туннельного контакта к тыльному слою $p$-типа кремниевых солнечных элементов. В этом случае необходимость формирования $p^{+}$-слоя была вызвана другими причинами.

Таблица 2.4. *Контакты для солнечных элементов на основе AlGaAs и GaAs, применяемых в системах с концентраторами излучения**

| Фронтальный слой | Базовая область | Литературный источник |
|---|---|---|
| Металл – $p^+$-GaAs – $p$-AlGaAs | – | Van der Plas e. a., 1978 |
| Ag – AuZn – $p$-AlGaAs | AuGeNi – $n$-GaAs | Ewan e. a., 1978 |
| AgZn – $p$-GaAs** | – | Sahai e. a., 1978 |
| Au – $n^+$-GaAs | Au – $p^+$-GaAs | Fan e. a., 1978 |

* Первые три типа элементов разработаны для систем с высоким коэффициентом концентрации солнечного излучения, тогда как последний – элемент с гомогенным $n^+ - p$-переходом в GaAs – предназначен для однократной облученности.

** В этом элементе контакт был получен непосредственно на поверхности слоя $p$-GaAs через окна, вскрытые в слое AlGaAs.

рого отходы металлов превышают 90%. Следствием этого явилось развитие других методов получения контактов к $n^+$-Si, таких, как химическое осаждение Au, а затем Ni [Bickler e. a., 1978]. При химическом осаждении Ni на поверхность Pd и мягком режиме термообработки образуется структура Ni – $Pd_2Si$ – $n^+$-Si [Coleman e. a., 1978]. Другой метод создания контактов состоит в нанесении посредством трафаретной печати паст на основе Ag и Ti (на поверхность $n^+$-Si) или Ag и Al (на $p$-Si) [Salles e. a., 1978]. Достоинство методов химического осаждения и трафаретной печати связано с тем, что они позволяют наносить металлический слой лишь на те участки, где он необходим.

Создание контактов к солнечным элементам на основе AlGaAs и GaAs требует решения несколько иных проблем. Поскольку эти элементы обычно предназначены для работы в системах с концентраторами излучения, стоимость контактов не является решающим фактором, однако значения $\rho_c$ фронтальной контактной сетки необходимо снизить до уровня менее $10^{-4}$ Ом·см$^2$. При получении низкоомных контактов для генератора Ганна наносили сплавы AgInGe и AgInZn соответственно на $n$- и $p$-GaAs и получали $\rho_c < 10^{-4}$ Ом·см$^2$ [Cox, Strack, 1967]. Однако характеристики контакта к слою проводимости $n$-типа изменялись в процессе старения [Cox, Hasty, 1968]. Для предотвращения этого эффекта между контактом и массивным полупроводниковым образцом выращивали эпитаксиальный $n^+$-слой. При создании сплавного контакта Ni – AuGe – Ni – $n$-GaAs, были получены значения $\rho_c < 10^{-5}$ Ом·см$^2$ [Heime e. a., 1974]. В табл. 2.4 перечислены некоторые типы контактов для солнечных элементов на основе AlGaAs и GaAs, используемых в сочетании с концентраторами излучения.

Среди контактов, широко применяемых в солнечных элементах, вероятно, единственный истинно омический контакт образуется между $n$-CdS и In или Zn в элементах на основе $p$-$Cu_xS$ – $n$-CdS.

# Глава 3
# РАСЧЕТ КПД ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Основываясь на результатах анализа, выполненного в предыдущих главах, можно рассчитать КПД преобразования солнечной энергии $\eta_s$. Уравнение вольт-амперной характеристики идеального солнечного элемента, протекание тока в котором обусловлено преобладающим действием какого-либо одного физического процесса, представленное в виде

$$J = J_0 [\exp(qV/(AkT)) - 1] - J_L, \tag{3.1}$$

заведомо справедливо в диапазоне значений $J$, при которых определяется КПД элемента. При наличии освещения темновая вольт-амперная характеристика смещается вниз на значение плотности фототока $J_L$ без изменения формы, как это показано на рис. 3.1. Полученная идеализированная характеристика является результатом применения принципа суперпозиции. В данном случае плотность тока короткого замыкания $J_{sc} = -|J_L|$.

Обычно расчет КПД преобразования солнечной энергии включает следующие основные этапы.

1. Расчет интегральной плотности фототока исходя из спектрального распределения падающего потока фотонов, объемных характеристик полупроводника (коэффициента поглощения света $\alpha(\lambda)$, диффузионной длины $L_d$ неосновных носителей заряда и скорости поверхностной рекомбинации $S$), а также формы прибора[1].

2. Расчет максимальной удельной мощности $P_m$ с использованием вольт-амперной характеристики диода и значения $J_L$.

3. Расчет КПД с помощью соотношения

$$\eta_s = |P_m|/P_s, \tag{3.2}$$

где $P_s$ – полная удельная мощность поступающего солнечного излучения (облученность поверхности элемента).

Важное значение имеют два дополнительных параметра. Это напряжение холостого хода, определяемое выражением

$$V_{oc} = (kT/q)\ln[(J_L/J_0) + 1],$$

и коэффициент заполнения $ff$ вольт-амперной характеристики

$$ff \equiv P_m/(J_{sc} V_{oc}), \tag{3.3}$$

который показывает, насколько форма характеристики отличается от квадратной. Коэффициент полезного действия, выраженный через $V_{oc}$ и $ff$, записывается в виде

$$\eta_s = V_{oc} |J_{sc}| ff/P_s.$$

Хотя основными параметрами, от которых зависит эффективность солнечных элементов, являются $J_L$, $J_0$, $A$ и $R_s$, чаще приводят значения

---

[1] При более точном анализе в расчетах также необходимо учесть затенение поверхности контактной сеткой и потери излучения на отражение.

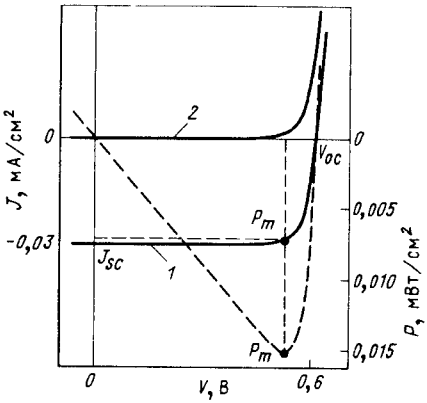



Рис. 3.1. Световая (*1*) и темновая (*2*) вольт-амперные характеристики идеального солнечного элемента. Штриховая линия – зависимость выходной удельной мощности $P$ от напряжения $V$

$V_{oc}$, $J_{sc}$ и $ff$. Последние удобны, поскольку дают наглядное представление о свойствах элементов и их легко измерить. Параметры $J_{sc}$, $V_{oc}$ и $ff$ элементов, близких к идеальным, в научной литературе, как правило, считают практически не зависящими друг от друга. Это обстоятельство принимают в качестве допущения при рассмотрении солнечных элементов с неидеальными характеристиками, наблюдающимися при сильной освещенности или в случае преобладания тока, обусловленного рекомбинацией носителей заряда на границе раздела. Строго говоря, параметры неидеальных элементов следует, конечно, рассматривать как взаимосвязанные.

Известны три подхода к решению вопроса об определении КПД преобразования солнечной энергии.

1. Применение принципа суперпозиции в предположении о том, что световой и темновой токи могут линейно складываться, позволяет найти точное значение КПД для идеального элемента при наличии сосредоточенных последовательного и шунтирующего сопротивлений.

2. При анализе неидеальных элементов можно исходить из параметров идеальных элементов, которые испытывают некое возмущающее воздействие.

3. При решении численными методами с помощью ЭВМ уравнениями переноса совместно с другими необходимыми уравнениями можно охарактеризовать в целом неидеальный солнечный элемент или рассмотреть трехмерную задачу.

Вопрос о применении принципа суперпозиции был рассмотрен в общем виде [Lindholm e. a., 1976, 1979] для солнечных элементов со структурой $Cu_2S-CdS$ [Rothwarf, 1978] и элементов на основе Si и GaAs при коэффициенте концентрации излучения $C = 1$ [Tarr, Pulfrey, 1979].

В 3.1 будет найдено значение $\eta_s$ для идеального элемента и получена его зависимость от $J_0$ и $A$. Затем мы рассмотрим, каким образом на $\eta_s$ влияют последовательное $R_s$ и шунтирующее $R_p$ сопротивления, и, наконец, обсудим следующие четыре вопроса: расчет КПД преобразования солнечной энергии с помощью теории возмущений (3.3.1) и численными методами; зависимость $J_0$ и $A$ от уровня облученности; изменение $\eta_s$ в зависимости от температуры и облученности; анализ потерь энергии.

## 3.1. ИДЕАЛЬНЫЙ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ПРИ НАЛИЧИИ ОСВЕЩЕНИЯ

Здесь будет выведено соотношение для КПД идеального элемента при условии, что выполняется принцип суперпозиции. Эта модель применима при следующих условиях.

1. В диапазоне облученностей, не превосходящих значение $P_s$, при которых предполагается использовать элементы, зависимость $J_0$ от $V$ и угол наклона графика $\lg J$ от $V$ не меняются при вариациях $P_s$ и длины волны света, вследствие чего кривые зависимости $\lg J_{sc}$ от $V_{oc}$ и темновой зависимости $\lg J$ от $V$ совпадают.

2. $J_L$ не является функцией напряжения смещения.

3. $R_s \to 0$ и $R_p \to \infty$, т. е. потери мощности на сопротивлениях отсутствуют.

Для определения плотности полного фототока интегрируют произведение $\eta_Q(\lambda)$ (или $\eta_Q(E)$) и спектральной плотности потока фотонов солнечного излучения $d\Gamma/d\lambda$ (или $d\Gamma/dE$):

$$J_L = q\int_0^\infty \eta_Q(\lambda)\,(d\Gamma/d\lambda)\,d\lambda = q\int_0^\infty \eta_Q(E)(d\Gamma/dE)dE. \tag{3.4}$$

Отметим, что коэффициент собирания носителей заряда также может быть функцией облученности. Распределение спектральной плотности потока фотонов по энергиям в условиях AM1,5 приведено на рис. 3.2. Представленные на рис. 3.3 и 3.4 интегральные значения плотности потока фотонов полезны для выполнения оценочных расчетов. Если предположить, что $\eta_Q = 1$, то

$$J_L \approx q\int_E^\infty (d\Gamma/dE)dE \approx -J_{sc}.$$

Удельная мощность, вырабатываемая солнечным элементом, $P = J(V)V$ (см. рис. 3.1). Для определения ее максимального значения $P_m$ (или $ff$, что эквивалентно), хотя оно и не может быть найдено точно, оптимизируют зависимость $J(V)V$. Методом итераций $P_m$ можно определить с любой необходимой степенью точности; эта процедура рассмотрена ниже[1].

Поскольку площадь активной светопоглощающей поверхности $\mathscr{A}_A$ солнечного элемента, как правило, меньше общей площади $\mathscr{A}_D$ диода, используемые в дальнейшем параметры удобно представить в виде функций токов

$$I_L = J_L \mathscr{A}_A; \quad I_0 = J_0 \mathscr{A}_D. \tag{3.5}$$

В точке вольт-амперной характеристики, соответствующей максимальной мощности $P_m = V_m I_m$, производная $dP/dV = 0$. Введем параметр $\beta$, равный согласно определению

$$\beta = (I'_L + I_m)/I'_L, \tag{3.6}$$

---

[1] Усовершенствованная методика расчета [Mitchell e. a , 1976] позволяет определять $P_m$ с учетом $R_s$, $R_p$ и наличия зависимости коэффициента собирания носителей заряда от напряжения смещения.

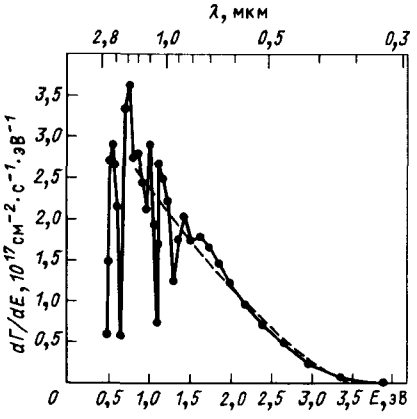


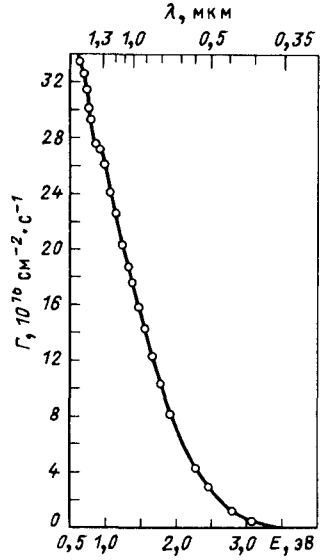

Рис. 3.2. Зависимость спектральной плотности потока фотонов $d\Gamma/dE$ в условиях AM1,5 от энергии. Штриховая линия – результат приближения данной зависимости полиномом (см. рис. 3.3)

где $I_L' = I_L + I_0 \approx I_L$. Он представляет собой отношение тока, проходящего через диод в темноте при прямом напряжении смещения $V_m$, к $I_L$. Условно считают, что $I_L > 0$, а $I_m < 0$. Из уравнения $dP/dV = 0$, получаемого с использованием (3.1), следует, что

$$\beta = (I_0/I_L') \exp(qV_m/(AkT)) = [(qV_m/(AkT)) + 1]^{-1}. \qquad (3.7)$$

Уравнение (3.7) можно преобразовать для того, чтобы исключить $qV_m/(AkT)$. После этого

$$\beta = [1 + \ln(\beta I_L'/I_0)]^{-1}. \qquad (3.8)$$



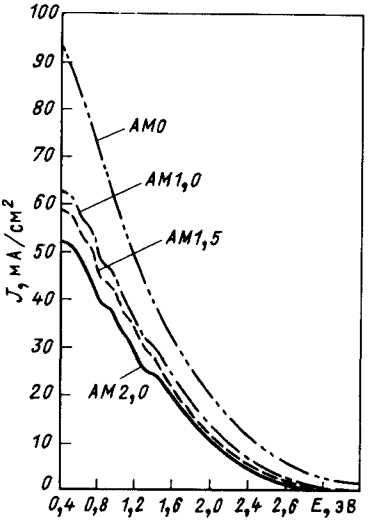




Рис. 3.3. Распределение плотности потока фотонов $\Gamma$ в условиях AM1,5 ($P_S$ = =83,2 мВт/см$^2$) по энергиям $E$, где $E = hc/\lambda$ – нижний предел интегрирования, $\Gamma(E) = \int_E^\infty (d\Gamma/dE)\,dE$. Прн $E > 0{,}9$ эВ кривая может быть аппроксимирована полиномом $\Gamma(E) = A(B - E)^m$, где $A = 2{,}99 \cdot 10^{16}$ см$^{-2} \cdot$с$^{-1} \cdot$эВ$^{-2{,}35}$; $B = 3{,}485$ эВ и $m = 2{,}35$

Рис. 3.4. Распределение по энергиям $E$ плотностн тока $J$, определяемой произведением заряда электрона $q$ и интегральной плотности потока фотонов ($E$ – нижний предел интегрирования), при различных значениях атмосферной массы

Лишь с помощью нескольких итераций можно найти $\beta$ с точностью до четвертой значащей цифры. Для высококачественных элементов значения $\beta$ будут меняться в диапазоне от 0,04 до 0,10. Максимальная мощность, выраженная непосредственно через $\beta$, имеет вид

$$P_m = -I_L'(AkT/q)(1-\beta)\ln(\beta I_L'/I_0) = -I_L'(AkT/q)(1-\beta)^2/\beta, \qquad (3.9)$$

а коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики, получаемый в результате деления $P_m$ на $I_{sc}V_{oc}$ (поскольку $-I_{sc} = I_L \approx I_L'$ при $R_s = 0$), равен

$$ff = P_m/(V_{oc}I_{sc}) = (1-\beta)\ln(\beta I_L'/I_0)/\ln(I_L'/I_0). \qquad (3.10)$$

Из этого соотношения следует, что в идеальном солнечном элементе, где отсутствуют потери мощности на сопротивлении, коэффициент заполнения не является функцией диодного коэффициента $A$*, который можно рассматривать в этом случае как параметр, изменяющий масштаб шкалы напряжений[1]. Помимо этого, $P_m$ и, следовательно, $\eta_s$ прямо пропорциональны $A$.

Значения $\eta_s$ такого идеального диода приведены на рис. 3.5. В более общем виде взаимосвязь между фотоэлектрическими параметрами показана на рис. 3.6, где принимается во внимание также и коэффициент концентрации солнечного излучения.

Из анализа приведенных зависимостей можно заключить, что наиболее эффективный способ повышения $\eta_s$ – это увеличение $A$ или уменьшение $J_0$. Однако $J_0$ возрастает почти экспоненциально при повышении $A$. Кривые постоянных значений $\eta_s$, рассчитанные с помощью (3.9), иллюстрируют эту взаимосвязь, а также показывают, что получение предельно высоких значений $\eta_s$ представляет собой более сложную задачу, требующую не только простого снижения $J_0$ или увеличения $A$.

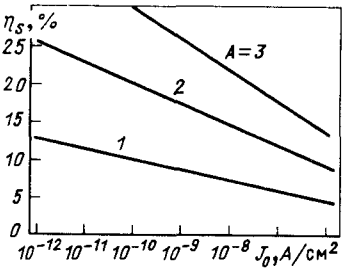
Анализ фотоэлектрических свойств элементов не будет полным, если не высказать по меньшей мере общих соображений относительно их предельного теоретического КПД. Соотношение между теоретическим КПД солнечных элементов с гомопереходом и шириной запрещенной зоны полупроводника установлено несколькими исследователями, например, [Prince, 1955; Loferski, 1956; Wolf, 1960], рассматривавшими материалы, обладавшие до некоторой степени идеальными свойствами, и идеализированные модели переходов. Несмотря на то что предсказываемые значения $\eta_s$ в определенной мере зависят от параметров, выбранных в качестве

---

* Под влиянием последовательного и шунтирующего сопротивлений наблюдается слабая зависимость $A$ от $ff$, которая изучена теоретически при ненулевых значениях $R_s$ [Pulfrey, 1978].

[1] Для случая $R_s = 0$ получено [Ghosh e. a., 1980] также и другое выражение для определения $ff$:

$$ff \approx \left[1 - \frac{1}{\ln(I_{sc}/I_0)}\right]\left\{1 - \frac{\ln[\ln(I_{sc}/I_0)]}{\ln(I_{sc}/I_0)}\right\}.$$



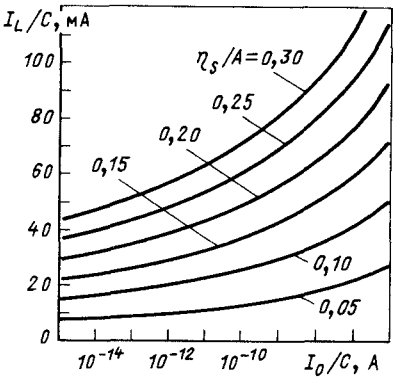




Рис. 3.5. Зависимость КПД $\eta_S$ идеального диода от $J_0$ при различных диодных коэффициентах; $J_L$ = 25 мА/см$^2$, $P_S$ = 100 мВт/см$^2$ и $R_S$ = 0

Рис. 3.6. Влияние на КПД $\eta_S$ идеального солнечного элемента с $R_S$ = 0 параметров $I_L$, $I_0$ и $A$. Температура равна 300 К, плотность падающего потока солнечного излучения при однократной облученности ($C$ = 1) составляет $P_S$ = 100 мВт/см$^2$

переменных, максимум кривых расположен вблизи энергий 1,4–1,5 эВ (рис. 3.7). При повышенных температурах максимумы смещаются в область больших значений ширины запрещенной зоны. Наличие максимума является следствием установления баланса между количеством полезно поглощенных фотонов солнечного излучения (увеличивающимся по мере уменьшения $E_g$*) и термически активированным прямым диодным током (который уменьшается при возрастании $E_g$, вызывая повышение $V_{oc}$).

Георетические расчеты КПД кремниевых солнечных элементов были выполнены [Wolf, 1971] при различных предположениях относительно свойств материалов и приборов. Например, в условиях АМ0 $\eta_s$ = 22% и $V_{oc}$ = 0,788 В (при $\tau_n$ = 10 мкс и $J_0 = 2{,}4 \cdot 10^{-15}$ А/см$^2$). Кроме того, исследовано [Graff, Fischer, 1979] влияние изменения времени жизни неосновных носителей заряда на $\eta_Q$, $ff$, $V_{oc}$ и $\eta_s$ элементов на основе Si.

Теоретическое определение КПД солнечных элементов с гетеропереходом затруднено из-за недостатка информации о механизмах переноса носителей заряда. Во многих типах гетеропереходов преобладает рекомбинационно-генерационный процесс в обедненном слое, однако при этом условия переноса носителей заряда могут настолько измениться под воздействием рекомбинации на границе раздела, краев энергетических зон и туннелирования, что становится невозможно предсказать значения $J_0$ и $A$.

Если же для упрощения предположить, что перенос носителей заряда обусловлен в основном их инжекцией и диффузией в квазинейтральной области поглощающего слоя ($A$ = 1), то расчет показанных на рис. 3.8 теоретических зависимостей КПД преобразования солнечной энергии

* Что приводит к росту тока, генерируемого элементом. – *Прим. ред.*

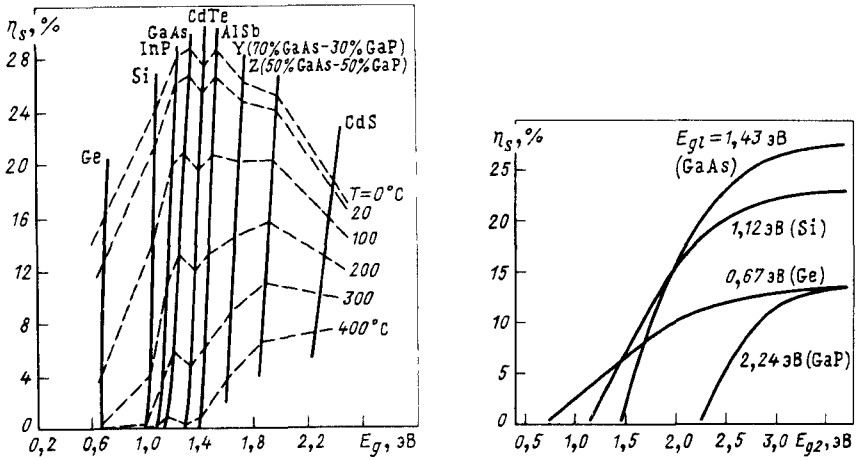



Рис. 3.7. Зависимости теоретического КПД $\eta_s$ в условиях АМО идеального солнечного элемента с гомопереходом ($A$ = 1) от ширины запрещенной зоны полупроводника и температуры при отсутствии рекомбинационных потерь носителей заряда на поверхности (концентрация носителей заряда в базовом слое элемента $N_B$ = $=10^{17}$ см$^{-3}$) [Wysocki, Rappaport, 1960]

Рис. 3.8. Результаты оценочных расчетов предельного теоретического КПД $\eta_s$ идеальных солнечных элементов с гетеропереходом ($A$ = 1) в зависимости от ширины запрещенной зоны $E_{g2}$ оптического окна при различной ширине запрещенной зоны $E_{g1}$ поглощающего слоя. Приняты следующие предположения: $\eta_Q$ = 1, полезная площадь прибора равна его полной площади, солнечный спектр отвечает условиям AM1,5 (см. рис. 3.3), $N_A = 10^{17}$ см$^{-3}$, поглощающие слои на основе всех рассмотренных материалов обладают проводимостью $p$-типа. Эффектом разрыва зоны проводимости можно пренебречь

упрощается. При этом полагают, что свет, поглощенный в слое окна, не дает вклада в фототок, а значения $\tau$ и $\mu$ достаточно велики.

Анализ показывает, что и в данном случае наиболее благоприятная ширина запрещенной зоны поглощающего слоя составляет 1,4 эВ, поскольку в рассмотренном примере поглощение света и основной вклад в протекающий через переход диодный ток определяются именно этим слоем. Впоследствии был выполнен более тщательный анализ КПД солнечных элементов с гетеропереходом [Sreedhar e. a., 1969; Sahai, Milnes, 1970].

Поскольку предсказываемые значения КПД существенно зависят от свойств материалов и приборов, интересно определить предельный теоретический КПД исходя из наиболее общих принципов. Подобное исследование было проведено [Shockley, Queisser, 1961*] на основе принципа детального равновесия при рассмотрении потоков излучения в системе, состоящей из Солнца, которое считается абсолютно черным телом, и

* В данной работе указан также ряд проблем, с которыми столкнулись специалисты в области фотоэлектричества (таких, как расхождение между наблюдаемыми и предсказываемыми значениями $A$, $J_0$ и $V_{oc}$) и которые до сих пор не решены.

солнечного элемента, и в предположении, что каждый фотон (проникающий в элемент) с энергией $h\nu > E_g$ создает единичный заряд $q$ при напряжении $V = E_g/q$. Полагая также, что коэффициент концентрации солнечного света равен единице и в полупроводнике происходит только излучательная рекомбинация носителей заряда в результате межзонных переходов, авторы определили КПД (30%), удовлетворяющий принципу детального равновесия и соответствующий оптимальной ширине запрещенной зоны 1,1 эВ. (Это значение энергии чрезвычайно близко к ширине запрещенной зоны Si – одного из наиболее распространенных химических элементов.)

Вопрос о предельном КПД обсуждался также и другими авторами [Mathers, 1977; Landsberg, 1977; De Vos, 1980]. На основе перечисленных предположений [Shockley, Queisser, 1961] было показано [De Vos, 1980], что для единичного солнечного элемента при теоретически максимальном коэффициенте концентрации солнечного излучения $C = 4{,}6 \cdot 10^4$ предельный КПД, удовлетворяющий принципу детального равновесия, $\eta_s = 40\%$. При неограниченном количестве элементов в каскадной структуре предельный КПД $\eta_s = 68\%$ при $C = 1$ и $\eta_s = 87\%$ при $C = 4{,}6 \cdot 10^4$.

С учетом условий, необходимых для получения КПД цикла Карно, было найдено [Rose, 1960] предельное напряжение холостого хода $V_{oc} = (E_g/q)(1 - T_c/T_R)$, где $T_c$ – температура солнечного элемента, $T_R$ – температура черного тела, излучение которого падает на элемент. Согласно этому соотношению для кремниевого солнечного элемента $V_{oc} = 1{,}07$ В.

Подразумевалось, что система элемент–радиатор обратима, потери фотонов в ней отсутствуют (при максимальной концентрации излучения) и в элементе поглощается почти монохроматическое излучение с энергией $E < h\nu < E_g + kT_c$. Полученные результаты [Shockley, Queisser, 1961] показывают, что предельное значение $V_{oc} = 0{,}83$ В (авторы использовали для Si $E_g = 1{,}09$ эВ; если же считать, что $E_g = 1{,}1$ эВ, то $V_{oc} = 0{,}85$ В).

## 3.2. ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО И ШУНТИРУЮЩЕГО СОПРОТИВЛЕНИЙ

В любом реальном солнечном элементе существуют потери мощности, поскольку $R_s > 0$ и $R_p < \infty$. Мы рассмотрим влияние $R_s$ и $R_p$ на характеристики элементов и способы его оценки. Во многих приборах достаточно ввести $R_s$ и $R_p$ в эквивалентную схему (рис. 3.9) в виде сосредоточенных сопротивлений таким образом, чтобы шунтирующие источник тока диод и $R_p$, а также включенное последовательно с ними сопротивление $R_s$ обеспечивали на выходе напряжение $V$ и ток $I$. Для получения более точной картины, особенно в случае применения в приборах тонких пленок, оказывающих сопротивление протеканию тока, следует исполь-

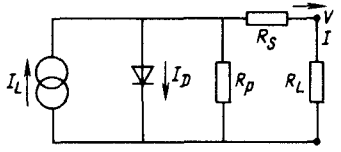



Рис. 3.9. Упрощенная эквивалентная электрическая схема солнечного элемента с нагрузочным сопротивлением

зовать различные модели распределенного сопротивления, расчет по которым можно осуществлять численными и аналитическими методами. И, наконец, мы кратко остановимся на физических причинах появления $R_s, R_p$ и контактного сопротивления.

### 3.2.1. Оценочный расчет потерь мощности на сопротивлениях $R_s$ и $R_p$

Влияние сосредоточенного последовательного сопротивления $R_s$ иллюстрирует рис. 3.10, где показано суммирование в графической форме напряжений (при одинаковых токах), определяемых вольт-амперной характеристикой элемента, а также приводится построение, позволяющее найти значение $R_s$ с помощью котангенса угла наклона $\varphi$, равного $R_s$.

При учете $R_s$ $V_{oc}$ не меняется, а $I_{sc}$ изменяется несущественно при довольно малых значениях $R_s$; при увеличении же $R_s$ характеристика элемента стремится к прямой с $\operatorname{ctg}\varphi = R_s$ и $ff$ приближается к 0,25. Аналогично влияние сосредоточенного сопротивления $R_p$ оценивается посредством суммирования при одинаковых напряжениях токов, определяемых вольт-амперной характеристикой элемента при нулевом шунтирующем сопротивлении и прямой с $\operatorname{ctg}\varphi = R_p$. В данном случае видно, что $I_{sc}$ сохраняет постоянное значение, тогда как $V_{oc}$ может немного измениться.

Допустимое значение $R_s$, обеспечивающее малые потери мощности, приближенно может быть найдено в предположении, что рабочая точка характеристики элемента отвечает режиму максимальной мощности, когда полные потери можно представить в виде $J_m^2 R_s$. Тогда доля потерь мощности $\mathcal{L}_s$ определяется как

$$\mathcal{L}_s = J_m^2 R_s/(J_m V_m) = J_m R_s/V_m \approx J_{sc} R_s/V_{oc}. \qquad (3.11)$$

Для того чтобы при $J_{sc}$ = = 40 мА/см$^2$ и $V_{oc}$ = 0,6 В доля потерь была меньше 3%, последовательное сопротивление квадратного сантиметра площади элемента не должно превышать 0,5 Ом.

Аналогично доля потерь мощности на шунтирующем сопротивлении записывается в виде

$$\mathcal{L}_p = (V_m^2/R_p)/(J_m V_m) =$$

$$V_m/(J_m R_p) \approx V_{oc}/(J_{sc} R_p), \qquad (3.12)$$

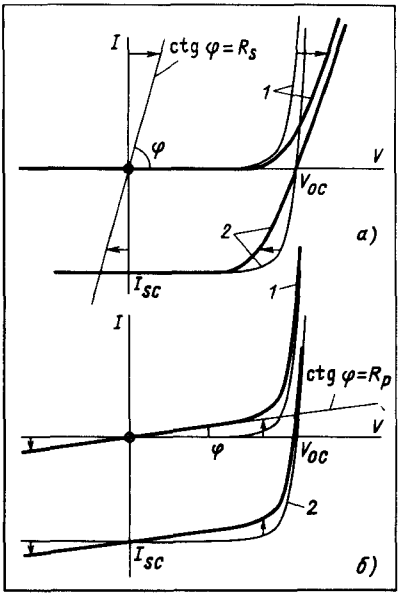



Рис. 3.10. Исследование графическим методом влияния последовательного (*а*) и шунтирующего (*б*) сопротивлений на темновые (*1*) и световые (*2*) вольт-амперные характеристики идеального солнечного элемента

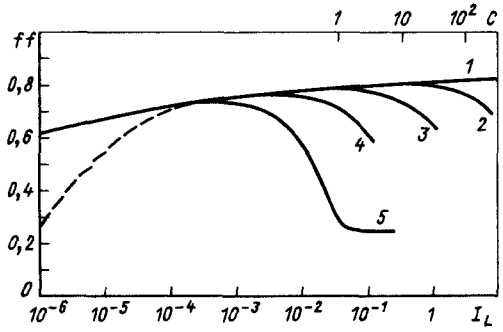



Рис. 3.11. Зависимости коэффициента заполнения $ff$ вольт-амперной характеристики от фототока $I_L$ и коэффициента концентрации излучения $C$ при различных значениях $R_s$ и $R_p$. Сплошные линии – $R_p \to \infty$ и $R_s = 0$ (*1*); 0,01 Ом (*2*); 0,1 Ом (*3*); 1 Ом (*4*) и 10 Ом (*5*); штриховая линия – $R_p = 10^5$ Ом, $R_s = 0$; $I_0 = 10^{-9}$ А/см$^2$; $A = 1$; активная площадь элемента 1 см$^2$

и для того чтобы потери, обусловленные $R_p$, не превышали 3%, $R_p$ каждого квадратного сантиметра площади солнечного элемента должно быть больше 500 Ом. Этот приближенный анализ обеспечивает достаточно точные результаты при $\mathcal{L}_s$ и $\mathcal{L}_p$, не превышающих 5%. При небольших потерях мощности $V_{oc}$ и $J_{sc}$ почти не изменяются, а наиболее существенное следствие этих потерь состоит в относительном уменьшении $ff$ на $(1 - J_{sc}R_s/V_{oc} - V_{oc}/(J_{sc}R_p))$.

Вольт-амперная характеристика элемента с учетом $R_s$ и $R_p$ имеет вид

$$I = I_0\{\exp[q(V - IR_s)/(AkT)] - 1\} + (V - IR_s)/R_p - I_L. \qquad (3.13)$$

При $R_s > 0$ справедливость принципа суперпозиции нарушается и световая вольт-амперная характеристика не может быть получена путем простого смещения темновой кривой.

С использованием параметра $\beta$, введенного в 3.1, можно получить точное выражение для определения $\eta_s$ и $ff$ модели элемента с сосредоточенными параметрами (рис. 3.9). При учете лишь $R_s$*

$$\beta = \left[1 + \frac{1}{1 + 2R_sI_L'\beta(q/(AkT))}\ln(\beta I_L'/I_0)\right]^{-1}, \qquad (3.14)$$

а $P_m$ и $ff$ записываются в виде

$$P_m = -(AkT/q)I_L'(1 - \beta)\ln(\beta I_L'/I_0) + R_sI_L'^2(1 - \beta)^2; \qquad (3.15)$$

$$ff = P_m/[I_{sc}(AkT/q)\ln(I_L'/I_0)]. \qquad (3.16)$$

Величина $I_{sc}$ должна находиться в знаменателе (3.16), поскольку при большом последовательном сопротивлении $I_L$ может отличаться от $I_{sc}$ ($I_L$ быстро определяется методом итераций).

Приведенные на рис. 3.11 зависимости $ff$ от $J_L$ (или, что эквивалентно, от облученности), учитывающие влияние последовательного и шунтирующего сопротивлений, представляют полезную информацию при предварительном исследовании экспериментальных солнечных элементов.

* В данном случае (3.6) еще справедливо, однако (3.7) неприменимо.

### 3.2.2. Модели с распределенными сопротивлениями

В большинстве случаев солнечные элементы имеют тонкий фронтальный слой, вдоль которого протекает ток, собираемый контактной сеткой. Поскольку потери мощности на сопротивлении рассредоточены по всему объему этого слоя, требуется рассмотрение более точных моделей. Схема солнечного элемента с сетчатой контактной структурой изображена на рис. 3.12. Последовательное сопротивление прибора содержит следующие составляющие: $R_g$ – сопротивление фронтальной контактной сетки; $R_{c1}$ и $R_{c2}$ – переходные контактные сопротивления (обратно пропорциональные площади контактов); $R_1(x) = \rho_1 x/(w t_1)$ – сопротивление растекания поверхностного слоя (или протеканию тока в плоскости этого слоя), зависящее от расстояния $x$ (здесь $\rho_1$ – объемное удельное сопротивление слоя и $t_1$ – его толщина); $R_2 = \rho_2 t_2 \mathcal{A}_D$ – сопротивление базового слоя в поперечном направлении ($\rho_2$ – объемное удельное сопротивление базового слоя, $t_2$ – толщина слоя и $\mathcal{A}_D$ – его площадь); $R_{s2}$ – распределенное сопротивление сплошного тыльного контакта.

Исходя из полного допустимого значения $R_s$ разработчик солнечного элемента может найти его распределение по отдельным составляющим с учетом ограниченных возможностей применения имеющихся в его распоряжении материалов для создания приборов. Подобный анализ осуществлялся [Riemer, 1978; Surreze, 1978] при разработке приборов с сетчатой контактной структурой.

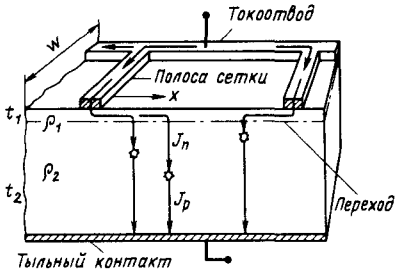
Распределенное сопротивление может быть найдено приближенно путем рассмотрения различных эквивалентных схем с сосредоточенными параметрами и более точно – численными методами с помощью ЭВМ при использовании моделей конечного числа элементов. Исследовали модели [Wolf, Rauschenbach, 1963], согласно которым в эквивалентной схеме, показанной на рис. 3.9, сосредоточенные сопротивления $R_s$ и $R_p$ дают эффекты второго и более высоких порядков малости. Задача о нахождении распределенного сопротивления решалась для двумерных структур [Fang, Hauser, 1978; Heizer, Chu, 1976], а также трехмерных при высокой степени концентрации излучения [Spaderna, Navon, 1978].

Решение задачи в аналитическом виде может оказаться полезным для простых структур, как, например, для одномерного случая, рассмотренного ниже. Полагают (рис. 3.13), что во фронтальном слое ток течет в плоскости этого слоя, а в базе и переходе – перпендикулярно плоскости прибора. Рассмотрим ограниченный плоскостями $x$ и $x + \Delta x$ элементарный объем $\Delta x t_1 w$ фронтального слоя. На границах плотность протекающего вдоль слоя тока $J_{in} = (dV/dx)|_x/\rho$ и $J_{out} = (dV/dx)|_{x+\Delta x}/\rho$. Разность $J_{out} - J_{in}$ уравновешивается плотностью тока $J(V)$, пересекающего плоскость перехода при рассматриваемом напряжении смещения $V$:

$$J_{out} t_1 w - J_{in} t_1 w = J(V) \Delta x w.$$

В результате разложения $(dV/dx)|_{x+\Delta x}$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x$ можно получить

$$d^2 V/dx^2 = J(V) \rho/t_1. \qquad (3.17)$$



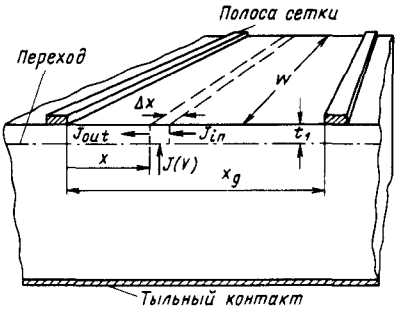




Рис. 3.12. Лиини тока в солиечном элемеите с сетчатой контактной структурой, у которого толщиа фронтального слоя $t_1$ зиачительио меньше толщины базового слоя $t_2$

Рис. 3.13. Схема поперечного сечения солиечного элемента с сетчатым фронтальным коитактом, применяемая для анализа распределеииого сопротивления

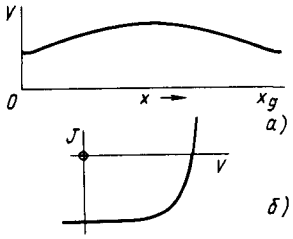



Рис. 3.14. Распределение напряжения между полосами контактной сетки элемента, изображеииого иа рис. 3.13, при его работе вблизи оптимальиой точки $P_m$ (*а*) и соответствующие зиачения напряжения иа вольт-амперной характеристике (*б*)

Решение (3.17) легко найти, предположив, что $J(V)$ постоянна и равна плотности тока $J_m$, соответствующей максимальной мощности, что обеспечивает параболическую зависимость $V(x)$, показанную на рис. 3.14*. Если потери мощности на сопротивлении не очень велики, то данное приближение оказывается достаточно точным. Приходящиеся на единицу площади потери мощности $P_l$ на распределенном сопротивлении связаны непосредственно с расстоянием $x_g$ между полосами контактной сетки:

$$P_l = J_m^2 \rho x_g^2/(12 t_1) \qquad (3.18)$$

("эквивалентное" последовательное сопротивление равно $\rho x_g/(12t_1)$). В аналитическом виде получено аналогичное решение для двумерной задачи [Handy, 1975; Wyeth, 1977].

При использовании модели конечного числа элементов точные результаты могут быть получены для более сложных конфигураций и электрических соединений диодов при нахождении как последовательного, так и шунтирующего распределенных сопротивлений. Суть данного метода поясняет рис. 3.15, где показано, как солнечный элемент первоначально представляют в виде длинной секции шириной, равной половине рас-

* Решение (3.17) иайдеио для случая $J = J(V)$ [Wysocki, 1961].

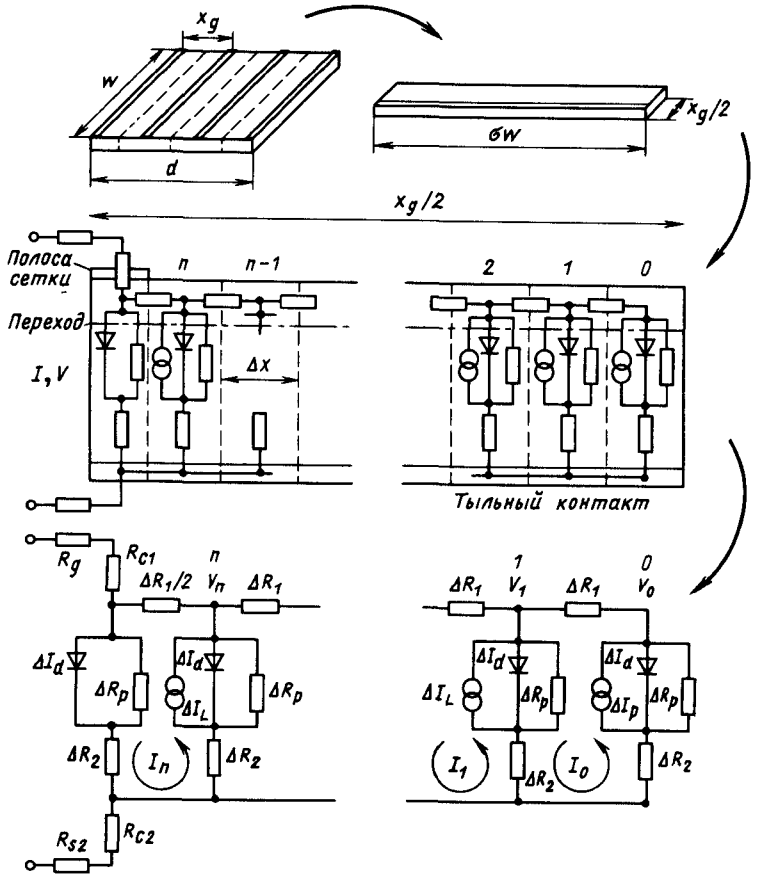



Рис. 3.15. Одномерная модель прибора с распределенными параметрами, используемая при анализе с помощью модели конечного числа элементов

стояния между контактными полосами, а затем эту секцию разделяют на конечное число элементов шириной $\Delta x$. Поскольку прямая $x_g/2$ является осью симметрии к правой части элемента, обозначенного цифрой "нуль", ток не течет.

В качестве пробного напряжения на этом элементе можно выбрать $V_0$, тогда легко рассчитать протекающий через элемент ток $I_0$, а затем $V_1, I_1$ и последующие значения вплоть до напряжения и тока на выходе прибора. Варьируя пробный параметр $V_0$, можно получить выходную вольтамперную характеристику прибора даже при более сложной диодной характеристике. Данную модель довольно просто усовершенствовать для решения двумерной задачи [Mitchell, 1977].

Расчеты выполнены для гипотетического солнечного элемента с гетеропереходом, имеющего следующие параметры: $x_g = 0{,}1$ см; $\mathscr{D}_D = 1$ см$^2$; $w = 1$ см; $t_1 = 2 \cdot 10^4$ см; $J_0 = 10^{-9}$ А/см$^2$; $A = 2$; $J_L = 0{,}03$ А/см$^2$. Сте-

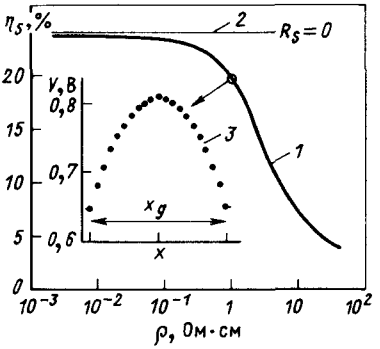



Рис. 3.16. Расчетная зависимость КПД преобразования солнечной энергии $\eta_S$ от удельного сопротивления $\rho$ оптического окна (*1*); то же, но при полном последовательном сопротивлении $R_S = 0$ (*2*); распределение напряжения $V$ между двумя полосами контактной сетки солнечного элемента в режиме, соответствующем максимальной мощности, при удельном сопротивлении фронтального слоя 1 Ом·см (*3*)

пень затенения поверхности контактной сеткой 5%. Все составляющие $R_S$, кроме распределенного сопротивления, 0,1 Ом·см$^2$.

Результаты этих расчетов, приведенные на рис. 3.16, показывают, что потери мощности во фронтальном слое пренебрежимо малы при его объемном удельном сопротивлении, не превышающем примерно 0,2 Ом·см.

Выполненный анализ позволяет сделать вывод о том, что $V_{oc}$ может уменьшаться (по сравнению со значением $V_{oc}$ при $R_S = 0$) при наличии существенного распределенного последовательного сопротивления вследствие закорачивания части структуры солнечного элемента, которая затенена контактной сеткой. Этот эффект играет особо важную роль в экспериментальных элементах, у которых $R_S$ может быть довольно большим, а площадь поверхности, затеняемой контактной сеткой, составляет значительную долю активной поверхности прибора.

### 3.2.3. Физические явления, обусловливающие последовательное и шунтирующее сопротивления

Вклады объемных сопротивлений легированного слоя и базовой области в $R_S$ определяются геометрическими параметрами солнечных элементов. Так, потери мощности в тонком фронтальном слое (где линии тока направлены вдоль поверхности прибора) будут несущественны при условии, что его удельное сопротивление $\rho_1 < 10^{-3} - 1$ Ом·см, тогда как в базовой области, где ток течет перпендикулярно поверхности, достаточным условием для сведения потерь к минимуму является $\rho_2 < 25-10^3$ Ом·см. Поскольку в некоторых случаях тонкие фронтальные слои солнечных элементов с гетеропереходами представляют собой поликристаллы, подвижность носителей в них ограничена рассеянием на границах зерен и для удельного сопротивления может быть характерна высокая степень анизотропии. В этих случаях необходимо создавать либо очень высокую концентрацию носителей заряда, либо наносить слой прозрачного проводящего окна. Более подробно данный вопрос рассмотрен в гл. 6.

Учет влияния внутренних изолирующих слоев в солнечном элементе (таких, как обедненные слои или слой диэлектрика в $p-i-n$-структуре) на последовательное сопротивление оказывается более сложным. Если

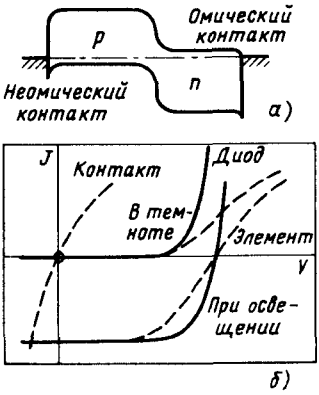



Рис. 3.17. Энергетическая зонная диаграмма солнечного элемента (*а*), влияние нелинейного сопротивления контакта на его вольт-амперные характеристики (*б*). Штриховые линии – вольт-амперная характеристика неомического контакта и результирующие выходные характеристики элемента

толщина этого слоя меньше диффузионной длины носителей заряда, меняющейся под воздействием локального электрического поля (1.5.1), то сопротивление по существу равно нулю. При толщине $i$-слоя, значительно большей $L_n$ и $L_p$, при токе, ограниченном процессами, протекающими в области пространственного заряда, и в случае высоких инжекционных токов сопротивление становится нелинейным и наблюдается зависимость $J \sim V^2$ [Rose, 1964].

При высоких коэффициентах концентрации солнечного излучения фотогенерированные носители заряда могут модулировать проводимость по мере того, как под действием света возрастает концентрация как неосновных, так и основных носителей ($n \approx p$). При этих условиях большему фототоку отвечает более высокая концентрация основных носителей заряда; независимо от значения $J_L$ падение напряжения на солнечном элементе не превышает нескольких $kT$.

Если полосы контактной сетки на поверхности фронтального слоя элемента удалены друг от друга на меньшее расстояние, чем диффузионная длина основных носителей заряда, то процесс их переноса регулируется диффузией, а не дрейфом в электрическом поле, и порядок падения напряжения между полосами сетки равен $kT$.

Контактное сопротивление $R_c$ является, вероятно, существенной составляющей $R_s$ в экспериментальных солнечных элементах. Большинство омических контактов представляет собой в действительности неидеальные диоды Шоттки с нелинейными характеристиками. Рисунок 3.17 иллюстрирует влияние таких "квазиомических" контактов на темновую и световую характеристики элемента. Как видно, "прямая" характеристика контакта накладывается на световую характеристику элемента, отвечающую режиму генерации энергии. Теория омических контактов рассмотрена кратко в 2.8.

Контактное сопротивление можно измерить, применяя различные электрические схемы [Berger, 1972; Cox, Strack, 1967].

Сущность одного из методов измерений – трехзондового – поясняет рис. 3.18. Через контакт *3*, соединенный с вольтметром, который обладает большим полным сопротивлением, протекает очень малый ток, и поэтому падение напряжения на нем пренебрежимо мало; контакт *3* чувствителен к потенциалу внутри полупроводника. Варьируя ток, про-

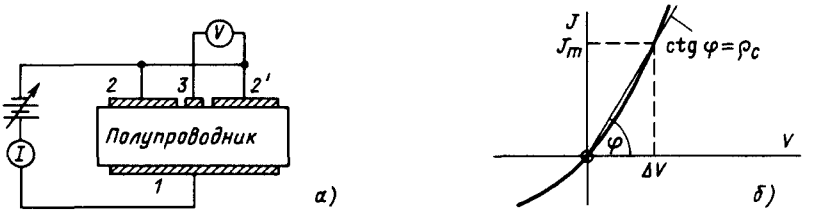



Рис. 3.18. Схема для измерения сопротивления контактов (*2* и *2'*) трехзондовым методом (*а*) и измеряемая вольт-амперная характеристика (*б*). Для нахождения $\rho_c$ в рабочей точке удобно определять котангенс угла наклона секущей, проведенной через точку $J = J_m$, например, в условиях AM1, поскольку ctg $\varphi = \rho_c$

ходящий через контакты *2* (а также *2'*) и *1*, можно измерить вольт-амперную характеристику *2* и *2'* и контактное сопротивление $R_c$. Интерпретация подобных данных требует критического анализа, поскольку после осуществления определенных операций по созданию контактов на поверхности полупроводника может остаться тонкий слой сильно проводящего материала, который по существу вызовет закорачивание *2* и *3*, что приведет к получению очень низких значений $R_c$.

Согласно определению удельное сопротивление контакта

$$\rho_{c0} = dV/dJ|_{V=0} = R_{c0}\ \mathcal{A}_c, \tag{3.19}$$

где $\mathcal{A}_c$ – площадь контакта. В большинстве случаев контакты не обладают хорошими омическими свойствами, и поэтому $\rho_{c0} = \rho_c(V)$. Поскольку нас интересует падение напряжения $\Delta V$ в рабочем режиме, удобно рассматривать эффективное удельное сопротивление контакта

$$\rho_c = \Delta V/J_m,$$

где $J_m$ – плотность тока, соответствующая максимальной мощности при определенной степени концентрации солнечного излучения (рис. 3.18).

При пренебрежимо малых омических потерях мощности ($I^2R_s$) удельное сопротивление контакта под полосами фронтальной сетки, как правило, не должно превышать 0,01 Ом·см$^2$ в условиях AM1 при 7,5%-ном затенении поверхности контактной сеткой, тогда как для тыльного контакта большой площади требуется выполнения условия $\rho_c \leqslant 0{,}2$ Ом·см$^2$.

## 3.3. ДРУГИЕ СПОСОБЫ АНАЛИЗА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

### 3.3.1. Анализ коэффициента собирания носителей заряда при протекании тока

В предыдущих примерах предполагалось, что коэффициент собирания носителей заряда $\eta_Q$ не зависит от приложенного напряжения смещения. Однако во многих реальных элементах, и в особенности в гетеропереходах с несогласованными параметрами кристаллических решеток, $\eta_Q$ уменьшается при прямом смещении, что приводит к снижению *ff*

и $V_{oc}$. Анализ этого вопроса затруднен из-за нелинейности уравнений и отсутствия конкретных данных о свойствах материала в обедненном слое.

Рассмотрение изменения $\eta_Q$ при вариациях приложенного напряжения как возмущения по отношению к характеристикам идеального элемента позволяет прогнозировать особенности процесса переноса фотогенерированных носителей заряда, не прибегая к решению уравнения переноса в обедненном слое в неравновесных условиях. Поскольку этот метод анализа основан на линейной суперпозиции темнового тока и фототока в обедненном слое, он является приближенным. Во многих случаях его применение возможно при простом учете возмущений, относящихся ко всем составляющим и множителям в выражении для коэффициента собирания и возникающих при вариациях напряжения смещения и длины волны света.

## 3.4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЛУЧЕННОСТИ НА КПД СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Значения облученности и температуры, характерные для космического применения фотоэлектрических преобразователей, заключены в диапазонах $P_s/P_{s0} = 0{,}03 \div 2$ (здесь $P_{s0}$ – солнечная облученность на границе космоса и воздушной атмосферы Земли) и от $-125$ до $+140°C$, соответствующих орбитам Юпитера и Меркурия. Для наземной фотоэлектрической системы с концентраторами излучения облученность может превышать $10^3$ $P_{s0}$ при регулировании температуры таким образом, чтобы она не превышала более чем на 5–10°C температуру теплосброса (которую при необходимости получения полезной тепловой энергии можно поддерживать на уровне $T > 100°C$).

### 3.4.1. Зависимость $J_0$ и $A$ от облученности

У некоторых типов солнечных элементов с гетеропереходом, элементов с МДП-структурой и, в частности, на основе $Cu_xS - CdS$ наблюдаются вариации $J_0$ и $A$ (или одного из указанных диодных параметров) при изменении уровня облученности или длины волны излучения. Наиболее ярко этот эффект проявляется, когда между ловушечными центрами, расположенными в области перехода или вблизи него, и зоной проводимости или валентной зоной тепловой обмен носителями заряда замедлен (т. е. речь идет о так называемых медленных состояниях); при этом возможно изменение степени заполнения ловушек и, следовательно, их заряда при воздействии освещения. Кремниевым элементам данный эффект свойствен в меньшей мере.

Изменение $J_0$ и $A$ может быть вызвано поглощением света состояниями вблизи границы раздела, в объеме материала у перехода или в диэлектрическом слое элементов с МДП-структурой, причем в любом из этих случаев возможно изменение профиля распределения концентрации носителей заряда в переходе. В элементах на основе $Cu_xS - CdS$ вариации $J_0$ и $A$ связаны с изменением при освещении концентрации ионизированных доноров или акцепторов, что в свою очередь сказывается на ширине обед-

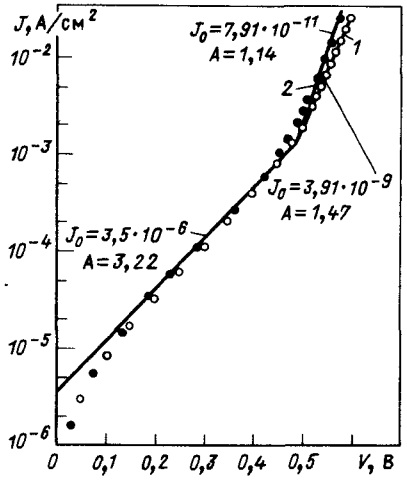



Рис. 3.19. Темновая вольт-амперная характеристика (*1*) и зависимость $J_{sc}$ от $V_{oc}$ (*2*) для кремниевого солнечного элемента с $p-n$-переходом – наземного эталонного элемента NASA, имеющего в условиях AM1 КПД 13,6%

ненного слоя, форме потенциального барьера в области перехода и, наконец, на процессе переноса носителей заряда через переход.

Известно, что такие же примесные центры обусловливают фотопроводимость однородного по составу сульфида кадмия CdS, легированного Cu, при аналогичных спектральных и температурных характеристиках, однако в элементах со структурой $Cu_xS-CdS$ процессы в области перехода не являются следствием лишь фотопроводимости [Fahrenbruch, Bube, 1974].

Существование различий между темновой зависимостью $\lg J$ от $V$ и $\lg J_{sc}$ от $V_{oc}$, измеряемой при переменной облученности, свидетельствует о наличии связи $J_0$ и $A$ с уровнем светового потока. Данные для кремниевых солнечных элементов с гомогенным переходом приведены на рис. 3.19. Однако поскольку при этих измерениях облученность колеблется в широких пределах, то, как правило, невозможно установить, какой из параметров ($J_0$ или $A$) изменяется. Кроме того, данный метод не позволяет разделить следующие эффекты: изменения $J_0$ и $A$, а также зависимость коэффициента собирания носителей заряда от напряжения смещения $H(V)$. Однако на зависимость $\lg J_{sc}$ от $V_{oc}$ не оказывает влияния последовательное сопротивление, если его значение невелико. В солнечных элементах на основе $Cu_xS-CdS$ изменения параметров $J_0$ и $A$ столь существенны, что световая и темновая вольт-амперные характеристики пересекаются[1].

Более полную количественную информацию об изменении $J_0$ и $A$ иногда можно получить с помощью сравнения темновой вольт-амперной характеристики с аналогичной характеристикой, соответствующей постоянному уровню облученности (смещенной по отношению к предыдущей кривой на $J_L$). В выбираемых для анализа данных следует использовать только высокие значения токов вследствие большой погрешности измерений $J_L$. При этом зависимость $H(V)$ будет проявляться очень слабо, в противном случае ее влияние необходимо учитывать теоретически.

[1] Существование зависимости $H(V)$ само по себе не может вызвать пересечения световой и темновой вольт-амперных характеристик, поскольку даже при $H(V)$, приближающихся к нулю, $J$ при освещении не может превысить своего темнового значения.

### 3.4.2. Тепловые характеристики

При изучении температурной зависимости КПД преобразования солнечной энергии можно раздельно рассмотреть аналогичные зависимости $J_{sc}$, $V_{oc}$ и $ff$ [Wysocki, Rappaport, 1960].

Зависимость $J_{sc}$ от температуры обусловлена главным образом наличием связи последней с диффузионной длиной неосновных носителей заряда $L = (\mu kT\tau/q)^{1/2}$. Если солнечный элемент обладает высоким начальным значением коэффициента собирания $\eta_Q$, то изменения $L$ при разных температурах влияют на него несущественно [см. (1.19)]; лишь у элементов с низкими начальными $\eta_Q$ изменения $L$ могут значительно воздействовать на $J_L$. Помня об этом, рассмотрим влияние температуры на $L$ и $J_L$.

Сложная связь времени жизни $\tau$ неосновных носителей заряда и температуры обусловлена тем, что на $\tau$ оказывают влияние взаимное положение энергетических уровней рекомбинационных центров и квазиуровней Ферми, а также температурная зависимость сечений захвата этих центров. Простым примером может служить рекомбинационный центр донорного типа с энергетическим уровнем $E_i$ и сечением захвата $\sigma_n$ (обусловленным кулоновским взаимодействием), которое уменьшается с ростом температуры пропорционально $T^{-2}$. Следовательно, $\tau_{no} = 1/(N_r \sigma_n \nu_{th})$ изменяется пропорционально $T^{3/2}$.

Расчеты, выполненные с использованием соотношения Шокли—Рида, показывают, что время жизни электронов $\tau_n$ при температуре 300 К медленно возрастает при повышении температуры до тех пор, пока $n_i$ не достигнет значения $N_A\tau_{no}/\tau_{po}$. Наличие сильной температурной зависимости $n_i$ (когда ее значения превышают $N_A\tau_{no}/\tau_{po}$) приводит к тому, что $\tau$ увеличивается почти экспоненциально при возрастании $T$. Экспериментально наблюдаемое в кремнии изменение $\tau_n$ представляет собой плавное возрастание $\tau_n$ при повышении $T$ (приближенно пропорциональное $T^{1,5}$ при $T \approx 300$ К в условиях низкого уровня инжекции) [Othmer, Chen, 1978].

Характер температурной зависимости подвижности носителей заряда определяется основным механизмом рассеяния. Например, если преобладает рассеяние носителей на акустических фононах, то подвижность изменяется пропорционально $T^{-m}$, где в наиболее простом случае $m = 1{,}5$. При невысоком уровне легирования кремния наблюдаемые вариации $\mu$ можно описать приближенно $\mu \sim T^{-2}$, и поэтому $L$ почти не зависит от температуры. В случае же GaAs повышение $T$ сопровождается более ярко выраженным возрастанием $L$ вследствие более сильной зависимости $\tau$ от $T$.

Небольшое смещение края оптического поглощения при вариациях температуры вызывает изменение $J_{sc}$ (которое можно найти для любого конкретного спектра солнечного излучения). Это изменение относительно невелико (например, для Si $(\Delta J_{sc}/J_{sc})/\Delta T \approx 0{,}03\%/^\circ$ С)*. Кроме

* Для Si $dE_g/dT = -4 \cdot 10^{-4}$ эВ/°С, и при энергии фотонов 1,1 эВ в спектре солнечного излучения, соответствующем условиям AM1,5, $d\Gamma/dE \approx 1{,}5 \cdot 10^{17}$ см$^{-2} \times$ $\times$ с$^{-1} \cdot$ эВ$^{-1}$. Вопрос о влиянии вариаций температуры на поглощение света обсуждался в [Spaderna, Navon, 1978].

того, небольшое увеличение $J_{sc}$ с ростом температуры является следствием изменения собственно коэффициента поглощения света при вариациях температуры [Shumka, 1970].

Согласно экспериментальным данным у большинства высококачественных кремниевых солнечных элементов $J_{sc}$ почти постоянна и незначительно возрастает при повышении температуры. Пример температурной зависимости $J_{sc}$ приведен на рис. 3.20.

Уменьшение $V_{oc}$ и $ff$ при повышении температуры вызвано в основном изменением $n_i$; $J_0$ возрастает экспоненциально по мере роста $T$, что приводит почти к линейному спаду $V_{oc}$ при увеличении $T$. В общем случае для области, расположенной по одну сторону гомогенного перехода, при $A = 1$ справедливо соотношение

$$V_{oc} = (kT/q)\ln(J_{sc}/J_0), \tag{3.20}$$

при

$$J_0 = (D/\tau)^{1/2} \cdot n_i^2/N_A = BT^3 (D/\tau)^{1/2} \exp(-E_g/(kT)), \tag{3.21}$$

где параметры, практически не зависящие от температуры, обобщены в виде константы $B$. Уравнение (3.20) можно представить в виде

$$V_{oc} = (E_g/q) - (kT/q)\ln[(D/\tau)^{1/2} T^3 B/J_{sc}]. \tag{3.22}$$

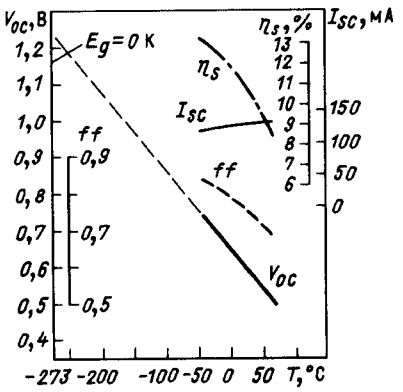
Здесь член уравнения, определяемый логарифмической функцией, больше нуля, и его изменение при вариациях температуры незначительно. Пример температурной зависимости $V_{oc}$ показан на рис. 3.20.

Температурной зависимостью $V_{oc}$ часто пользуются для оценки эффективной высоты барьера в экспериментальных фотоэлектрических приборах. Так, с помощью (3.22) для области диода Шокли, расположенной по одну сторону перехода, при экстраполяции измеренной зависимости $V_{oc}$ от $T$ к точке $T = 0$ К по величине отрезка, отсекаемого на оси температур, определяется значение $E_g/q$.

Обычно $ff$ довольно резко уменьшается при возрастании температуры, как это показано на рис. 3.20. Изменения $ff$ можно рассчитать с помощью (3.8) и (3.10), однако вычисления слишком сложны, чтобы их излагать подробно.

Козффициент полезного действия преобразования солнечной энергии элементов с гомогенным переходом на основе кремния, определяемый с помощью соотношения $\eta_s = V_{oc}J_{sc}ff/P_s$, достигает максимального значения при температурах от $-150$ до $-100$°С; при температуре, близкой к 25°С, КПД изменяется со скоростью $\Delta\eta_s/\Delta T \approx -0{,}05\%/$°С (см. рис. 3.20). Опубликованные данные [Arora, Mathur, 1981] позволяют сопоставить теоретические и экспериментальные температурные зависимости фотоэлектрических параметров кремниевых солнечных элементов.

Поскольку в GaAs, как правило, наблюдается более резкое возрастание $L$ при повышении температуры, максимальное значение $\eta_s$ солнечных элементов на основе GaAs отвечает более высоким температурам (от $-100$ до $-50$°С). Как следует из рис. 3.21, при температуре вблизи 25°С КПД снижается со скоростью $\Delta\eta_s/\Delta T \approx -0{,}033\%/$°С.



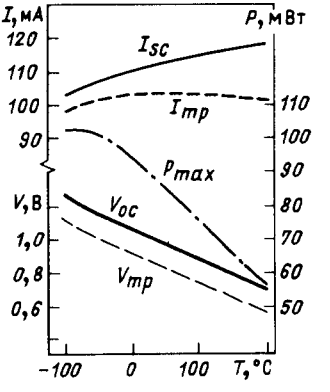




Рис. 3.20. Температурные зависимости фотоэлектрических параметров экспериментального кремниевого солнечного элемента площадью 4 см$^2$ при $P_S$ = 140 мВт/см$^2$. Кривая $V_{OC}(T)$ экстраполирована к $T$ = 0 К

Рис. 3.21. Температурные зависимости фотоэлектрических параметров в условиях AM0 при $T$ = 25 °С солнечного элемента иа основе AlGaAs – GaAs с $\eta_S$ = 16,4%

Температурные зависимости фотоэлектрических параметров других типов приборов с гетеропереходом или барьером Шоттки, в которых протекание тока связано главным образом с тепловой инжекцией носителей заряда, качественно аналогичны рассмотренным [Fischer-Colbrie e. a., 1976]. В гетеропереходах при повышенных температурах $\eta_S$ обычно довольно резко возрастает при увеличении ширины запрещенной зоны узкозонного полупроводника. Поэтому широкозонные материалы в большей степени подходят для использования в сочетании с концентраторами излучения и в высокотемпературных системах других типов.

Если процесс протекания тока хотя бы частично обусловлен туннелированием носителей заряда, как зто происходит в солнечных элементах на основе $Cu_xS-CdS$ и с МДП-структурой, то полагают, что $V_{oc}$ и $ff$ могут в меньшей мере зависеть от температуры. Температурные зависимости фотоэлектрических параметров элементов с МДП-структурой в настоящее время изучены недостаточно глубоко.

При работе элементов в условиях низкой температуры возникают особые проблемы: если подвижность носителей заряда определяется их рассеянием заряженными примесями, то возможно значительное уменьшение $L$ и, следовательно, $J_{sc}$. При низких температурах контакты могут утратить свои омические свойства, что приведет к существенному уменьшению $ff$. В кремниевых солнечных элементах последняя проблема в значительной мере устранена благодаря созданию на тыльной поверхности (посредством диффузии Al) $p^+$-слоя.

### 3.4.3. Эффекты, связанные с высоким уровнем облученности

Для исследования зависимости КПД преобразования солнечной энергии от облученности представляется целесообразным (вследствие сложности получаемых уравнений) использовать в основном численные методы анализа [Spaderna, Navon, 1978]. При изучении зависимости $\eta_s$ от облученности раздельное рассмотрение вариаций $J_{sc}$, $V_{oc}$ и $ff$, как это мы уже делали, не имеет физического смысла. Установлено, что при высоких уровнях облученности влияние последовательного сопротивления элемента на $ff$ оказывается более существенным по сравнению с воздействием сопутствующего повышения температуры.

Плотность фототока $J_L \approx -J_{sc}$ прямо пропорциональна плотности потока фотонов Г, если время жизни неосновных носителей заряда не зависит от Г. Активное перемещение носителей заряда при повышенных плотностях потоков фотонов способствует насыщению рекомбинационных центров, увеличению времени жизни и, следовательно, коэффициента собирания носителей [Vasil'ev e. a., 1975]. Предположим, что в поглощающем слое проводимости $p$-типа имеются рекомбинационные центры донорного типа, образующие энергетический уровень $E_r = E_i$, а время жизни носителей заряда ($\tau_n \approx \tau_{n0}$) не зависит от концентрации фотогенерированных носителей до тех пор, пока $n_p$ не достигнет $N_A$ ($\tau_{n0}/\tau_{p0}$)*. В том случае, когда концентрация электронов превышает это значение, существенное увеличение времени жизни носителей заряда приводит к появлению сверхлинейной зависимости $J_L$ от Г у элементов, обладающих низкими начальными значениями $\eta_Q$. Если же они велики, то изменение $\eta_Q$ при вариациях облученности мало и сверхлинейность незначительна. Сверхлинейная зависимость $J_L$ от Г наблюдалась [Но е. a., 1977; Но, Mathias, 1978] у солнечных элементов на основе кремниевых лент, полученных методом EFG–вытягивания из расплава через фильтры. Данные этих авторов, подтвержденные результатами отдельных измерений, свидетельствуют о том, что диффузионная длина неосновных носителей заряда увеличивается при возрастании потока фотонов.

Напряжение холостого хода повышается с ростом облученности в соответствии с соотношением $V_{oc} \backsim \ln [J_L (\Gamma)/J_0]$ до тех пор, пока при высоком уровне инжекции не станут справедливыми более сложные закономерности. К эффектам, характерным для высокого уровня инжекции, относятся падение напряжения в обедненном слое в области перехода, которое становится заметным при высоких $V_{oc}$, и изменение $A$ от $A$ = = 1 до 2.

На рис. 3.22 показан интересный пример, иллюстрирующий влияние сильной облученности на характеристики $p-i-n$-структуры с учетом того, что время жизни неосновных носителей заряда во фронтальной части поглощающего слоя увеличивается при повышении их концентрации в результате инжекции под действием прямого напряжения смещения. Следовательно, при прямом смещении значение $J_L$, по-видимому, должно быть больше, чем при отсутствии напряжения [Swanson, 1979].

---

* Так, при захвате носителей заряда рекомбинационным центром донорного типа под действием сил кулоновского притяжения $\tau_{p0} \approx 10^3 \tau_{n0}$.

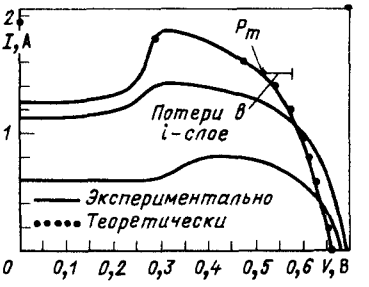



Рис. 3.22. Вольт-амперные характеристики кремниевого солнечного элемента с $p-i-n$-структурой активной площадью 0,22 см$^2$ при высоком уровне облученности

При $R_s = 0$ коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики $ff$ увеличивается по мере повышения облученности элементов (рис. 3.11). Влияние ненулевого последовательного сопротивления на $ff$ становится существенным при сильной облученности. Для того чтобы потери мощности были незначительны, необходимо обеспечить выполнение соотношения $R_s < V_{oc}\mathcal{L}_s/J_{sc}$, где $\mathcal{L}_s$ – допустимая доля омических потерь $I^2R_s$, определяемая из (3.11). В условиях AM1 предельное допустимое значение $R_s$ составляет 0,5 Ом·см$^2$ и, следовательно, при повышенных облученностях должно выполняться условие $R_s \leqslant 0{,}5$ С$^{-1}$ Ом·см$^2$

У элементов, которые предполагается использовать при $C = 10^3$, трудно достигнуть значений $R_s < 5\cdot10^{-4}$ Ом·см$^2$, так как для этого требуются контактная сетка специальной формы[1] с близко расположенными полосами и низкое сопротивление контактов. Зависимости $ff$ от коэффициента концентрации излучения для различных $R_s$ (без учета изменения параметров при вариациях температуры) показаны на рис. 3.11.

При наличии хорошего теплоотвода $\eta_s$ возрастает почти по логарифмическому закону по мере повышения облученности до тех пор, пока под влиянием высокого уровня инжекции и последовательного сопротивления при увеличении $C$ не начнется насыщение или даже спад $\eta_s$.

## 3.5. АНАЛИЗ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ

Анализ потерь энергии чрезвычайно полезен при оптимизации элементов. Оценив перспективы снижения потерь энергии каждого вида, оптимизацию приборов можно проводить, устраняя потери какого-либо одного вида. Такой способ анализа, аналогичный выполненному Вольфом [Wolf, 1971], иллюстрирует рис. 3.23. Потери энергии можно разделить на следующие основные составляющие:

$h\nu > E_g$ – термализация (передача энергии решетке) горячих носителей заряда с энергией вблизи края соответствующей зоны;

$h\nu < E_g$ – прохождение через элемент фотонов низких энергий, не сопровождающееся генерацией электронно-дырочных пар;

$\eta_Q$ – неполное собирание фотогенерированных носителей заряда;

$qV_{oc} < E_g$ – рекомбинационные потери носителей заряда в переходе, определяемые диодными параметрами;

---

[1] Контактная сетка специальной формы создается, например, у многопереходных солнечных элементов с вертикальными переходами (4.6.1) и у элементов с $V$-образными канавками.

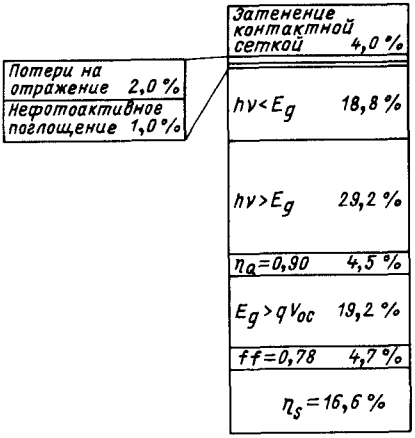



Рис. 3.23. Распределение потерь энергии в кремниевых солнечных элементах при работе в условиях AM1,5 (рис. 3.3). Для каждого вида потерь энергии указана теряемая доля исходного значения $P_s$. Потери на $R_s$ включены в $ff$. Диодные параметры выбраны равными $J_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ А/см$^2$ и $A = 1$

$ff$ – потери мощности в диоде при прямом напряжении смещения, равном $V_m$;

$R_s, R_p$ – омические $(I^2R)$ потери мощности на последовательном и шунтирующем сопротивлениях (обычно учитываемые в $ff$);

потери на отражение – отражение света от фотоприемных поверхностей;

доля полезной фотоактивной площади элемента – затенение поверхности контактной сеткой;

нефотоактивное поглощение – поглощение света просветляющим покрытием, дефектами и т. д.

Среди перечисленных видов потерь энергии лишь два первых являются неустранимыми, если только не применяются варизонные структуры с переменной шириной запрещенной зоны, оптические устройства с расщеплением спектра солнечного излучения или системы с предварительным преобразованием одной части солнечного спектра в другую, более подходящую для фотоактивного поглощения используемым солнечным элементом. Потери третьего и четвертого видов определяются как законами термодинамики, налагающими ограничения на эффективность разделения носителей заряда, так и собственно диодными параметрами[1]. Остальные виды потерь относятся к устранимым.

Глава 4

# КРЕМНИЕВЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Кремний – наиболее изученный полупроводниковый материал, а изготовленные из него солнечные элементы на основе гомогенного $p-n$-перехода являются, по-видимому, простейшими фотоэлектрическими преобразователями. В 1981 г. кремниевые солнечные элементы с $p-n$-переходом были единственными серийно выпускаемыми промышленностью.

---

[1] Например, для диода Шокли справедливо равенство

$$qV_{oc} = E_g - kT \ln \{qN_C N_V [(D_n/\tau_n)^{1/2}/N_A + (D_p/\tau_p)^{1/2}/N_D]/J_L\}.$$

## 4.1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Кремниевый солнечный преобразователь был изобретен в 1953 г. научными сотрудниками Bell Laboratories в период, когда уже ощущалась потребность в фотоэлектрическом преобразовании энергии.

В это время Чапен занимался проблемой источников энергии для систем дальней связи, а Фуллер использовал твердофазную диффузию для создания кремниевых $p-n$-переходов большой площади. Впоследствии Пирсон при исследованиях мощных выпрямителей, изготовленных по технологии Фуллера, обнаружил их необычную чувствительность к свету и тем самым предложил решение назревшей проблемы фотоэлектрического преобразования энергии.

При испытаниях диодов Пирсона, изготовленных на основе литиево-диффузионного кремниевого $p-n$-перехода, в условиях солнечного освещения был получен КПД $\eta_s \simeq 4\%$, т. е. более чем в 5 раз больший, чем у ранее известных кремниевых фотоэлектрических преобразователей. Однако вследствие высокой диффузионной способности атомов Li устройства обладали некоторой нестабильностью даже при комнатной температуре. Фуллером была развита технология диффузионного введения бора, и в 1954 г. опубликовано описание стабильного кремниевого солнечного элемента с КПД $\eta_s = 6\%$ [Chapin e. a., 1954].

Первое практическое применение солнечных элементов было осуществлено в 1955 г. при испытаниях 9-ваттной батареи для питания телефонного ретранслятора, установленного в штате Джорджия (США). Непрерывная шестимесячная работа батареи – несомненное техническое достижение, однако тогда же была установлена экономическая нецелесообразность использования подобного источника питания для этих целей.

Эра спутников дала новый импульс для продолжения исследований в этой области. Впервые фотоэлектрические солнечные преобразователи были использованы в космосе начиная с запуска на орбиту Авангарда-1 17 марта 1958 г.[1] Радиопередатчик этого спутника, получающий питание от солнечной батареи, подавал сигналы в течение 8 лет до выхода из строя элементов из-за радиационного повреждения.

Начиная с этого времени цены на кремниевые солнечные элементы начали быстро падать в связи с развитием технологии (рис. 4.1), а КПД их возрос до 15–17%, что соответствует солнечному спектру за пределами земной атмосферы, т. е. при нулевой воздушной массе (AM0). До 1977 г., когда впервые на нескольких советских спутниках были применены солнечные элементы на основе GaAs, единственным серьезным конкурентом кремниевых элементов являлись тонкопленочные элементы на основе $Cu_xS-CdS$, от которых ожидали повышенной радиационной стойкости. Однако в этих элементах не удалось достичь КПД, приемлемых для использования в космосе. С развитием наземной солнечной энергетики, основанной на фотоэлектрическом преобразовании, ситуация снова ослож-

[1] В этом же году советские исследователи успешно испытали более радиационно стойкие солнечные элементы $n-p$-типа (полученные диффузией фосфора в базовый кремний $p$-типа) на борту третьего советского искусственного спутника Земли. – *Прим. ред.*

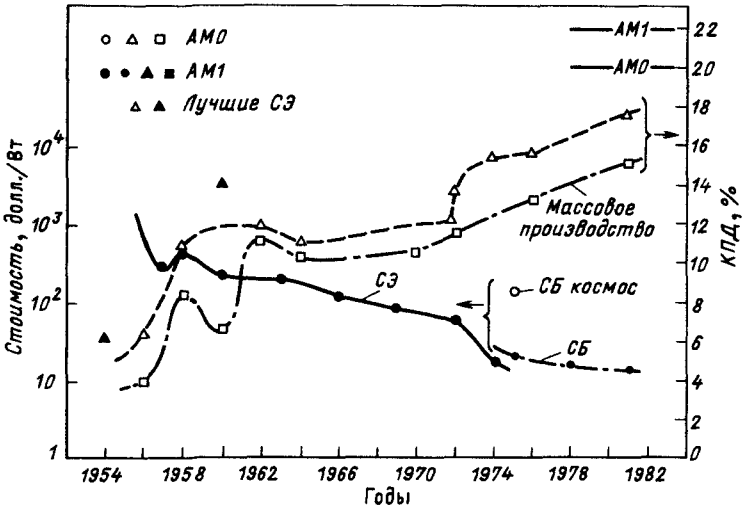



Рис. 4.1. Коэффициент полезного действия кремниевых моиокристаллических солиечных элементов и батарей. Стоимости 1 Вт генерируемой ими мощности в различиые годы ($T \simeq 300$ К) указаны по дате установления расцеики без учета инфляции и приведены для солиечных элементов и батарей наземного применения, за исключением данных по 1975 г. для батареи космического примеиения. Большая их часть до 1972 г. взята из работы Вольфа. Горизоитальные линии в правом верхнем углу — предельные зиачения КПД при условиях освещения АМ0 и АМ1, которые можно реализовать иа практике

нилась, и многие устройства, включая концентраторные системы на основе GaAs и различные тонкопленочные солнечные злементы, возможно, окажутся конкурентоспособными по сравнению с солнечными, использующими монокристаллический кремний.

В последние несколько лет наблюдается тенденция улучшения характеристик серийно выпускаемых кремниевых солнечных злементов, главным образом за счет уменьшения потерь носителей заряда, рожденных коротковолновой частью солнечного спектра в переднем слое $n$-типа проводимости, увеличения напряжения холодного хода $V_{oc}$ (путем варьирования уровней легирования) и повышения радиационной стойкости.

В книге не ставится цель подробно изложить историю развития технологии изготовления кремниевых солнечных злементов. Читатель, интересующийся этим вопросом, может получить подробные сведения об этом из соответствующих статей [Wolf, 1972; Smits, 1976]. Тем не менее следует отметить несколько значительных этапов в усовершенствовании элементов: создание "стандартного" солнечного злемента на основе $p-n$-структуры ($\eta_s$ = 10,4% в условиях АМ0); фиолетового злемента ($\eta_s$ = 14%); CNR-элемента фирмы Comsat с не отражающей свет текстурированной поверхностью ($\eta_s$ = 16%). Следующий этап в технологии — создание BSF-элементов с электрическим полем вблизи тыльной по-

верхности, снижающим потери носителей заряда у этой поверхности. Такая идея появилась в 1960 г. [Dale, Rudenberg, 1960], но ее практическая реализация была осуществлена лишь в 1972 г. [Mandelkorm, Lamneck, 1972].

На примере фиолетового элемента, созданного фирмой Comsat [Lindmayer, Allison, 1973], можно продемонстрировать направления указанных усовершенствований. В этом элементе существенно повышена чувствительность к голубой и фиолетовой частям солнечного спектра за счет уменьшения толщины диффузионного лицевого слоя $n$-типа до 0,1—0,2 мкм и увеличения времени жизни неосновных носителей заряда в этом слое.

В предшествующих конструкциях диффузия атомов P до глубин около 5 мкм сопровождалась образованием так называемого мертвого слоя толщиной около 0,1 мкм, в котором концентрация атомов достигала предела растворимости в кремнии, а время жизни не превышало примерно $10^{-10}$ с.

Более того, предполагали, что дислокации из мертвого слоя проникают в область обеднения, образуя в ней дополнительные рекомбинационные центры[1]. Хотя эти центры и не оказывают заметного влияния на $J_L$, однако увеличивают рекомбинационный ток в области пространственного заряда, повышая тем самым диодные потери в точке максимальной мощности. Таким образом, устранение мертвого слоя в фиолетовом элементе косвенно приводит к значительному увеличению коэффициента заполнения $ff$ и напряжения холостого хода $V_{oc}$. В связи с увеличением диапазона спектрального отклика в фиолетовом элементе (спектральная чувствительность в коротковолновой области спектра начинается с 0,35, а не с 0,45 мкм, как в предшествующих элементах) просветляющие покрытия $SiO_x$ или $TiO_x$ заменены на $Ta_2O_5$.

Наконец была предложена новая конструкция контактной сетки для компенсации более низкой проводимости утонченного $n$-слоя. Дальнейшее повышение КПД на принципиально новой основе достигнуто в элементе с неотражающей поверхностью, созданном фирмой Comsat (см. разд. 4.4.4).

Принципы работы и технология изготовления кремниевых солнечных элементов рассмотрены в фундаментальных обзорах Брандхорста и Холла. Расчет предельного КПД кремниевого элемента выполнен Вольфом[2].

---

[1] Эта точка зрения спорна; в настоящее время считается, что свойства мертвого слоя связаны с фосфорно-вакансионными парами, различными фазовыми включениями и оже-рекомбинацией.

[2] В дополнительном списке литературы даны ссылки на статьи и книги, содержащие сведения о работах советских авторов, выполненных в те же годы, в частности о таких приоритетных разработках, как создание стойких в условиях многократного термоциклирования кремниевых солнечных элементов, прозрачных в ИК-области спектра, успешно испытанных на борту межпланетных автоматических станций "Венера" и кремниевых солнечных элементах с двусторонней чувствительностью. — *Прим. ред.*

**Физические и электроиные свойства Si[*1]**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Кристаллическая решетка | Кубическая решетка типа алмаз | | |
| Постоянная решетки, нм | 0,543 | | |
| Температура плавления, °С | 1412 | | |
| Температура кипения, °С | 3145 | | |
| Температурный коэффициент линейного расширения, $C^{-1}$ | $2{,}33 \cdot 10^{-6}$ | | |
| Теплопроводность, $Вт \cdot см^{-1} \cdot °C^{-1}$ | 1,41 | | |
| Плотность, $г \cdot см^{-3}$ | 2,328 | | |
| Показатель преломления | $\simeq 3{,}5$ $(\lambda > hc/E_g)$ | | |
| Расширение объема при охлаждении, % | 9 | | |
| Электронные свойства | Типичные значения[*2] | Наблюдавшиеся предельные значения | |
| $E_g$ для прямых переходов, эВ | 2,6 | | |
| $E_g$ для непрямых переходов | 1,12 | | |
| $dE_g/dT$, $эВ \cdot °C^{-1}$ | $-2{,}8 \cdot 10^{-4}$ | | |
| $\mu_e$, $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ | – | 500–700 | 1360 |
| $\mu_h$, $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ | – | 200–350 | 495 |
| $\epsilon_r(dc)$ | 11,7 | – | – |
| $\tau_{n0}$, мкс | – | 5–80 | 800 |
| $\tau_{p0}$, мкс | – | 5[*3] | 15 |
| $K$, эВ | 4,01 | | |
| $n_i$[*4], $см^{-3}$ | $1{,}4 \cdot 10^{14}$ | | |
| $N_c$, $см^{-3}$ | $2{,}86 \cdot 10^{19}$ | | |
| $N_v$, $см^{-3}$ | $1{,}02 \cdot 10^{19}$ | | |
| Эффективные массы: | | | |
| Электронов | | | |
| продольная | 0,98 | | |
| поперечная | 0,19 | | |
| проводимости | 0,26 | | |
| плотности состояний | 0,33 | | |
| Дырок | | | |
| $m^*$ тяжелая | 0,49 | | |
| $m^*$ легкая | 0,16 | | |
| $m^*$ спин-орбитальная | 0,24 | | |
| плотности состояний | 0,55 | | |

---

[*1] Все данные приведены для температуры 300 К.

[*2] В изготовленных солнечных элементах.

[*3] В диффузионном слое время жизни дырок снижается до 0,01–0,1 мкс.

[*4] Концентрацию собственных носителей можно вычислить по формуле $n_i = 3{,}87 \cdot 10^{16} T^{3/2} \exp(-0{,}605/кТ)$ [Smith R. A./ Semiconductors. Cambridge Univ. Press, 1959].

## 4.2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Наша цель – показать основные этапы изготовления материала, достигшие высокой степени технического совершенства, и на этом фоне обсудить перспективы развития возможных методов изготовления других, менее исследованных материалов.

### 4.2.1. Песок для кремния

Слово "кремний" (silicon) происходит от латинского silex, что означает кремень, кремневая галька. Масса земной коры приблизительно на 20% состоит из кремния, в основном в виде $SiO_2$-содержащих минералов (кварцита, агата, яшмы, опала и кремня) и силикатов (слюды, полевого шпата, цеолитов, гранатов и глиноземов). Хотя еще Лавуазье в 1787 г. предполагал, что $SiO_2$ – оксид не известного тогда элемента, элементарный кремний был выделен Берцелиусом только в 1823 г.

В настоящее время элементарный кремний главным образом применяется в сталелитейном производстве, для изготовления абразивов SiC и получения кремнийорганических соединений. Стимулом для развития технологии выращивания монокристаллов послужили свойства элементарного кремния пропускать ИК-излучение. Лишь впоследствии кристаллический кремний в оптических компонентах ИК-техники был заменен на поликристаллические материалы с малыми потерями.

Впервые кремний использовали как компонент электронного устройства в 1906 г. в выпрямителе с точечным контактом. Несмотря на быстрое развитие полупроводниковой промышленности, использование его было относительно невелико: в 1964, 1972, 1978 гг. по 45, 500, 1500 т соответственно.

Кремний – легкий элемент, пластичный только при нагреве до температур, близких к температуре плавления 1410°С, он очень стоек к химическому воздействию. На его поверхности на воздухе практически мгновенно образуется слой $SiO_2$ толщиной 1–2 нм, затем толщина окисла постепенно возрастает до 5–6 нм. Кремний не подвержен воздействию большинства кислот, за исключением смеси HF + $HNO_3$, но легко растворяется в KOH или NaOH с выделением $H_2$. Материал относительно легко поддается оптической полировке, однако из-за большого показателя преломления на выполненные из него оптические элементы необходимо наносить просветляющие покрытия.

Превращение исходного песка в высокочистый кремний происходит через следующие основные этапы:

1) восстановление $SiO_2$ до Si в электродуговой печи с графитовыми электродами;

2) получение промежуточного химического продукта, например трихлорсилана;

3) очистка дистилляцией или другими способами;

4) восстановление промежуточного химического продукта до чистого кремния в высокочистых условиях;

5) отливка в формы, удобные для последующего выращивания кристаллов;

6) выращивание кристалла, предусматривающее дополнительную очистку за счет сегрегации определенных примесей.

После указанных этапов концентрация примесей снижается от 1–10 примерно до $10^{-7}$%. Стандартные аналитические методы (оптический спектральный анализ) становятся слишком грубыми для измерения таких уровней концентраций, и требуются более тонкие методы, например масс-спектроскопия или нейтронный активационный анализ. Часто для оценки максимальной концентрации примесей в выращенном кристалле или в готовом приборе измеряют их электрические свойства. Особое внимание уделяют элементам III и V групп периодической таблицы элементов, которые являются в кремнии легирующими примесями, а также примесям Au, Cu и Fe, образующим эффективные рекомбинационные центры, резко уменьшающие время жизни неравновесных носителей заряда.

Восстановление $SiO_2$ до Si в электродуговой печи с графитовыми электродами – промышленный процесс, используемый в больших масштабах (в США в 1973 г. – 200 000 т в год), дающий до 98–99% чистого кремния по ценам примерно 1 долл. за 1 кг. Известны попытки предварительной очистки кремния для полупроводниковых источников тока методом ненаправленной кристаллизации расплава в дуговой печи [Hunt e. a., 1976].

Существует много способов, в соответствии с которыми из металлургически чистого кремния получают соединения, более легко поддающиеся очистке. В большинстве случаев имеют дело с галогеносодержащими соединениями, поскольку они при низкой температуре находятся в газообразном или жидком состоянии и позволяют достичь высокой степени очистки простой дистилляцией. Очищенное соединение затем восстанавливают водородом, активным металлом или путем пиролиза.

Типичная схема таких реакций:

$$SiCl_4 + Zn,\ Al \text{ или } H_2 \rightarrow Si + ZnCl_2,\ Al_2Cl \text{ или } HCl$$

$$SiHCl_3 + H \rightarrow Si + HCl$$

$$SiH_4 \text{ (пиролиз)} \rightarrow Si + H_2$$

$$SiI_4 \text{ или } SiBr_4 + H_2 \text{ (или пиролиз)} \rightarrow Si + HI \text{ или } HBr \text{ (или } I_2 \text{ или } Br_2)$$

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

$$\downarrow$$

$$\text{пиролиз} \rightarrow Si + H_2.$$

Недостаток многих из этих реакций состоит в том, что в них используют дорогие исходные вещества ($SiI_4$ или $SiBr_4$), мал выход реакций, а применяемые реактивы требуют особых мер безопасности при работе с ними. Более детальную информацию об этих и других процессах можно найти в [Runyan, 1965] и [Wolf e. a., 1976].

В промышленности наиболее распространен метод, основанный на упрощенной реакции

$$\left.\begin{matrix}SiCl_4\\ \text{или}\\ 2SiHCl_3\end{matrix}\right\} + 2H_2 \xrightarrow[\text{нагрев}]{} \left\{\begin{matrix}Si + 4HCl\\ \text{или}\\ 2Si + 6HCl.\end{matrix}\right.$$

Газ $SiCl_4$, образующийся при хлорировании кремния в жидкой ванне, дистиллируют примерно при 58°С (в ряде случаев применяют промежуточные операции очистки) и затем осаждают на нагретые подложки из кварца или тантала, а чаще на стержни из кремния, нагретые с помощью ВЧ-индукционной печи в присутствии водорода примерно при 950°С.

В ряде случаев для придания кремнию формы, необходимой для выращивания кристалла, применяют литье. Введение этой операции сопряжено со значительными трудностями. Горячие литейные формы являются источниками примеси, поскольку расплавленный кремний растворяет в различной степени все без исключения металлы и даже немного растворяет тигли из $SiO_2$, примеси из которого переходят в расплав. При охлаждении объем, занимаемый кремнием, увеличивается на 9%, что приводит к разрушению литейной формы, изготовленной из $SiO_2$. Некоторые преимущества дают формы, изготовленные из $Si_3N_4$ и SiC. При использовании охлаждаемых форм удается локализовать примеси в приповерхностных слоях [Runyan, 1965].

На рис. 4.2 показана зависимость стоимости кремния от содержания в ней примесей. Проведены специальные исследования для выделения отдельной марки "солнечного" кремния, критерием качества которого является время жизни, а не требования высокой степени очистки и малой концентрации дефектов, предъявляемые к кремнию, идущему на изготовление интегральных схем [Wakefield e. a., 1975]. Цель этих исследований – определить, какие примеси и при каких концентрациях ухудшают КПД солнечных элементов [Hill e. a., 1976].

Существует множество способов выращивания монокристаллов Si из газовой и жидкой фаз и расплава [Runyan, 1965]. Кратко будут рассмотрены два наиболее распространенных из них: выращивание кремния методом Чохральского и методом зонной плавки. Упомянуты будут также некоторые необычные методы, предназначенные для выращивания тонких слоев, минуя операции резки слитков на пластины.

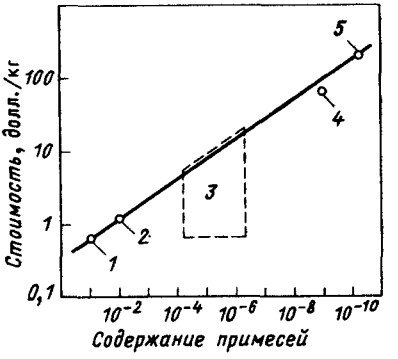



Рис. 4.2. Зависимость стоимости Si от степени очистки, используемая для выделения марки "солнечного" кремния, применяемого в дальнейшем для выращивания кристалла:

*1* – для сплавов; *2* – металлургически-чистый; *3* – "солнечный"; *4* – полупроводниково-чистый; *5* – для детекторов [Wakefield, Maycock, Chu.// Proc. 11-th Photovoltaic Specialists Conf., 1975]

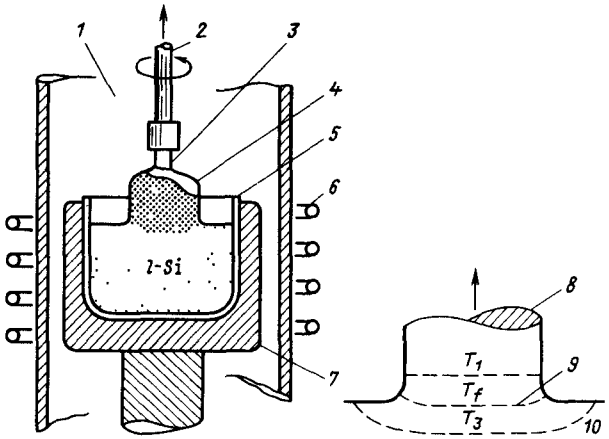



Рис. 4.3. Схема установки для выращивания кристаллов по методу Чохральского: *1* – вакуум или инертная атмосфера; *2* – стержень для вытягивания кристалла; *3* – кристаллическая затравка; *4* – растущий кристалл; *5* – кварцевый тигель; *6* – высокочастотный индуктор; *7* – графит, нагреваемый индукционными токами; *8* – кристалл Si; *9* – фронт кристаллизации; *10* – жидкий кремний

В процессе выращивания кристаллов необходимо, чтобы кристаллизация происходила в условиях, наиболее близких к термодинамическому равновесию. Методы выращивания кристаллов можно объединить в три большие группы:

1. Однокомпонентные системы. Материал кристаллизуется из собственной жидкой или паровой фазы.

2. Многокомпонентные системы. Материал кристаллизуется при охлаждении пересыщенного раствора, например из раствора Si в In.

3. Химически реагирующие многокомпонентные системы. Материал кристаллизуется в результате реакции в паровой или жидкой фазе на центрах кристаллизации или вблизи них, например как в случае пиролитической реакции $SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$.

Характерный представитель первой группы – метод Бриджмена, в котором кристаллизация происходит при медленном прохождении замкнутого контейнера, содержащего расплав, через зону с температурным градиентом. Однако этот метод в данном случае неприменим из-за растворения стенок контейнера, залипания материала на них и расширения кремния при охлаждении.

Во избежание этих недостатков в настоящее время большинство монокристаллов Si выращивают методом Чохральского, модифицированным Тилом и Литлом, в котором влияние контейнера частично устранено благодаря вытягиванию кристалла из расплава (рис. 4.3). В методе зонной плавки вообще не используют контейнер, а тонкая движущаяся зона расплава удерживается в границах цилиндрической формы кристалла за счет сил поверхностного натяжения.

При выращивании кристалла из жидкой фазы скорость роста определяют два основных фактора. Главный из них – отвод скрытой теплоты кристаллизации, другой – время, необходимое атому, находящемуся

в жидкости, для диффузии к соответствующему участку кристалла; этот фактор минимален в системах с непереохлажденной жидкостью. Время диффузии различно для различных кристаллографических граней, что обычно приводит к артефактам в слитках и влияет на распределение примесей. Многие другие факторы, включая характер распределения температурных градиентов в жидкости и твердом теле, концентрацию примесей, кристаллографическую ориентацию, поверхностные дефекты, форму межфазной границы роста, по-разному влияют на рост кристалла.

Однако, если большая часть жидкости переохлаждена, влияние указанных факторов становится доминирующим. Например, дендритный рост определяется семейством двойниковых плоскостей, которые облегчают селекцию свободных центров зародышеобразования в переохлажденном расплаве, где скорость роста чрезвычайно высока. Таким же образом при выращивании нитевидных кристаллов из паровой фазы одиночная винтовая дислокация определяет ось быстрого образования зародышей.

### 4.2.2. Выращивание кристаллов методом Чохральского

Процесс выращивания кристаллов этим методом можно проследить, обратившись к схеме установки, показанной на рис. 4.3. В процессе выращивания контролируют температуру тигля, скорость вытягивания кристалла из расплава и перемешивание расплава при вращении вытягиваемого кристалла или тигля. Конструктивные особенности установки призваны обеспечить требуемую форму тепловых полей вблизи границы роста, регулировать тепловые потери в области выхода кристалла из расплава и через зажимный патрон, держащий затравочный кристалл.

Для инициирования роста кристалла затравочный кристалл опускают в расплав, плавно уменьшают его температуру и начинают вытягивать кристалл из расплава. Поскольку в большинстве модификаций метода Чохральского скрытая теплота кристаллизации выделяется главным образом за счет теплового излучения, интенсивность которого определяется излучающей площадью и температурой окружающей среды, диаметр кристалла зависит от соотношения между скоростью вытягивания и характером температурных полей. Влияние поверхностного натяжения относительно мало при нахождении границы роста значительно выше или ниже уровня расплава (рис. 4.3).

Обычно в качестве материала тигля, в котором расплавляют кремний, используют $SiO_2$ (температура размягчения около 1600°С). Легирующие примеси растворяют в расплаве, и до начала кристаллизации расплав гомогенизируют. Кристаллизацию проводят в вакууме в среде инертного газа. Кристаллы вытягивают со скоростью $10^{-4}-10^{-2}$ см/с и вращают с частотой 10–40 об/мин. Часто одновременно осуществляют вращение тигля в противоположном направлении.

В настоящее время наилучшим материалом для изготовления тигля является кварц. Он медленно растворяется в жидком кремнии согласно реакции

$$2SiO_2 \rightarrow 2SiO + O_2$$

до насыщения расплава кислородом, соответствующего концентрации

$(2\div4)\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ [Runyan, 1965], и только после этого образуется монооксид SiO. Монооксид кремния испаряется, однако примеси, содержащиеся в кварце, остаются в расплаве. В этой связи следует минимизировать отношение поверхности к объему тигля и применять особо чистый кварц. В качестве материала тигля используется также графит, однако углерод частично растворяется в кремнии, образуя включения SiC; кроме того, возможно загрязнение расплава примесями, поскольку графит с трудом поддается очистке.

Методом Чохральского выращивают слитки диаметром до 30 см и длиной до нескольких метров.

### 4.2.3. Сегрегация примесей

Между концентрацией примеси $N_S$, однородно сегрегирующейся на фронте кристаллизации, и концентрацией примеси в расплаве имеет место соотношение

$$N_S = k_0 K_L, \tag{4.1}$$

где $k_0$ – равновесный коэффициент сегрегации, значения которого для различных примесей приведены в табл. 4.1. При выращивании кристаллов методом Чохральского связь между концентрацией $N_S(z)$, остающейся в расплаве в процессе кристаллизации, и долей $z$ затвердевшего расплава в простейшем случае одномерной кристаллизации имеет вид

$$N_S(z) = N_0 k_0 (1-z)^{k_0-1}, \tag{4.2}$$

где $N_0$ – исходная концентрация примеси в расплаве до начала выращивания кристалла. Эта зависимость для различных значений $k_0$ представлена на рис. 4.4, откуда следует, что примесь легко удаляется из расплава при малом значении $k_0$, а для выращивания кристалла с однородным легированием должна иметь высокий $k_0$.

Однако слишком высокая концентрация легирующей примеси может препятствовать росту монокристалла; например, при наличии в расплаве более 2% Sb кремний уже не растет в виде монокристалла. По этой причине в качестве легирующей примеси преимущественно используют B, а не Al.

При выращивании кристаллов методом зонной плавки примеси накапливаются в зоне плавления, поскольку скорость их захвата зоной плавления пропорциональна $N_0 dx$, в то время как на затвердевающем конце слитка скорость захвата пропорциональна $k_0 N_L dx$. Соотношение, характеризующее удаление примеси из слитка, имеет вид

$$N_S(x) = N_0\left\{1-(1-k_0)\exp\left[-k_0 x/x'\right]\right\}, \tag{4.3}$$

где $x'$ – длина зоны плавления; $x$ – расстояние вдоль слитка. Распределения концентраций примеси вдоль слитка, построенные на основе этого соотношения, показаны на рис. 4.5. При однократном цикле зонной плавки примесь удаляется не так эффективно, как при выращивании кристаллов методом Чохральского, однако для очистки кристалла легко осуществить многократные циклы зонной плавки.

Таблица 4.1. *Коэффициенты сегрегации примесей, пределы растворимости*

| Тип примеси | Коэффициент сегрегации | Предел растворимости, $см^{-3}$ | Допустимые концентрации, $см^{-3}$ *1 |
|---|---|---|---|
| **Легирующие примеси** | | | |
| O | 0,5–1,0*2 | $2 \cdot 10^{18}$*2 | – |
| C | 0,07*3 | $9 \cdot 10^{17}$*3 | – |
| B | 0,8*4 | – | – |
| Al | 0,002*1 | $2 \cdot 10^{19}$*3 | – |
| Ga | 0,008*1 | – | – |
| In | 0,004*1 | – | – |
| P | 0,35*1 | – | – |
| As | 0,30*1 | – | – |
| Sb | 0,023*1 | $10^{19}$*2 | – |
| Li | 0,01*2 | – | – |
| **Примеси, уменьшающие время жизни избыточных носителей заряда** | | | |
| Au | – | – | $7 \cdot 10^{14}$ |
| Cr | $10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{15}$ | $5 \cdot 10^{15}$ |
| Cu | $4 \cdot 10^{-4}$ | $10^{17}$ | $1 \cdot 10^{15}$ |
| Fe | $8 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{16}$ | $1 \cdot 10^{15}$ |
| Mg | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{18}$ | $2 \cdot 10^{15}$ |
| Mn | $10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{16}$ | $2 \cdot 10^{16}$ |
| Na | $2 \cdot 10^{-3}$ | $9 \cdot 10^{18}$ | $2 \cdot 10^{14}$ |
| Ni | $10^{-4}$ | $10^{17}$ | $4 \cdot 10^{16}$ |
| Ti | $10^{-5}$ | $10^{15}$ | $4 \cdot 10^{13}$ |
| V | $10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{15}$ | $1 \cdot 10^{14}$ |
| Zr | – | – | $4 \cdot 10^{13}$ |
| C | – | – | $1 \cdot 10^{17}$ |

*1 Данные относятся к концентрациям, допустимым при изготовлении солнечного элемента с КПД 10% из кремния с удельным сопротивлением 0,5 Ом·см, легированного бором, и взяты из работы Hill D. E. e. a.// Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1976.

*2 Runyan W. R., Silicon Simiconductor Technology. New York: McGrow-Hill, 1965.

*3 Hill D. E., Gutsche H. W., Wang M. S.// 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1976. Более полные данные о температурной зависимости примесей в кремнии содержатся в статье Trumfore F. A.// J. Bell Syst, Tech., 1960, vol. 39.

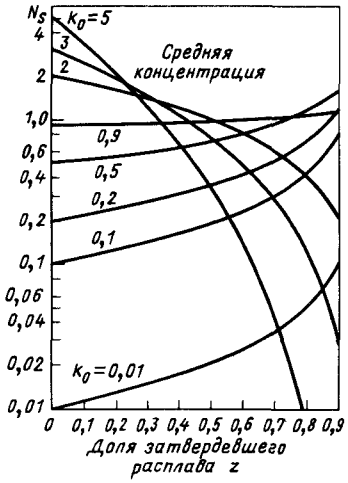
*4 Hovel H. J., Solar Cells Semiconductors and Semimetals. New York: Academic Press, 1975, vol. 11.

При необходимости введения в кристалл легирующей примеси оценить ее концентрацию $N_S$ в кристалле можно с помощью соотношения

$$N_S = k_0 N_d \exp(-k_0 x/x'), \tag{4.4}$$

где $N_d$ – исходная концентрация примеси в зоне расплава.

Для постоянства $N_S$ вдоль слитка необходимо, чтобы концентрация в зоне расплава была постоянной, а коэффициент сегрегации в отличие от коэффициента по методу Чохральского был мал. Для выполнения этих сложных условий согласно одному из способов до зонной плавки вдоль слитка создают распределения примесей по пилообразному закону,



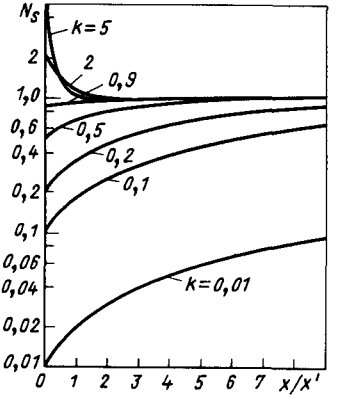




Рис. 4.4. Зависимость концентрации примеси, остающейся в расплаве при выращивании кристалла методом Чохральского, от доли $z$ затвердевшего расплава. Для всех кривых $N_0 = 1$

Рис. 4.5. Распределение концентрации $N_S$ примеси вдоль слитка, подверженного зонной очистке. Для всех кривых $N_0 = 1$, расстояние $x$ вдоль слитка нормировано на ширину зоны плавления $x'$

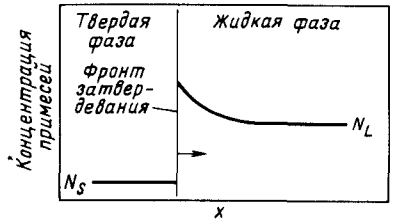



Рис. 4.6. Схематическое изображение концентрационного распределения примеси, объясняющее увеличение эффективного коэффициента сегрегации вследствие диффузии примеси вблизи продвигающегося фронта рекристаллизации

поэтому в процессе зонной плавки происходит пополнение легирующей примесью. Среди других способов – добавка в выращиваемую среду газообразной примеси, например в виде $PH_3$ или $B_2H_6$, или нейтронно-трансмутационное легирование.

В процессе роста примесь непрерывно удаляется с фронта кристаллизации и диффундирует в объем расплава, вследствие чего вблизи фронта кристаллизации появляется концентрационный градиент. Это приводит к эффективному увеличению коэффициента сегрегации $k$, зависящему от скорости роста и перемешивания (рис. 4.6). Для общепринятых скоростей роста и перемешивания отношение $k_{эфф}/k_0$ может варьироваться от 1 до 4 [Runyan, 1965].

## 4.2.4. Зонная плавка

В процессе зонной плавки, являющейся модификацией метода зонной очистки, предложенного Пфаном, происходит медленное перемещение узкой области расплава вдоль кремниевого слитка, помещенного в ва-

куум или инертную среду. Слиток размещают в вертикальном положении и нагревают с помощью высокочастотного индуктора. Расплавленная зона удерживается за счет поверхностного натяжения и эффекта левитации в высокочастотном поле. Условия, накладываемые на температурные градиенты в кольцевых и радиальных направлениях, такие же, как и при выращивании кристаллов методом Чохральского.

Более высокая степень очистки кристаллов, выращенных методом зонной плавки, обусловлена отсутствием загрязнений, связанных с тиглем; в частности, содержание кислорода может быть снижено в 20—100 раз. По сравнению с кристаллами, выращенными методом Чохральского, наблюдается также возрастание времени жизни и подвижности носителей заряда.

Однако для кристаллов, выращенных таким методом, характерна более высокая плотность дислокаций, обусловленная резкими температурными перепадами и компромиссными решениями, касающимися температурных профилей при высокочастотном нагреве. Указанные различия между кристаллами, выращенными двумя методами, необходимо учитывать при рассмотрении радиационной стойкости солнечных элементов (4.5.1).

Исходным материалом для зонной плавки является поликристаллический слиток. Оба его конца и конец монокристаллической затравки с желаемой кристаллографической ориентировкой локально нагревают и затем соединяют способом, напоминающим выращивание кристалла методом Чохральского. Зону нагрева (она, как правило, равна 2 см) обычно перемещают вертикально вверх. Конусообразный переход от маленького затравочного кристалла к кристаллу большого диаметра создают за счет разности в скоростях движения верхнего зажима, удерживающего поликристаллический слиток, и нижнего, удерживающего затравку. Обычно выращивают кристаллы от 50 до 100 см и диаметром до 7,5 см, однако получены кристаллы диаметром и до 10 см. Скорость выращивания кристаллов зонной плавкой немного превышает скорость выращивания кристаллов по методу Чохральского. Сравнительный анализ обоих методов выполнен Матлоком [Matlock, 1979].

### 4.2.5. Другие методы выращивания

Высокая стоимость операций резки слитков на пластины и их полировки стимулировала развитие методов выращивания кремния непосредственно в виде тонких лент, среди которых EFG-способ получения профилированных кристаллов, способ с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста, а также выращивание междендритных лент.

Первый из них, по-видимому, впервые примененный для выращивания кремния Цижеком [Ciszek, 1972; Ciszek, Schwuttke, 1975]*, в течение ряда лет используется для промышленного выращивания труб из сапфира, лент и материалов цилиндрической формы. Применительно к вы-

* Аналогичеи выращиванию лент по способу Степанова, однако в способе Степанова формообразователь не смачивается кремнием.

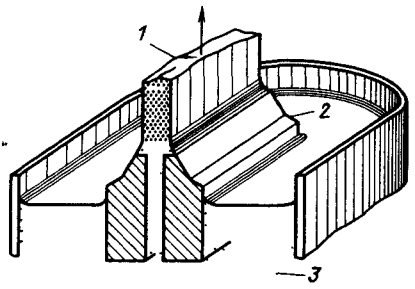



Рис. 4.7. Упрощенная схема выращивания кремниевой ленты EFG-способом:
*1* – кремниевая лента; *2* – формообразователь; *3* – жидкий кремний

ращиванию кремния он интенсивно развивается Лабеллем и Млавским [Labelle, Mlavsky, 1971] и Рави с сотрудниками [Ravi e. a., 1975].

В соответствии с EFG-способом графитовый формообразователь с щелевидным отверстием частично погружают в тигель с расплавленным кремнием. Жидкий кремний смачивает формообразователь и, протекая через щель, подпитывает твердофазную зону выращиваемой ленты, как зто показано на рис. 4.7. Форма ленты определяется формой верхней поверхности формообразователя, поверхностным натяжением, температурными градиентами и скоростью вытягивания самой ленты.

По сообщениям, опубликованным в 1980 г., скорости вытягивания лент толщиной 0,05 и шириной до 5 см достигали 5 см/мин [Kalejs, 1980]. Гибкость лент позволяет скручивать их в рулон большого диаметра; за один технологический цикл выращивали ленты длиной до 20 м. Лента не требует применения операции полировки. По оценке Млавского, возможная цена ленты – не менее 1 долл. за 0,002 $см^{-2}$.

Ленты, выращенные EFG-способом, имеют достаточно высокую плотность дислокаций и двойников. Поскольку графит немного растворяется в жидком кремнии, зрозия материала формообразователя и включения SiC представляют при зтом наиболее сложную проблему. Некоторый успех был достигнут при использовании формообразователя, выполненного из $SiO_2$ [Jewett, 1978]. В солнечных злементах с диффузионным $p-n$-переходом, изготовленных из кремниевой ленты, в 1977 г. был получен КПД 10,6% (в условиях освещения AM1); с усовершенствованием технологии изготовления солнечных элементов ожидают получения еще более высоких КПД. Этот способ нашел интересное применение для выращивания пустотельных трубчатых солнечных злементов. Возможность пропускания потока охладителя непосредственно через солнечный элемент позволяет зффективно использовать их в концентраторных системах [Mlavsky e. a., 1976].

Выращивание дендритных лент было доведено фирмой Westinghouse в 1966–1967 гг. до опытного производства; солнечные злементы на основе таких лент имели КПД $\eta_s \simeq 10\%$, однако малый спрос в те годы привел к сворачиванию их производства [Riel, 1973]. В связи с расширением наземного применения солнечных злементов вновь возобновился интерес к методам выращивания дендритных лент, в том числе и фирмой Westinghouse в 1977–1978 гг. [Seidenstricker e. a., 1978].

В зтом случае два параллельных дендрита формируют границы пластины или ленты, вытаскиваемых из переохлажденного расплава. Одна или несколько двойниковых плоскостей, параллельных плоскости ленты

и проходящих через ее центр, стабилизируют рост [Dermatis e. a., 1965], при этом не требуется никакого формообразователя. При ширине ленты 4 см были получены скорости роста около 10 см/мин и соответствующие скорости выхода продукции около 27 $см^2/с$ [Duncan e. a., 1980].

При выращивании дендритных лент необходим тщательный контроль температуры. По качеству они близки к совершенным материалам, выращенным методом Чохральского, а присутствие двойниковых плоскостей, как оказалось, не влияет на КПД солнечных элементов [Seidensticker e. a., 1975; Davis e. a., 1976]. Были изготовлены солнечные элементы с КПД $\eta_s \simeq 15{,}5\%$ при условии освещения AM1 [Duncan e. a., 1980].

Тсуя с сотрудниками изобрели способ сверхскоростного выращивания кремниевой ленты [Tsuya e. a., 1980]. Под давлением расплавленный кремний разбрызгивают через щель в дне тигля, содержащего расплав, на систему охлажденных вращающихся цилиндров, тем самым производя ленту со скоростью от 10 до 40 м/с. Были выращены поликристаллические ленты толщиной 20–200 мкм, шириной 0,1–5 см и с большим размером зерна (10–100 мкм). На ранней стадии исследований этим способом были получены солнечные элементы с КПД $\eta_s = 5\%$ (без просветляющего покрытия).

Выращивание кремния из раствора можно осуществить при более низких температурах, чем температура плавления, используя в качестве растворителей Ga или Sn. Однако из-за низкой скорости выращивания этот способ не нашел широкого применения [Wolf, 1975].

При выращивании пленок Si методом вакуумно-термического испарения требуется высокая температура источника испарения (более 1800°C) и высокий вакуум (не более $1{,}53 \cdot 10^{-5}$ Па) для предотвращения образования SiO. Коэффициент полезного действия солнечных элементов, выращенных таким образом, достигал 3% [Feldman e. a., 1980]. Для получения эпитаксиальных или поликристаллических пленок с большим размером зерен температура подложки должна превышать 1000°C. При этом снижаются также плотности дислокаций и дефектов упаковки. Температуру можно снизить при соиспарении пленок Pt или других металлов толщиной в несколько монослоев. Атомы металла на поверхности растущей пленки Si существенно увеличивают поверхностную подвижность атомов Si, стимулируя кристаллический рост [Siekhaus, 1976].

Более широко используют метод химического осаждения из паровой фазы, основанный на разложении $SiCl_4$, $SiHCl_3$ [Chu e. a., 1967] или кремнийорганических соединений на горячей подложке. Скорости роста при низких температурах определяются скоростью химической реакции, а при высоких – процессами диффузии и сильно зависят от газового потока и давления. При температурах 1100–1300°C достижимы скорости роста 6–14 мкм/мин, хотя для получения более совершенной кристаллической структуры предпочтительнее скорости около 1 мкм/мин [Runyan, 1965].

Среди достоинств метода – простота контролируемого легирования, осуществляемого путем введения газообразных примесей, таких, как диборан, фосфин или арсин, в газовый поток, а также возможность трав-

ления подложек *in situ*. Простым изменением потока легирующей примеси можно последовательно выращивать слои $p$- и $n$-типов проводимости. В условиях эпитаксиального роста выращивают слои высокого качества [Kressel e. a., 1976].

Другие способы выращивания ленточного кремния основаны на:

а) погружении подложек из силиката алюминия или керамики на основе оксида алюминия в расплавленный кремний [Heaps e. a., 1980];

б) прокатке кремния при температурах около 1380°С [Noel e. a., 1976];

в) литье методом направленной кристаллизации с последующей резкой слитка на пластины, в которой все границы зерен нормальны к плоскости пластины [Fischer, Pschunder, 1976; Fischer, 1978];

г) эпитаксии из жидкой фазы с использованием раствора Si в Sn [Wolf, 1975].

Метод направленной кристаллизации привлек значительный интерес своей дешевизной. В соответствии с одной из его модификаций на одном конце контейнера с расплавленным кремнием устанавливают теплообменник таким образом, чтобы получить фактически одномерный температурный градиент. Полученные слитки отличаются высоким совершенством; размер зерен в них превышает несколько миллиметров [Khattak, Schmid, 1980].

Улучшению качества кремниевых лент способствует их зонная плавка с помощью сканирующих электронно-лучевых или лазерных источников энергии [Lesk e. a., 1976].

Полный сравнительный обзор методов Чохральского, зонной плавки, метода литья с использованием теплообменника, EFG-способа и способа выращивания дендритных лент дан Швутке [Schwuttke, 1979] и Цижеком [Ciszek, 1982].

## 4.3. ДЕФЕКТНОСТЬ, ЛЕГИРОВАНИЕ И ВРЕМЯ ЖИЗНИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Эффективность преобразования энергии солнечными элементами решающим образом зависит от концентрации дефектов, влияющих на время жизни $\tau$ неосновных носителей заряда в активных слоях. С ростом $\tau$ увеличивается не только ток короткого замыкания $J_{sc}$, но также напряжение холостого хода $V_{oc}$ вследствие уменьшения обратного тока насыщения $J_0$. Вторым по важности контролируемым параметром является удельное сопротивление.

Дефекты можно разбить на две большие группы: структурные дефекты (дислокации, междоузельные атомы, вакансии, двойники и малоугловые границы зерен) и примеси (чужеродные атомы внедрения или замещения). Часто в результате взаимодействия чужеродных примесей со структурными дефектами образуются дефектные комплексы. Дефекты могут быть как электрически активными, так и электрически неактивными.

Проявление их электрической активности (в качестве донора, или акцептора, или рекомбинационного центра) определяется положением энергетического уровня в запрещенной зоне полупроводника и положе-

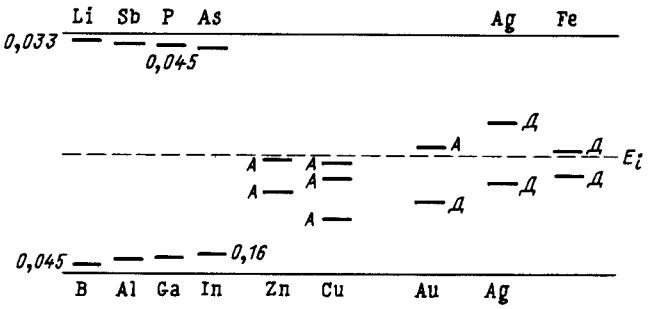



Рис. 4.8. Измеренные энергии ионизации различных примесей в Si. Энергии доноров *Д* и акцепторов *А* отсчитываются от дна зоны проводимости для центров, расположенных выше середины запрещенной зоны, и от потолка валентной зоны для центров, расположенных ниже середины запрещенной зоны

нием квазиуровня Ферми. Как правило, уровни, расположенные в пределах нескольких $kT$ от зоны проводимости или валентной зоны, являются эффективными донорами или акцепторами, но не представляют собой рекомбинационные центры. Обратное утверждение справедливо для близких к центру запрещенной зоны, особенно это касается глубоких донорноподобных (акцепторноподобных) состояний в материале $p$-типа ($n$-типа), являющихся эффективными рекомбинационными центрами, снижающими время жизни носителей заряда. На рис. 4.8 показаны энергетические уровни различных примесей в Si. Детальный обзор по этому вопросу написан Ченом и Милнсом [Chen, Milnes, 1980].

### 4.3.1. Легирующие примеси

Легирующую примесь для любого полупроводника выбирают исходя из положения ее энергетического уровня в запрещенной зоне, растворимости в полупроводнике и коэффициента диффузии $D$. При слишком большом значении $D$ атомы примеси подвижны даже при комнатной температуре, что приводит к нестабильности (в 20-летнем временно́м масштабе). Коэффициенты диффузии некоторых элементов в кремнии приведены на рис. 4.9. Примесь, кроме того, должна иметь коэффициент сегрегации, соответствующий выбранному способу выращивания кристалла. В качестве легирующих примесей в кремнии наиболее часто используют фосфор (донорная) и бор (акцепторная примесь).

Вследствие рассеяния на заряженной примеси подвижность электронов и дырок уменьшается с ростом концентраций $N_D$ и $N_A$ донорной и акцепторной примесей (рис. 4.10). Это уменьшение наступает при $N_D$ и $N_A \simeq$ $\simeq 10^{16}$ см$^{-3}$ в кремнии как $n$-, так и $p$-типов проводимости. Кроме того, при большой концентрации примеси может уменьшиться время жизни неосновных носителей заряда вследствие искажения кристаллической решетки и комплексообразования.

В кремниевых солнечных элементах необходимо учитывать механизм оже-рекомбинации. Поэтому эффективное время жизни $\tau$ неосновных носителей заряда связано с временем жизни $\tau_{SRH}$ по рекомбинационному

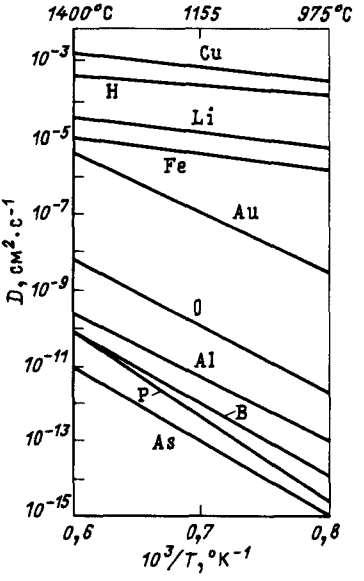



Рис. 4.9. Зависимости коэффициентов диффузии $D$ различных элементов от обратной температуры

механизму Шокли–Рида–Холла и временем жизни $\tau_A$ по механизму оже-рекомбинации соотношением

$$\tau^{-1} = \tau_A^{-1} + \tau_{SRH}^{-1},$$

где в случае материала $p$-типа проводимости $\tau_{SRH} = (n_p - n_{p0})/U$, а $\tau_{An} = 1/(C_n n^2) \approx 1/(C_n N_A^2)$ для $n$-Si и $\tau_{Ap} = 1/(C_p p^2) \sim 1/(C_p N_A^2)$ для $p$-Si. Константы $C_n$ и $C_p$ оже-рекомбинационного процесса равны соответственно $2{,}8 \cdot 10^{-31}$ и $1 \cdot 10^{-31}$ см$^6$/с [Hall, 1981].

В качественных материалах, где $\tau_{SRH} \simeq 50$ мкс, при $N_A$ или $N_D \gtrsim 5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ эффективное время жизни носителей заряда определяется оже-рекомбинацией [Fisher, Pschunder, 1975].

Указанное влияние степени легирования на подвижность и время жизни носителей заряда ограничивает пределы по концентрации легирующей примеси в активных светопоглощающих слоях солнечных элементов.

### 4.3.2. Примеси, снижающие время жизни носителей заряда

Неполный список примесных элементов, образующих уровни в середине запрещенной зоны, обусловливающие уменьшение времени жизни носителей заряда в кремнии, приведен в табл. 4.1, где указаны и предельные концентрации примесей, допустимые для изготовления солнечного элемента с КПД $\eta_s \simeq 10\%$ [Wakefield e. a., 1975; Hill e. a., 1976].

Как показано на рис. 4.11, время жизни $\tau$ линейно зависит от концентрации этих примесей. Например, концентрация Au в кремнии не должна превышать $10^{-7}$%. Особенно опасны для Si примеси Na, Cu и Fe, поскольку они, кроме того, имеют высокие коэффициенты диффузии. Особое влияние оказывают дефекты или примеси, введенные в процессе выращивания кристалла; обусловленный ими диапазон изменений времен жизни носителей заряда может быть достаточно велик.

При последующей технологической обработке также может происходить значительное изменение $\tau$ (рис. 4.12) за счет образования комплексов примесей и других дефектов в процессе термообработки при относительно низких температурах [Graff, Fischer, 1979].

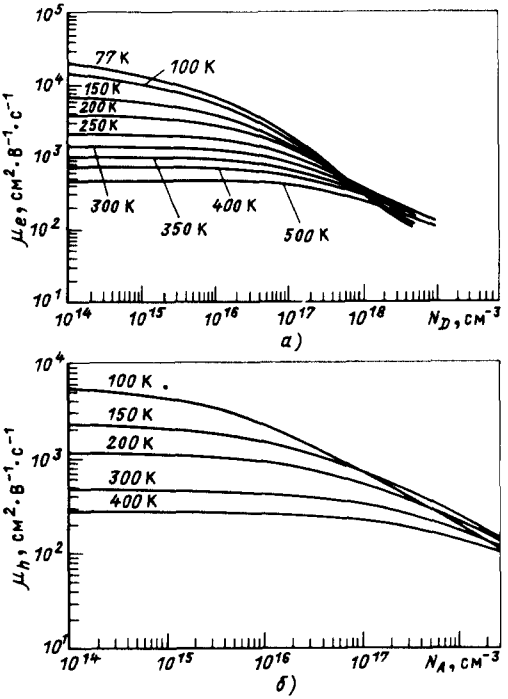



Рис. 4.10. Зависимости подвижности $\mu_e$ электронов в кремнии $n$-типа, легированном фосфором, от концентрации $N_D$ донорной примеси и температуры (*а*) и подвижности $\mu_h$ дырок в кремнии $p$-типа, легированном бором, от концентрации $N_A$ акцепторной примеси и температуры (*б*)

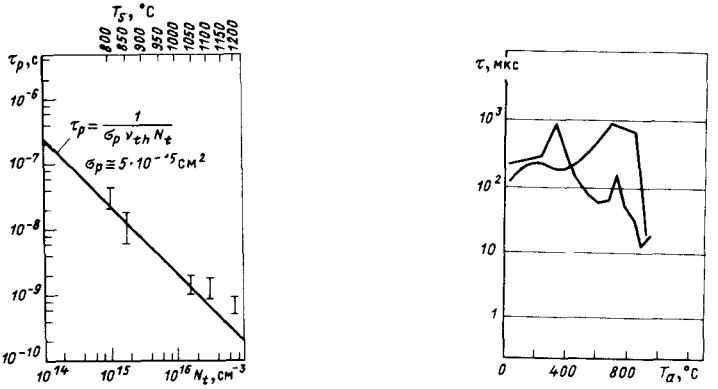



Рис. 4.11. Зависимость времени жизни $\tau_p$ неосновных носителей заряда в $n$-Si от концентрации $N_t$ примеси Au. Из этой зависимости следует, что, сечение захвата дырок $\sigma_p = 5 \cdot 10^{-15}$ см$^2$; $T_s$ – температура насыщения золотом [Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices. New York, Wiley, 1967]

Рис. 4.12. Зависимость времени жизни $\tau$ неравновесных носителей заряда от температуры $T_a$ изохронного отжига кремния с удельным сопротивлением 1 Ом·см, выращенного методом Чохральского

### 4.3.3. Введение легирующей примеси путем диффузии

Введение легирующей примеси в базовую область осуществляют, как правило, в процессе выращивания кристалла. Затем, например, слой $n$-типа на базе $p$-типа можно получить диффузионным введением донорных примесных атомов в базовый слой, концентрация которых должна превышать долю акцепторов в базовом слое, а также выращиванием дополнительного $n$-слоя (например, химическим осаждением из паровой фазы) или методом ионной имплантации. Подробное обсуждение способа диффузионного легирования кремния проведено Грувом [Grove, 1967].

В настоящее время фактически все кремниевые солнечные элементы создают с помощью диффузионного легирования. Легирующая примесь может быть доставлена в область диффузии одним из следующих способов:

1) введением в поток в газообразной или паровой фазе (например, $BCl_3$ в увлажненный поток $H_2$ или $N_2$ или $P_2O_5$ в осушенный газ) [Runyan, 1965];

2) диффузией из тонкой пленки легирующей примеси, осажденной вакуумно-термическим испарением или электролитически;

3) диффузией из инертного твердого слоя, содержащего легирующую примесь (например, из боросодержащих стеклообразных слоев силикатов и боратов калия);

4) диффузией из слоев порошкообразного легированного оксида $SiO_2$, нанесенных намазыванием, центрифугированием, разбрызгиванием или трафаретной печатью [Shah, Fuller, 1976; Chandler e. a., 1976];

5) диффузией из легированного слоя $SiO_2$, полученного методом химического осаждения из паровой фазы.

Диффузионное введение фосфора в кремний обычно выполняют при температуре 950°С в течение 10 мин, толщина диффузионного слоя при этом равна 0,25 мкм.

Процесс диффузии идеально подчиняется законам Фика, в соответствии с которыми концентрационный профиль примеси для источника примеси бесконечной мощности можно описать выражением

$$N(x, t) = N_0 [1 - \mathrm{erf}(x/(2\sqrt{Dt}))]. \qquad (4.5)$$

В большинстве случаев, однако, профиль более сложен из-за зависимости коэффициента диффузии от концентрации примеси и вакансий и ввиду отклонения температурной зависимости коэффициента диффузии от закона Аррениуса [Shewmon, 1963].

С ростом длительности диффузионного процесса формируется концентрационное плато, отвечающее пределу растворимости диффузанта, как в случае диффузии атомов $P$, показанном на рис. 4.13. При охлаждении кремния высокая концентрация легирующей примеси приводит к нарушениям в кристаллической решетке с образованием дислокаций и других дефектов, которым соответствуют глубокие уровни, резко снижающие время жизни носителей заряда (до $10^{-10}$ с) в сильно легированной области [Lindmayer, Allison, 1973].

Этот эффект обусловливает наличие на поверхности так называемого мертвого слоя, ограничивающего фотоотклик многих ранних конструк-

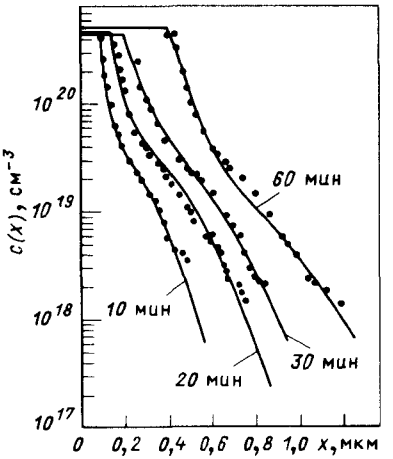



Рис. 4.13. Диффузионные профили фосфора в кремнии при различных длительностях процесса диффузии (температура 950°С, источник примеси $POCl_3$, исходная концентрация примеси в подложке $2 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$); $c(x)$ – концентрация атомов Р на расстоянии $x$ от поверхности

ций кремниевых солнечных элементов (в 1970–1975 гг.) в коротковолновой области спектра. Избежать наличие мертвого слоя можно путем:

1) снижения концентрации легирующей примеси на поверхности в процессе диффузии, например используя стеклообразный источник примеси, поддерживающий поверхностную концентрацию при значении ниже предела растворимости примеси в кремнии;

2) диффузии из источника ограниченной мощности (например, применяя тонкую пленку, полученную вакуумно-термическим испарением);

3) проведения кратковременной диффузии (называемой разгонкой), удаления источника примеси и последующего продолжения процесса (называемого загонкой) фактически из источника ограниченной мощности;

4) удаления нарушенного слоя после диффузии.

### 4.3.4. Другие способы легирования

Эффективный способ получения легированного слоя – просто его наращивание на поверхности базовой пластины путем химического осаждения из паровой фазы, т. е. введением примеси, изменяя парциальное давление легирующего газа в проточной системе. При этом необходимо принимать во внимание значение коэффициента прилипания атомов легирующей примеси и учитывать эффекты взаимодиффузии [Runyan, 1965].

Облучением потоком нейтронов кремний можно превратить в фосфор; нейтронное трансмутационное легирование было применено для получения высокой степени однородности легирования и больших диффузионных длин в поликристаллическом кремнии [Westbrook, Polgreen, 1976; Hoffman, 1981]. Это очень важный результат, поскольку в поликристаллических материалах механизм диффузии по границам зерен доминирует над диффузией в объеме зерна.

Для получения тонких легированных областей в солнечных элементах применяют метод имплантации пучком ионов примеси с энергиями 60–300 кэВ [Varma, Swerdling, 1976]. Глубина легирования определяется энергией ионного пучка (например, при энергии 60 кэВ средняя глубина легирования около 50 нм). Ионной имплантации всегда сопутствуют значительные нарушения, поэтому необходим отжиг образцов в процессе

или после ионной имплантации. Несмотря на относительно низкие значения $V_{oc}$, обусловленные остаточными нарушениями, значения $J_{sc}$ высоки, и получены солнечные элементы, у которых $\eta_s$ = 10,4% при условии освещения AM0 [Kirkpatrick e. a., 1976]. В случае этих элементов для отжига дефектов, а также для обеспечения сплавления и спекания контактов на лицевой и тыльной поверхностях применяли нагрев с помощью импульсного электронного пучка. Перспективным способом устранения имплантационных повреждений является также лазерный отжиг.

Для солнечных элементов на основе МДП-структуры представляет интерес эффект обмена примесями с растущим слоем оксида. Если, как это часто бывает, коэффициент сегрегации примеси в оксиде меньше, чем в кремнии, то имеет место накопление примесных атомов на границе раздела.

## 4.4. ТЕХНОЛОГИЯ И ПАРАМЕТРЫ ТИПИЧНЫХ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 4.4.1. Конструкция солнечного элемента и его зонная диаграмма

На рис. 4.14 схематически показаны поперечный разрез и вид сверху солнечного элемента на основе $n-p$-гомоперехода в Si. Основой элемента является пластина толщиной 200–500 мкм из монокристалла

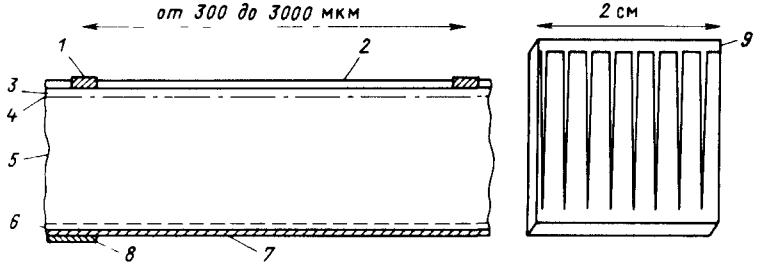



Рис. 4.14. Типичная геометрия солнечного Si элемента:

*1* – лицевой сетчатый токосъемный контакт (многослойная система Ti – Pd – Ag – припой); *2* – просветляющее покрытие; *3* – легированный слой $n$-типа толщиной 0,2 мкм; *4* – слой объемного заряда толщиной 0,5 мкм; *5* – база $p$-типа толщиной 200 мкм; *6* – $p^+$-слой толщиной 0,5 мкм; *7* – тыльный контакт; *8* – токосъемная шина; *9* – сетчатый токосъем

Si. Толщина пластин выбирается скорее исходя из структурных критериев, чем из требований полного поглощения света. Действительно, в солнечных элементах толщиной 50 мкм получен КПД $\eta_s$ = 11,8% [Stori e. a., 1980; Chiang e. a., 1978] *.

---

* В этих элементах обеспечена возможность многократного прохождения света благодаря тыльному зеркалу и текстурированной поверхности, что снимает проблему полного поглощения света очень тонким базовым слоем. – *Прим. ред.*

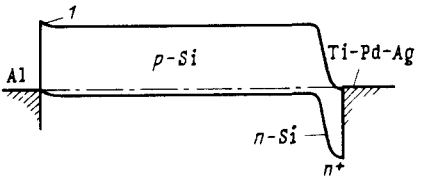



Рис. 4.15. Энергетическая зонная диаграмма типичного кремниевого солнечного элемента; толщина $n$-слоя увеличена:

*1* – электрическое поле вблизи тыльного контакта

Слой $n$-типа толщиной 0,4–0,5 мкм создают диффузионным способом, затем наносят электрические контакты и просветляющее покрытие. Зонная диаграмма солнечного элемента приведена на рис. 4.15, а параметры типичного элемента на основе $n^+ - p - p^+$-структуры следующие.

**Параметры "фиолетового" солнечного элемента*[1]**

| | | |
|---|---|---|
| $p^+$-слой | Легирующая примесь | Al |
| | Толщина, мкм | 0,5 |
| | $\tau_e$, мкс | 0,4 |
| | $L_n$, мкм | 1–10 |
| Базовый слой | Легирующая примесь | B |
| $p$-типа | Толщина, мкм | 250 |
| | $p$, $см^{-3}$ | $10^{16}$ |
| | $\mu_p$, $см^2/(В \cdot с)$ | 300 |
| | $\mu_n$, $см^2/(В \cdot с)$ | 1200 |
| | $\rho$, Ом·см | 2–3 |
| | $\tau_e$, мкс | 6–50 |
| | $L_n$, мкм | 100–400 |
| | $S$*[2], см/с | $0{,}3–10^3$ |
| | $S$*[3], см/с | $10^6$ |
| Диффузионный | Легирующая примесь | P |
| $n^+$-слой | Толщина, мкм | 0,1–0,2 |
| | $n$, среднее значение, $см^{-3}$ | $(1 \div 20) \cdot 10^{19}$ |
| | $\mu_p$, $см^2/(В \cdot с)$ | ~50 |
| | $D$, среднее значение, $см^2/с$ | 1 |
| | $\rho$, среднее значение, Ом·см | $10^{-3}–10^{-1}$ |
| | $\rho$ на поверхности, $Ом/см^2$ | 25–500 |
| | $\tau_h$, мкс | $10^{-4}–10^{-1}$ |
| | $S$*[4], см/с | $10^4$ |
| Солнечный | Площадь, $см^2$ | 4 |
| элемент | $W_d$, мкм | ~0,4 |
| | $V_d$, В | ~0,94 |
| | $R_s$, $Ом \cdot см^2$ | 0,05–0,3 |
| | Расстояние между токосъемными полосами на лицевой поверхности, мм | 5–30 |
| | Степень покрытия лицевым токосъемом, % | 5–10 |

*[1] Большинство параметров отиосится к фиолетовому элементу, однако ряд из них присущ другим, и поэтому данные не характеризуют какой-либо одни элемент. Фиолетовый элемент, созданный в 1973 г., имел $p^+$-слой, но электрическое поле вблизи тыльного контакта преднамеренно не создавалось.

*[2] Эффективная скорость поверхностной рекомбинации при наличии поля вблизи тыльной поверхности.

*[3] В отсутствие поля у тыльной поверхности.

*[4] Поверхность, пассивированная окислом.

Переход формируется при диффузии атомов P или As из газообразных диффузантов $PH_3$, POCl или $AsH_3$, содержащихся в газе-носителе. Для подавления образования мертвого слоя поверхностную концентрацию примеси ограничивают. С этой целью иногда добавляют кислород, образующий "диффузионное стекло" на основе $SiO_2$, которое затем удаляют.

В качестве тыльного контакта обычно используют слой Al, осажденный методом термического испарения в высоком вакууме. Для инициирования диффузии части слоя Al проводят термический отжиг (например, при температурах 500–800°C в течение 15 мин). Образующийся при этом $p^+$-слой снижает контактное сопротивление. Для создания достаточно толстого $p^+$-слоя толщиной 0,2 мкм требуется отжиг при 700–800°C в течение 4 ч, и одновременно образуется электрическое поле, снижающее влияние поверхностной рекомбинации на тыльной поверхности (4.5.2).

Лицевая контактная сетка имеет сложный состав. Наилучшим материалом для контакта могло бы стать серебро, однако оно имеет плохую адгезию к чистой поверхности Si. Для ее улучшения используют промежуточный слой Ti толщиной 40 нм. Однако во влажной среде между Ti и Ag происходит электрохимическая реакция, поэтому между ними для предотвращения коррозии часто вводят слой Pd толщиной 20 нм. Лицевой контакт отжигают при 500–600°C в течение 5–30 мин. Для уменьшения сопротивления собираемому току толщина слоя Ag должна быть достаточно большой (около 5 мкм). Для уменьшения последовательного сопротивления $R_s$ солнечного элемента дополнительно наносят припой Pb-Sn, окуная его в расплав, тем самым увеличивая поперечное сечение токосъемной дорожки. Лицевой контакт имеет форму сетки, контактные полоски которой в зависимости от удельного сопротивления и толщины $n$-слоя разделены зазором от 0,03 (в случае фиолетовых элементов) до 0,3 см и соединены общим токосъемом. Контактная сетка и общий токосъем занимают от 5 до 10% общей площади элемента. Многослойный Ti – Pd – Ag-контакт иногда наносят и на тыльную поверхность, в частности при создании туннельного контакта к $p^+$-слою, легированному алюминием.

Поскольку в используемом спектральном диапазоне (от 0,35 до 1,1 мкм) коэффициент отражения чистого кремния принимает значение 33–54% [Runyan, 1965], на его поверхность необходимо наносить просветляющие покрытия. Оптимальное однослойное покрытие снижает коэффициент отражения в этом интервале примерно до 10, а двухслойное – до 3%. В качестве просветляющих покрытий используют слои SiO, SiO, $Si_3N_4$, $Al_2O$, $TiO_2$ и $Ta_2O_5$, причем последний из них особенно эффективен для солнечных элементов с расширенной областью спектральной чувствительности ввиду его высокого пропускания в УФ-диапазоне.

Об использовании текстурированной поверхности для снижения отражения будет рассказано в 4.4.4. Нанесением просветляющего покрытия заканчивается изготовление солнечного элемента, причем оно служит также для пассивации поверхности и защиты ее от коррозии под воздействием атмосферы. Солнечные элементы, используемые в космосе, дополнительно покрывают стеклом для защиты от протонов низких энергий.

### 4.4.2. Этапы изготовления

Ниже приводится технологическая цепочка изготовления солнечного элемента:

1) контроль качества кремниевого слитка (диаметр слитка может превышать 15 см, а длина – более полуметра);

2) разделение на пластины [толщина их обычно 0,5, а потери на пропил при резке составляют 0,2 мм; с помощью пилы образуются дефекты, которые удаляют затем путем полировки и (или) травления поверхности];

3) обезжиривание и очистка;

4) механическая полировка (вместо этого, как правило, используют химическую полировку на большую глубину);

5) травление (например, полирующее при 110°С в 40%-ном растворе $NaOH + H_2O$, затем можно использовать травитель, создающий текстурированную поверхность);

6) окончательная очистка (чередование очистки в растворах $HCl - H_2O$ и HF и промывки);

7) проведение двусторонней диффузии фосфора (из смеси газов $PH_3 + Ar + O_2$ при 865°С в течение 15 мин);

8) удаление стеклообразного слоя диффузанта путем травления в HF;

9) осаждение Al толщиной 50 нм на тыльную поверхность методом испарения в вакууме;

10) проведение диффузии Al (для создания $p^+$-слоя) при 800°С в течение 15 мин (через $n$-слой на тыльной поверхности);

11) маскирование для создания рисунка токосъемной сетки (с помощью фотолитографии или теневой маски);

12) осаждение Ti, Pd и Ag на лицевую и тыльную поверхности;

13) удаление маски;

14) заключительный отжиг контактов примерно при 550°С в течение 10 мин;

15) погружение в припой;

16) осаждение просветляющего покрытия (например, $Ta_2O_5$) и последующее вжигание при 450°С в течение 1 мин;

17) резка на прямоугольники и обработка торцов (удаление диффузионных закороток по торцам);

18) контроль качества и отправка на изготовление солнечных батарей.

Описанная схема технологического процесса в значительной мере упрощена, в нее не вошли многочисленные этапы очистки и контроля параметров, необходимые при производстве элементов. В ряде случаев[1] для изготовления сетчатого токосъема применяется способ трафаретной печати с помощью пасты из серебра, включающий последующую термообработку.

---

[1] Например, при промышленном изготовлении дешевых солнечных элементов наземного применения [Bickler e a., 1978].

### 4.4.3. Электрические параметры

Электрические параметры двух типов кремниевых солнечных элементов приведены в табл. 4.2. Из нее видно, что в "фиолетовом" элементе имеются значительные потенциальные возможности для повышения $J_{sc}$. В этом можно убедиться, обратившись к рис. 4.16, на котором представлены расчетные спектральные зависимости внутренних коэффициентов собирания фотогенерированных носителей заряда $p$- и $n$-областей и обедненного слоя солнечного элемента с пренебрежимо малыми потерями на лицевой поверхности. Для сравнения на рис. 4.17 приведены экспериментальные значения коэффициента собирания.

Таблица 4.2. *Электрические параметры кремниевых солнечных элементов*

| Тип солнечного элемента | $V_{oc}$, В | $J_{sc}$, А/см$^2$ *1 | $FF$ | $\eta_s$ (AM0) *1, % | $J_0$, А/см$^2$ | $\eta_s$ (AM1), % | $J_{sc}$ (AM1), А/см$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Фиолетовый *2 | 0,595 | 40 | 0,78 | 14 | $10^{-12}$ | 17 | – |
| Текстурированный элемеит *3 | 0,591 | 46 | 0,77 | 15,3 | $6\cdot10^{-12}$ | 18 | 34 |
| С полученными на практике предельными параметрами *4 | 0,69 | 47 | 0,84 | 18,5–19,0 | – | – | – |
| С практически достижимыми предельными теоретическими параметрами *5 | 0,79 | 48 | 0,86 | 22,0 | $24\cdot10^{-15}$ | 25 | – |
| С теоретически предельными параметрами *6 | 0,85 | 54 | 0,87 | 29,0 | $2\cdot10^{-16}$ | – | – |

*1 Расчет $\eta_s$ выполнен на общую площадь элементов, диодный коэффициент $A$ при большом смещении вблизи $V_{oc} \approx 1$. Данные приведены для измерений в условиях AM0, если не сделано особых оговорок.

*2 Lindmayer J., Allison J. F.// COMSAT Tech. Rev., 1973, vol. 3. Перепечатано в Backus C. E. e. a., Solar Cells. New York: IEEE Press, 1976.

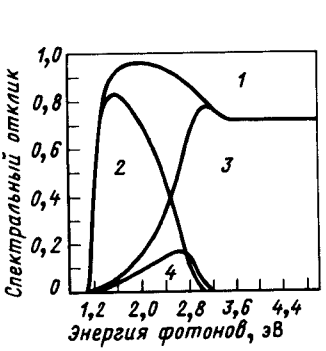
*3 Arndt R. A.// Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1975.

*4 Hauser J. R., Dunbar P. M.// IEEE Trans. on Electron Devices, 1975, vol. 24. См. также Wolf M.// IEEE Trans. on Electron. Devices, 1980, vol. 27.

*5 Wolf M. Energy Convers, 1971, vol. 11. Перепечатано в Backus C. E. ed. Solar Cells. New York: IEEE Press, 1976. Без учета потерь иа затенение контактной сеткой, считая, что коэффициент собирания $\eta_Q$ = 0,88, потери на отражение – 3, на последовательное сопротивление $R_S$ – 3%.

*6 Основаны на расчетах Вольфа при $\eta_Q$ = 1.

Спад коэффициента собирания при высоких энергиях фотонов обусловлен потерями в $n$-области элемента из-за высокой скорости рекомбинации в объеме и на поверхности. В результате улучшения параметров $n$-области удалось увеличить коэффициент собирания до 85% и выше при энергии фотонов 3 эВ. Очевидно, что уменьшение $J_{sc}$ связано также



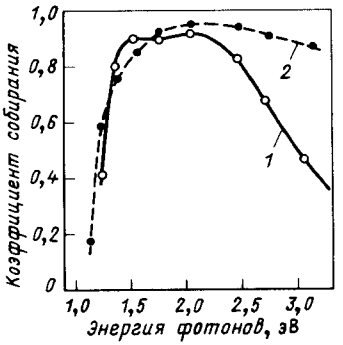




Рис. 4.16. Расчетные спектральные зависимости внутренних коэффициентов собирания Si $n-p$-элемента, показывающие вклад каждой из трех областей элемента в полный коэффициент собирания. Скорость поверхностной рекомбинации около $10^4$ см/с:

*1* – полный коэффициент собирания; *2* – базовый слой; *3* – диффузионный слой; *4* – слой обеднения

Рис. 4.17. Экспериментальные спектральные зависимостн коэффициента собирания для типичиых кремниевых солнечных элементов с $p-n$-переходом:

*1* – для типичного элемента с КПД = 13,7% при AM1; *2* – при AM0 в случае текстурированного элемента, предназначенного для космического применеиия. Потери на отражение и затенение при построеиии этой зависимости не учитывали; для этого элемента $J_{SC}$ = 42 А/см$^2$. Даиные по этому элементу предоставлеиы Solarex Corp., Rockville, Maryland

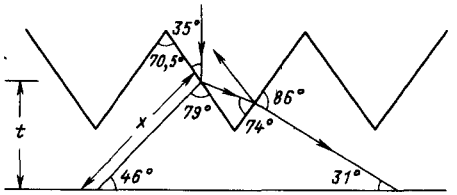
с потерями, обусловленными отражением света поверхностью элемента. Пути повышения $V_{OC}$ обсуждаются в 4.5.3.

### 4.4.4. Текстурированный элемент

Описываемый текстурированный или не отражающий свет элемент Comsat – Comsat nonreflecting cell – CNR – пример солнечного элемента совершенной конструкции.

Его лицевая сторона текстурирована, т. е. преобразована в трехмерную поверхность, содержащую маленькие пирамидки высотой 1–2 мкм (рис. 4.18), которые образуются, например, при травлении поверхности (100) Si в анизотропном травителе, содержащем 2–3% NaOH. В этом случае появляются четырехгранные пирамиды, ограненные плоскостями (111), с углом при вершине 70,5°. После формирования текстурированной поверхности проводят диффузию фосфора и осаждают лицевой сетчатый токосъем состава Ti – Pd – Ag.

Текстурированная поверхность выполняет две эадачи: снижает оптические потери за счет эффекта многократного отражения света от граней пирамид и создает условия, при которых путь прохождения света в элементе не перпендикулярен плоскости $p-n$-перехода. Второе обстоятельство в среднем приближает область фотогенерации носителей заряда к $p-n$-переходу, тем самым обусловливая увеличение эффективности собирания $\eta_Q$ носителей, особенно в случае фотонов малых энергий.



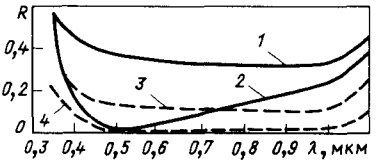




Рис. 4.18. Траектории световых лучей на идеализированной текстурированной поверхности солнечного элемента при показателе преломления среды $n = 1{,}0$ и $n_{Si} = 3{,}8$

Рис. 4.19. Зависимость коэффициента отражения от длины волны $\lambda$ нормально падающего света:

*1* и *2* соответствуют полированной поверхности без просветления (верхняя кривая) и с просветляющим покрытием $Ta_2O_5$ интерференционной толщины; *3* и *4* – текстурированной поверхности кремниевого элемента без просветления (верхняя кривая) и с просветляющим покрытием $Ta_2O_5$

Сравнить просветляющие свойства текстурированной поверхности и плоской поверхности Si без просветляющего покрытия и с $Ta_2O_5$ можно, обратившись к рис. 4.19. Нанесение просветляющего покрытия $Ta_2O_5$ снижает коэффициент отражения примерно до 2% почти во всем полезном диапазоне длин волн. Увеличение светового пути в элементе в результате падения света под углом к плоскости $p-n$-перехода эквивалентно эффективному увеличению коэффициента поглощения света (например, при $\lambda = 0{,}9$ мкм величина $a_{eff}$ возрастает с $300^{-1}$ для нетекстурированной до 420 $см^{-1}$ для текстурированной поверхности). У текстурированного элемента $J_{sc} = 46$ мА/см$^2$ при AM0, т. е. на 10–15% выше, чем у лучшего фиолетового элемента.

## 4.5. ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 4.5.1. Радиационные эффекты

Деградация солнечных элементов под воздействием высокопроникающей радиации – основная проблема при использовании их в космосе; без специальных мер защиты элемент, пронизываемый интенсивными потоками частиц, полностью деградировал бы в течение нескольких дней. Поскольку энергетическое питание почти всех космических аппаратов осуществляется с помощью солнечных элементов, эта проблема вызывает особую заботу разработчиков солнечных батарей. Основным проявлением радиационного повреждения является увеличение концентрации дефектов в полупроводнике, которое обусловливает уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда и как неизбежное следствие – снижение КПД солнечного элемента. Максимально допустимые пределы радиационного повреждения зависят от концентрации и типа легирующей примеси, и значительное расширение этих пределов возможно с помощью удачных конструктивных решений.

Магнитное поле Земли формирует вокруг нее пояса повышенной радиации, тип частиц в которых и диапазоны их энергий приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. *Характеристики корпускулярной радиации*[1]

| Тип радиации | Энергия, кэВ | Поток, $см^{-2} \cdot с^{-1}$ | $K_L$ |
|---|---|---|---|
| Протоны | $(1 \div 5) \cdot 10^3$ | $10^8$ | $10^{-6}$ |
| | $(20 \div 200) \cdot 10^3$ | $10^4$ | $10^{-7} - 10^{-5}$ |
| Электроны | $(1 \div 2) \cdot 10^3$ | $10^5$ | $10^{-11} - 10^{-9}$ |
| | 1–100 | $10^8$ | $10^{-12} - 10^{-11}$ |

[1] $\alpha$-частицы поглощаются защитным стеклом.

Плотности потоков Ф и энергии частиц сложным образом зависят от их положения относительно Земли (рис. 4.20), и движение частиц не всегда можно считать изотропным. Кроме того, необходимо учитывать возникновение коротких интенсивных всплесков радиации во время солнечных вспышек. В результате проявления солнечной активности в августе 1972 г. коэффициент полезного действия обычных панелей солнечных батарей снизился на 2–5% по отношению к значению до солнечных вспышек.

Проникшая в полупроводник частица высокой энергии создает многочисленные нарушения кристаллической решетки: вакансии, междоузельные атомы, скопления дефектов и различные вакансионно-примесные комплексы. При количественном рассмотрении влияния радиации на дефектообразование предполагают, что концентрация радиационных дефектов $N_r$, проявляющих себя в качестве эффективных рекомбинационных центров, линейно зависит от дозы: $N_r = K_0 \Phi$, где $K_0$ – число центров, создаваемых на 1 см пути пробега каждой частицей, и Ф – суммарный по

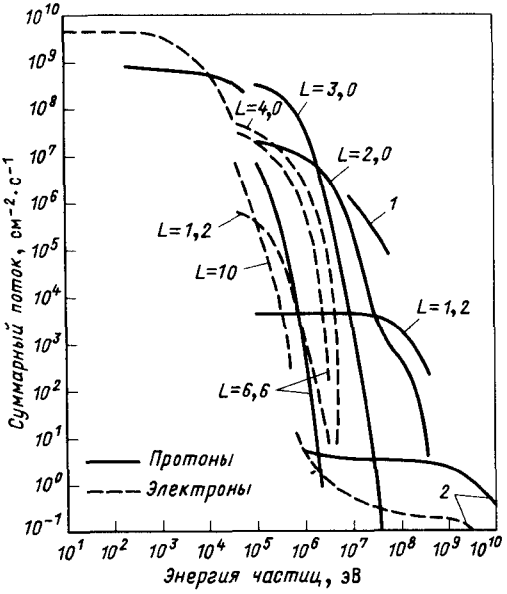



Рис. 4.20. Энергетические спектры суммарных потоков протонов и электронов во внутренней магнитосфере Земли (вплоть до 10 земных радиусов). Параметр $L$ называют оболочкой Мак-Илвана ($L$ приблизительно равна одному земному радиусу):

*1* – вспышка, август 1972 г.;
*2* – галактическое излучение

времени поток. В зависимости от вида и энергии излучения значение $K_0$ варьируется в пределах от $10^{-3}$ до $10^{2}$ $см^{-1}$ и соответствует диапазону изменений сечений столкновений ($10^{-38}$–$10^{-23}$ $см^2$) или интервалу вероятностей дефектообразования на одну прошедшую частицу ($10^{-6}$–$10^{-1}$ для кремниевого элемента обычной толщины). Конечно, длина пробега частицы в полупроводнике зависит от ее массы и энергии; протоны низких энергий поглощаются слоем толщиной всего лишь несколько микрон, а электроны высоких энергий легко проходят через весь элемент, оставляя дефектный след на своем пути.

Как правило, не изучают подробно кинетику рекомбинации, определяемую отдельным типом дефектов, а интересуются суммарным изменением времени жизни $\tau$ носителей заряда. Поэтому воздействие радиации обычно прослеживают с помощью формулы

$$1/\tau = (1/\tau_0) + K_\tau \Phi, \tag{4.6}$$

где $\tau_0$ — время жизни до образования радиационных дефектов и $K_\tau$ — коэффициент, характеризующий изменение времени жизни при образовании радиационных дефектов[1]. Аналогично воздействие радиации на диффузионную длину $L$ неосновных носителей заряда можно описать выражением

$$1/L^2 = (1/L_0^2) + K_L \Phi, \tag{4.7}$$

где $L_0$ — диффузионная длина до образования радиационных дефектов и $K_L$ — коэффициент, характеризующий изменение диффузионной длины при образовании радиационных дефектов. Значения $K_L$ указаны в табл. 4.3.

Указанный подход дает хорошее совпадение с экспериментальными результатами для $n-p$- и $p-n$-кремниевых солнечных элементов (рис. 4.21). Удобной мерой радиационной стойкости является критический поток $\Phi_c$, снижающий на 25% исходное значение КПД солнечного элемента. Для типичного кремниевого солнечного элемента в случае электронной бомбардировки $K_L \approx 10^{-10} \div 10^{-9}$; $\Phi_c \simeq 10^{13} \div 10^{15}$ $см^{-2}$, в случае протонной бомбардировки $K_L \simeq 10^{-7} \div 10^{-5}$; $\Phi_c = 10^{9} \div 10^{12}$ $см^{-2}$. Экспериментальные результаты, как оказалось, точнее можно описать следующим соотношением [Bernard, Mottet, 1976]:

$$(L_0/L)^2 - 1 = (K_L' \Phi)^n, \tag{4.8}$$

где $n \approx 0{,}7$.

Ввиду того что $\mu_n > \mu_p$ и, следовательно, диффузионная длина фотогенерированных электронов в материале $p$-типа больше, чем дырок в материале $n$-типа, солнечные элементы с $n-p$-структурой более стойки к радиации. Кроме того, радиационная стойкость снижается при увеличении степени легирования базовой области. Предполагают, что легирующая примесь легко вступает во взаимодействие с радиационными дефек-

[1] В случае моноэнергетического центра с сеченнем рекомбинационного захвата $\sigma$ и вероятностью заполнения $P_r$ $K_r = \sigma v_{th} P_r K_0$.

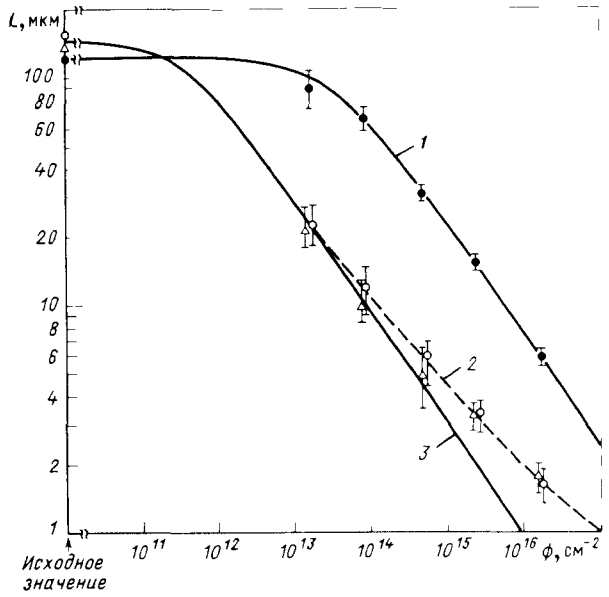



Рис. 4.21. Зависимость диффузионной длины $L$ неосновных носителей заряда от интегрального потока Ф электронов с энергией 1 МэВ:

*1* – "голубой" $n-p$-элемент; *2* – обычный $p-n$-элемент; *3* – "голубой" $p-n$-элемент

тами, образуя рекомбинационные центры, а повышение степени легирования увеличивает вероятность образования таких центров. В этом смысле $p$-область, легированная алюминием, более радиационно стойка, чем $p$-область, легированная бором.

Обнаружены также различия в радиационной стойкости материалов, выращенных методом зонной плавки и методом Чохральского, которые связывают с относительно высокой концентрацией кислорода в кристаллах. Хотя исходные значения КПД в солнечных элементах, полученных на кристаллах, выращенных методом зонной плавки, выше, значение $\Phi_c$ больше в случае применения кристаллов, полученных способом Чохральского [Pschunder, Fischer, 1976].

В элементах на основе материалов, полученных зонной плавкой, наблюдают эффект фотонной деградации после кратковременного (в течение примерно 24 ч) освещения элемента, предварительно подверженного корпускулярному облучению[1]. Введение в кристаллы, выращенные зонной плавкой, примесных атомов O или C [Pschunder, Fischer, 1976], или

[1] После осуществляемого в темноте воздействия облучения частицами, имеющимися в радиационных поясах Земли, кремний, по-видимому, становится восприимчивым к процессам, завершаемым под воздействием света и приводящим к снижению времени жизни. Вероятно, эффект аналогичен фотохимическим реакциям в CdS и других материалах [Tscholl, 1968; Im e. a., 1970; Fahrenbruch, Bube, 1974].

использование в качестве легирующих примесей Ga или Al для создания материала $p$-типа проводимости [Rahilly e. a., 1976] снижает эффект фотоиндуцированных изменений в дефектных комплексах. Аналогичный эффект недавно наблюдали в кремниевых солнечных элементах наземного применения [Weizer e. a., 1978].

Как правило, частицы высоких энергий сильно влияют на $J_L$ и в особенности на фотоотклик в красной области спектра, поскольку эти частицы глубоко проникают в солнечный элемент. Частицы низких энергий, вызывающие нарушения преимущественно во фронтальных слоях элемента, более сильно снижают $V_{oc}$ и спектральную чувствительность в голубой части спектра. Для защиты солнечного элемента от интенсивного потока частиц низкой энергии обычно применяют поглощающие этот поток защитные покрытия из стекла, плавленого кварца, сапфира или некоторых сортов тефлона толщиной около 0,15 мм. Без них солнечные элементы вышли бы из строя через несколько недель.

В 1966 г. для повышения радиационной стойкости было предложено легировать $p-n$-элементы литием [Berman, 1972]. Атомы Li имеют очень высокую подвижность, при температурах $T > 20 \div 50°C$ дрейфуют в область радиационных нарушений и нейтрализуют электрическую активность радиационных дефектов. С ростом концентрации кислорода его роль в этих процессах возрастает, приводя, с одной стороны, к увеличению времени восстановления до бездефектной структуры, а с другой – к более эффективному залечиванию дефектов и большей стабильности, чем при низких концентрациях. Добавка Li слегка уменьшает исходное значение КПД, но резко увеличивает $\Phi_c$. До сих пор нет детального объяснения механизма залечивания дефектов в присутствии Li, причем параметры процесса связывают с концентрационными градиентами атомов Li [Faith, 1972] и разностью между концентрацией атомов в объеме материала и концентрацией дефектов. Были изготовлены солнечные элементы, легированные литием, с КПД до 12,8%.

Дрейфовые поля (см. 4.5.2) немного улучшают радиационную стойкость элементов, однако это достигается за счет снижения исходного КПД.

Радиационная стойкость солнечных элементов, изготовленных из прямозонных полупроводников, таких, как GaAs или $Cu_x S$ (выращиваемых на поверхности слоя CdS), намного выше, чем у кремниевых элементов, из-за значительно меньшей длины поглощения фотонов в этих материалах[1]. Повреждения на глубине около 6 мкм от поверхности в случае CaAs или около 2 мкм в элементе на основе гетероструктуры $Cu_xS$ – CdS фактически не влияют на КПД.

Естественно, что в случае элементов на основе прямозонных полупроводников становится более критичной защита от протонной бомбардировки с помощью покровных стекол. Значение $\Phi_c$ в фотоэлементах со структурой $Cu_xS$ – CdS приблизительно в 100 раз больше, чем в кремниевых элементах [Van Aerschodt e. a., 1871]. К сожалению, эффектив-

[1] Еще более важную роль в высокой радиационной стойкости этих материалов играет малое исходное значение диффузионной длины неосновных носителей в них.– *Прим. ред.*

ность солнечных элементов на основе $Cu_xS-CdS$ никогда не достигала уровня, необходимого для их практического использования в космосе. Несмотря на высокую эффективность преобразования солнечной энергии элементами на основе GaAs, к моменту написания книги известно лишь об их использовании на двух советских спутниках и о серии испытаний, проведенных с этими элементами.

### 4.5.2. Увеличение КПД с помощью электрических полей

В 4.5.1 указано на возможность эффективного увеличения диффузионной длины $L_{eff}$ неосновных носителей заряда в объеме полупроводника с помощью электрического поля, причем $L_{eff} \simeq L_0\,((\epsilon/\epsilon_c)+1)$, где $\epsilon_c = kT/(qL_0)$ и $L_0$ – диффузионная длина в отсутствие электрического поля. Этот эффект был использован для повышения КПД кремниевых солнечных элементов тремя различными способами: созданием тянущих полей для увеличения $L_{eff}$ в области базового слоя; полей вблизи тыльной стороны элемента для отражения неосновных носителей от нее и тем самым для снижения эффективной скорости поверхностной рекомбинации $S$ на этой поверхности; полей вблизи фронтальной стороны элемента для ускорения носителей, фотогенерированных в лицевом слое, в направлении к $p-n$-переходу, уменьшения эффективной скорости поверхностной рекомбинации на фронтальной поверхности и снижения рекомбинации в объеме тонкого лицевого слоя.

Разумно использовать тянущие поля в случае элементов, изготовленных из материалов с малой диффузионной длиной $L$, например из дешевого кремния или поликристаллических, а также в радиационно стойких элементах. Тянущие поля появляются при наличии градиентов концентрации легирующей примеси, например в случае $p$-базы при наличии градиента концентрации акцепторов $N_A(x)$,

$$q\epsilon = dE_c/dx = dE_V/dx = (kT/N_A)(dN_A/dx). \qquad (4.9)$$

При обычной аппроксимации профиля легирования экспоненциальной зависимостью электрическое поле постоянно. Выбор оптимального тянущего поля определяется компромиссом между снижением $V_{oc}$ и увеличением $J_L$ с ростом $L$. При создании встроенного поля за счет неоднородного легирования концентрация примеси вблизи $p-n$-перехода становится меньше, чем при его отсутствии в оптимизированном солнечном элементе. Вследствие этого увеличивается $J_0$ и уменьшается $V_{oc}$.

На основе расчетов, выполненных с помощью ЭВМ, показано, что для повышения КПД элемента наиболее эффективно тянущее поле в базовой области толщиной 10–30 мкм, примыкающей к $p-n$-переходу [Van Overstraeten, Nayts, 1969]. Как показало моделирование с помощью ЭВМ, в подобных элементах, изготовленных из кремния с большими временами жизни неосновных носителей заряда, тянущие поля лишь незначительно увеличивают КПД, однако при этом резко возрастает радиационная стойкость [Baraona, Brandhorst, 1976].

В случае дрейфовых фотоэлементов не только затруднен теоретический анализ, поскольку $\mu$, $\tau$ и $\epsilon$ зависят от координаты, но и для их изго-

товления необходимо преодолеть значительные технологические трудности. Наиболее успешный путь изготовления дрейфовых элементов – эпитаксиальное выращивание слоев Si, при котором варьирование $N_A$ можно осуществлять в процессе роста.

Значение полей вблизи тыльной стороны солнечного элемента возрастает в связи с уменьшением толщины поглощающих слоев. Эти поля действуют как зеркало на фотогенерированные носители, эффективно снижая скорость поверхностной рекомбинации S на тыльной поверхности приблизительно в $N_A/N_A^+$ раз (при $y^+ \ll L^+$), где $N_A$ – концентрация легирующей примеси в базовой области; $N_A^+$, $y^+$ и $L^+$ – концентрация легирующей примеси, толщина и диффузионная длина неосновных носителей $p^+$-слоя. Кроме того, поле у тыльной стороны элемента ограничивает инжекцию носителей в прямосмещенном $p-n$-переходе, в особенности при $y_p/L_p \lesssim 1{,}5$ ($y_p$ и $L_p$ – толщина и диффузионная длина базовой области), тем самым увеличивая $J_0$ в $N_A/N_A^+$ раз и существенно повышая $V_{oc}$ в тонкобазовых элементах. Более точное выражение для эффективной скорости поверхностной рекомбинации $S_{eff}$ имеет вид

$$S_{eff} = \frac{N_A D^+}{N_A^+ L^+} \left[ \frac{(S^+L^+/D^+)\cos h\,(y^+/L^+) + \sin h\,(y^+/L^+)}{(S^+L^+/D^+)\sin h\,(y^+/L^+) + \cos h\,(y^+/L^+)} \right], \qquad (4.10)$$

где $S^+$ – скорость поверхностной рекомбинации; $D^+$ – коэффициент диффузии в $p^+$-слое [можно сравнить с (2.15)].

При относительно толстых $p^+$-слоях конфигурацию вблизи тыльной стороны называют иногда изотипным переходом. При малых толщинах базового слоя солнечный элемент работает как $p^+-n$-переход с большим напряжением холостого хода $V_{oc}$. Если выполняется соотношение $y_p/L_p > 2$, параметры фотоэлемента соответствуют бесконечным толщинам и влияние поля вблизи тыльной поверхности не сказывается даже при $S \to \infty$.

Создание поля вблизи тыльной стороны можно рассматривать как путь повышения $V_{oc}$ до значения, характерного для элемента с высоким $N_A$ вблизи $p-n$-перехода, без снижения $J_L$ для материалов с низким значением $N_A$. Теории солнечных элементов с полем вблизи тыльной стороны посвящено несколько работ [Von Roose, 1978; Fossum e. a., 1980]*.

В реальных солнечных элементах с тыльным изотипным переходом наблюдали возрастание фотоотклика в красном диапазоне спектра и увеличение радиационной стойкости вследствие уменьшения толщины слоев Si, а также повышение $V_{oc}$ на 20–80 мэВ [Mandelkorn, Lamneck, 1972]. При изготовлении солнечных элементов с таким переходом применен упрощенный метод, так называемый способ диффузии через сплав, в соответствии с которым сначала проводят двустороннюю диффузию пластин $p-$Si, а затем осуществляют диффузию пленки Al, осажденной термическим испарением в высоком вакууме на тыльную сторону пластины, через тыльный $n$-слой до формирования $p^+$-слоя толщиной 1 мкм.

---

* Исследования советских авторов по теории и разработке подобных элементов, выполненные раньше приводимых зарубежных работ, указаны в дополнительном списке литературы. – *Прим. ред.*

Для получения $p^+$-слоев применялись также эпитаксиальные слои и диффузия бора [Mandelkorn e. a., 1973].

Высокие значения $V_{oc}$ наблюдали также в толстых базовых слоях, для которых $y_p/L_p \simeq 3$, и это потребовало других объяснений. В этих случаях возрастание $V_{oc}$ происходило за счет напряжения, появляющегося на изотипном переходе между $p$- и $p^+$-слоями [Mandelkorn, Lamneck, 1975]. В общем случае в увеличении $V_{oc}$ играют роль все три упомянутых выше механизма.

В принципе от наличия электрического поля вблизи фронтальной поверхности элемента можно ожидать всех тех же преимуществ, которые дают поля вблизи тыльной поверхности. В современных высокоэффективных солнечных элементах с очень тонкими передними легированными слоями характер легирования фактически приводит к существованию фронтальных полей. Однако из-за очень малых толщин и высоких концентраций в передних слоях, которым соответствуют короткие времена жизни неосновных носителей заряда, доминируют другие механизмы. Например, при очень высоких уровнях легирования вблизи поверхности часто возникает тормозящее электрическое поле, намного снижающее КПД солнечного элемента [Godlewski e. a., 1973].

Было обнаружено значительное возрастание $V_{oc}$ (до 0,64 В) при создании изотипного перехода в переднем легированном слое [Lindholm e. a., 1970]. Обратный ток насыщения фронтального слоя этих элементов был снижен до $10^{-14}$ А/см$^2$, и предсказана возможность получения элементов с $V_{oc} = 0{,}7$ В.

### 4.5.3. Оптимизация элементов обычной конструкции

До настоящего времени не иссяк значительный интерес к проблеме повышения КПД солнечных элементов до 22% [Wolf, 1971].

В большинстве современных высокоэффективных солнечных элементов формируют электрическое поле у тыльной поверхности. За счет повышения времени жизни в базовом слое почти достигнуто предельное оптимальное значение $J_L$*; потери на отражение света минимизированы в текстурированных элементах, и ожидается дальнейший рост $J_L$ за счет увеличения чувствительности в голубой части спектра. Рост коэффициента заполнения $ff$ и напряжения холостого хода $V_{oc}$ достигнут путем оптимизации концентраций носителей заряда и профилей в базовом и диффузионных слоях. Если не принимать во внимание толщину элемента, то концентрации наиболее просто поддаются варьированию.

В обычных высокоэффективных солнечных элементах с целью снижения $R_s$ и увеличения $V_{oc}$ сильно легируют диффузионный слой (обычно $n$-типа) до максимально возможных концентраций легирующей примеси $N_D$; $N_A$ в базе может быть при этом различной. Дальнейшее повышение фотоотклика в голубой части спектра, увеличение коэффициента запол-

* Тем не менее влияние потерь в длинноволновой области спектра на $J_L$ не является пренебрежимо малым.

нения и напряжения холостого хода связано с пересмотром теории диффузионного $n$-слоя.

Согласно развитой ранее теории [Wolf, 1971] считалось, что с ростом концентрации носителей заряда по обе стороны от перехода обратный ток насыщения должен уменьшаться, и при $N_A = 3{,}5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ КПД должен достигать максимального значения около 22% (при АМ0). Конечно, когда концентрация акцепторов $N_A$ (в случае базы $p$-типа) становится слишком высокой, уменьшение $\mu_n$ и $\tau_n$ приводит к снижению $J_L$ при $N_A > 10^{18}$ см$^{-3}$ (удельное сопротивление базового слоя $p$-типа около 0,05 Ом·см). Это обстоятельство существенным образом сказывается на КПД солнечного элемента.

При дальнейшем развитии этой теории Брандхорстом [Brandhorst e. a., 1972] предсказывали уже более низкий практически достижимый предел для КПД – 18% для концентрации акцепторов $N_A$ в базе около $4 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Однако в более поздних экспериментальных работах установлено, что максимум КПД приходится на $N_A \simeq 4 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ [Iles and Soclof, 1975; Godlewski e. a., 1975].

Связано это с меньшим, чем было предсказано, значением $V_{oc}$ при варьировании $N_A$; в диапазоне $10^{17}-10^{18}$ см$^{-3}$ наблюдают широкий максимум при $V_{oc} \simeq 0{,}62$ В и медленный спад $V_{oc}$ при дальнейшем росте $N_A$. Если сравнить это с предсказаниями упрощенной теории, то должен был бы происходить непрерывный рост $V_{oc}$ с увеличением $N_A$ ($V_{oc} \simeq 0{,}7$ В при $N_A = 10^{18}$ см$^{-3}$). Экспериментально полученные значения $J_L$ обычно находились в предсказываемом интервале или же их расхождения могли быть объяснены низкими $\tau_n$. Различие между теорией и экспериментом, особое внимание на которое было обращено в 1972 г. [Brandhorst, 1972], стимулировало значительный интерес к этой проблеме в 1975–1977 гг., выразившийся в появлении нескольких новых моделей.

Вклад в темновой обратный ток насыщения $J_0$ дают два члена: ток $J_{0n}$ электронов, инжектированных в $p$-базу, который зависит от параметров $\mu_n$, $\tau_n$ и $S_n$ базовой области элемента на основе структуры $n^+-p$, и ток $J_{0p}$ дырок, инжектированных в легированный слой $n$-типа, зависящий от $\mu_p$, $\tau_p$ и $S_p$. Составляющая $J_{0n}$ значительно превышает $J_{0p}$ в тонком легированном слое толщиной 0,2–0,5 мкм, в котором $\tau_p > 10^{-8}$ с и $S_p < 10^4$ см/с. Однако при изменении хотя бы одного из этих параметров легированного слоя может существенно увеличиться вклад $J_{0p}$ в $J_0$, что приведет к уменьшению $V_{oc}$. При значительном снижении $J_{0n}$, что желательно для повышения $V_{oc}$, $J_{0p}$ дает основной вклад в $J_0$ (см. кривые *в* и *г* на рис. 4.22). Из-за очень малой толщины $n$-слоя и очень высоких значений $N_D$ ($10^{19}-10^{20}$ см$^{-3}$), а также наличия почти наверняка неоднородных распределений $N_D$, $\tau_p$ и $\mu_p$ эти параметры и $S_p$ трудно точно измерить и еще труднее удовлетворительно промоделировать. Иногда считают, что $N_D$ изменяется по линейному закону, причем $dN_D/dx = 10^{23}$ см$^{-4}$ [Lindholm e. a., 1975].

Согласно большинству современных моделей насыщение $V_{oc}$ обусловлено тем, что ток $J_{0p}$ значительно больше, чем ранее предполагалось (*б* на рис. 4.22). Доводы, выдвигаемые для объяснения этого явления, чаще всего связаны с различными проявлениями так называемых эффек-

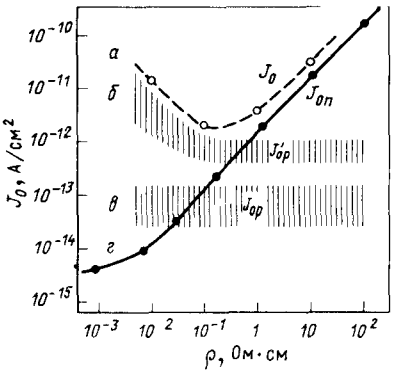



Рис. 4.22. Зависимость тока насыщения $J_0$ от удельного сопротивления $\rho$ базовой области высокоэффективного солнечного элемента:

*а* – полный ток $J_0$, полученный исходя из измерений $V_{oc}$ и $J_{sc}$; *б* – дырочный ток насыщения $J_{0p}$ с учетом эффектов сильного легирования; *в* – то же, но без учета эффектов сильного легирования; *г* – электронный ток насыщения $J_{0n}$, рассчитанный исходя из измеренных значений $\tau$ и $L_n$ в совершенных кристаллах Si

тов сильного легирования, а именно:

1) кластеризация примесей обусловливает трехмерную пространственную неоднородность $p-n$-перехода и облегчает процессы туннелирования по дефектам в обедненном слое [Lindholm e. a., 1975];

2) сужение запрещенной зоны в сильно легированном $n$-слое из-за появления примесных зон энергий "хвостов" плотностей состояний и эффектов механических напряжений [Dunbar, Hauser, 1975, 1977];

3) наличие тормозящего поля, обусловленного снижением концентрации носителей с ростом $N_D$, которое повышает эффективную скорость поверхностной рекомбинации [Godlewski e. a., 1975];

4) сужение запрещенной зоны из-за наличия сильных электрических полей, т. е. эффекта, являющегося тепловым аналогом эффекта Франца–Келдыша, и изменение генерационно-рекомбинационного тока через $p-n$-переход [Rittner, 1977];

5) совместное влияние рекомбинации на поверхности легированного слоя и сужения запрещенной зоны [Fossum e. a., 1979; Shibib, Fossum. 1981].

С учетом этих эффектов были проведены расчеты с помощью ЭВМ [Hauser, Dunbar, 1977], из которых следовало, что можно создать солнечные элементы с КПД от 17,5 до 18% (при условии освещения солнечным излучением со спектром АМ0 с учетом всей площади элемента включая энергетические потери на сопротивлении $R_s$ из-за наличия контактной сетки).

Важность учета эффектов сильного легирования была продемонстрирована на примере солнечного элемента с инверсионным слоем [Blakers Green, 1981], где высокая концентрация носителей заряда в $n$-слое индуцируется зарядом в окисле, а не создается путем легирования. Значение $V_{oc}$ в этих элементах достигает 0,678 В. До сих пор существуют противоречивые мнения относительно физических механизмов, ответственных за проявления эффектов сильного легирования [Shibib e. a., 1979; Fossum e. a., 1979; Amantea, 1980; Lanyon, 1981; Redfield, 1980, 1981].

## 4.6. НОВЫЕ ПУТИ СОЗДАНИЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 4.6.1. Многопереходные солнечные элементы с вертикальными переходами

Термин "многопереходный солнечный элемент с вертикальными переходами" применялся для обозначения двух различных типов элементов:

1) освещаемого с торца элемента, составленного из стопки отдельных элементов с $p-n$-структурой; напряжение холостого хода всего элемента равно сумме $V_{oc}$ отдельных элементов;

2) элемента, содержащего единственный $p-n$-переход с гофрированной поверхностью.

В каждом из них значительная часть оптического пути световых квантов в поглощающем слое параллельна плоскости перехода. Многопереходный солнечный элемент с вертикально расположенными $p-n$-переходами, составленными "в стопку", далее для краткости будут называть составными ВМП-элементами, а вертикальные многопереходные элементы с гофрированной плоскостью перехода – гофрированными ВМП-элементами.

Составные ВМП-элементы созданы с целью повышения напряжения холостого хода $V_{oc}$ при работе с концентраторами солнечного излучения. Конструкция элемента показана на рис. 4.23. Элемент изготавливают из большого числа обычных солнечных элементов со структурой $p^+-n-n^+$, в которой обе $n$- и $p$-стороны пластины покрыты сплошным контактным слоем. Эти слои облуживают и составляют стопку из 50–100 пластин. Пайку (среднеплавким припоем) осуществляют в печи и затем проводят операции резки по нормали к плоскостям перехода. Изготовление ВМП-элемента завершается полировкой лицевой стороны элемента и нанесением просветляющего покрытия.

Поскольку световые лучи параллельны переходу, возрастает $\eta_Q$ и повышается чувствительность в красной части спектра, а также увеличивается радиационная стойкость. В этом элементе по существу отсутствуют потери, возникающие за счет поглощения света токосъемной сеткой, и лишь ширина паяных соединений вызывает световые потери, составляющие не более 5–7% площади элемента.

Скорость поверхностной рекомбинации на лицевой стороне должна быть небольшой, однако теперь имеется возможность увеличить тол-

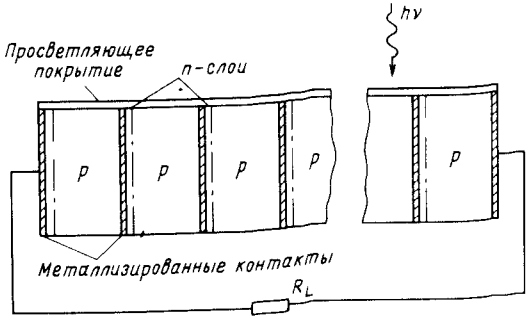
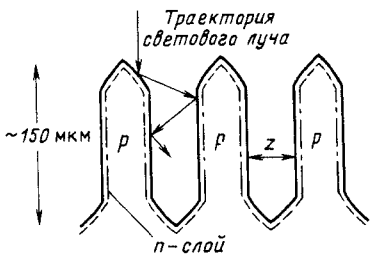



Рис. 4.23. Поперечное сечение многопереходного солнечного элемента, составленного из вертикально расположенных $p-n$-переходов. Типичный составной элемент содержит от 50 до 100 отдельных элементов



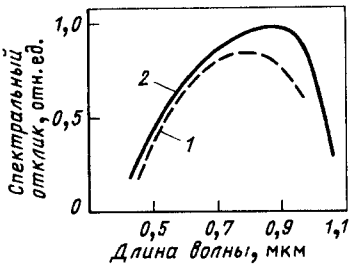




Рис. 4.24. Поперечное сечение небольшого участка гофрированного вертикального многопереходного солнечного элемента. Ширина $z$ канавок и выступов варьируется в пределах от 7 до 50 мкм

Рис. 4.25. Спектральные зависимости чувствительности обычных (*1*) и гофрированных (*2*) ВМП-элементов, изготовленных по аналогичным технологиям

щину $n$-слоя и оптимизировать $V_{oc}$ путем соответствующего выбора уровня легирования этого слоя, не задумываясь о поверхностном сопротивлении. Ввиду большого значения $V_{oc}$ (30–60 В), низкой плотности тока и малого контактного сопротивления из-за большой площади соприкосновения элементов между собой составные ВМП-элементы используют в концентраторных системах. Однако, несмотря на это, в 1976 г. значение $\eta_s$ элементов такой конструкции достигло всего 8% [Goradia and Goradia, 1976], что было обусловлено недостаточной оптимизацией конструктивных параметров[1].

Ожидают, что в результате оптимизации эффективность преобразования солнечной энергии этими элементами при высоких концентрациях будет значительно выше, чем традиционными. Однако при этом возникает проблема снижения дополнительных рекомбинационных потерь. Для ее решения необходимо, чтобы диффузионная длина неосновных носителей заряда была больше, чем толщина каждого $n$-слоя, а это в свою очередь предполагает выбор кремния с более высоким удельным сопротивлением, нежели требуется для получения максимального значения $V_{oc}$.

Поскольку полный ток всего элемента определяется минимальным током отдельного элемента, входящего в стопку, необходимо обеспечить однородность освещения; это условие создает дополнительные сложности в случае концентраторных систем.

Гофрированный ВМП-элемент (иногда его называют вертикальным многопереходным элементом с вытравленными канавками) специально создан с целью повышения радиационной стабильности и использования в концентраторных системах [Frank, Goodrich, 1980]. Показанные на

[1] Советские исследователи резко увеличили КПД ВМП-элементов с помощью дополнительного горизонтального $p-n$-перехода и благодаря конструкции, использующей алюминиевые контакты и легированные алюминием слои, полученные зонным плавлением кремния после нанесения контактных полос из алюминия на внешнюю поверхность элементов. Ссылки на соответствующие работы советских авторов даны в дополнительном списке литературы. – *Прим. ред.*

поперечном сечении элемента (рис. 4.24) канавки, ширина которых обычно 7–50, а глубина 150 мкм, созданы путем травления. Скошенные углы на дне канавок служат ловушками для света и автоматически выполняют функции просветляющего элемента по аналогии с конструкцией текстурированного солнечного элемента.

На таких элементах в условиях АМ0 экспериментально были получены следующие результаты: КПД $\approx 13\%$ и $J_{sc} = 40$ мА/см$^2$ [Lindmayer, Wrigley, 1976]. Из рис. 4.25 следует, что спектральная чувствительность элементов в красной области спектра выше, чем у обычных кремниевых солнечных элементов. Конечно, и в этом случае сохраняются проблемы, связанные с необходимостью уменьшения последовательного сопротивления $R_s$ и созданием сетчатого токосъема, занимающего небольшую часть поверхности.

## 4.6.2. Тандемный солнечный элемент[1]

Интересную конструкцию имеют так называемые тонкие тандемные элементы на основе структуры с $p-n$-переходом [Chiang e. a., 1978a, 1978b]. В этих элементах на тыльной стороне попеременно расположены $n^+$- и $p^+$-контакты, а на лицевой стороне – дополнительный $n^+$-слой, который может быть изолирован или иметь контактный вывод (рис. 4.26). Лицевая поверхность элемента текстурирована, а вблизи

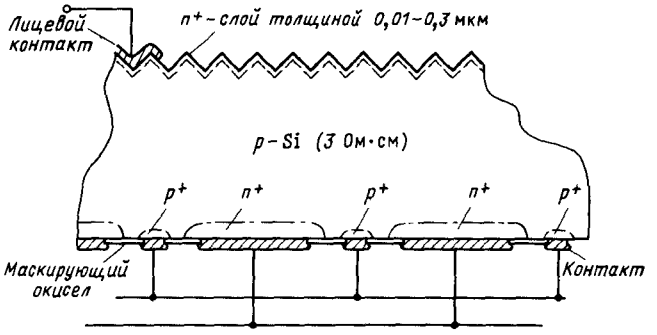



Рис. 4.26. Тандемный солнечный элемент. Степень покрытия тыльной поверхности слоем $n^+$-типа – 80%; $p^+$-типа – 15% [Chiang, Carbajal, Wakefield// Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1978]

тыльного контакта созданы изотипные переходы. Кроме того, за счет соответствующей технологии изготовления тыльного контакта максимально увеличен коэффициент отражения света от тыльной поверхности, и поэтому непоглощенный свет может после отражения снова пройти через поглощающий слой. Собирание носителей заряда на тыльной по-

[1] Этим термином иногда обозначают также конструкцию солнечного элемента, составленного из элементов с различными ширинами запрещенных зон, хотя ее правильнее называть каскадной.

Таблица 4.4. *Характеристики тандемных солнечных элементов*

| Толщина $W$, мкм | $J_{sc}$, А/см$^2$ | $V_{oc}$, В | $\eta_s$, % | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| 50 | 47 | 0,73 | 20 | Практически достижимые значения (расчет) |
| 90 | 46 | 0,57 | – | Лицевой и тыльный контакты соединены (эксперимент) |
| 110 | 43 | 0,572 | 13,5 | Подсоединен только тыльный коитакт (эксперимент) |

верхности обеспечивает значительное уменьшение потерь, связанных с рекомбинацией на тыльной поверхности.

Максимальный КПД получается при соединении лицевого и тыльного контактов, однако лицевой контакт может быть изолирован и находиться под плавающим потенциалом $V_{oc}$, снижающим эффективную скорость рекомбинации на лицевой поверхности [Landis, 1981].

Суммарный рекомбинационный ток в поглощающем слое пропорционален интегралу $\int_x U(x)dx$, и частично из-за отражения света от тыльной поверхности ток $J_L$ этого типа солнечного элемента увеличивается с ростом толщины $W$, что совершенно не похоже на асимптотическое насыщение зависимости $J_L$ от $W$ в обычных солнечных элементах. Характеристики тандемного солнечного элемента, изготовленного из кремния с удельным сопротивлением 2,7 Ом, в условиях освещения АМ0, приведены в табл. 4.4.

Потенциальные преимущества тонких тандемных солнечных элементов – это отсутствие потерь, характерных при наличии лицевой токосъемной сетки, что делает их идеальными для концентраторных систем, более высокий показатель отношения мощности к весу и упрощение монтажа элементов в модули благодаря межэлементным соединениям на одной стороне элемента.

### 4.6.3. Тонкие солнечные элементы

Конструкции этих элементов оптимизированы с целью достижения максимального показателя отношения мощности к весу. После резки слитка пластины утончают до толщины 50–60 мкм путем травления в горячем растворе NaOH. Подбором времени и температуры процесса, сопровождающегося образованием сплава алюминия на тыльной поверхности элемента, добиваются оптимального коэффициента отражения длинноволнового света, что способствует вторичному его прохождению в элементе. Конструкции, использующие этот эффект, называют солнечными элементами типа BSR с отражающим зеркалом на тыльной поверхности [Rasch e. a., 1980; Chai, 1980].

В принципе можно изготовить элементы с коэффициентом отражения от тыльной поверхности около 0,8, однако по ряду соображений этого не делают [Wrigley, 1977]. В опытном производстве получены элементы с КПД = 14,3% при АМ0 и отношением полезной мощности к весу

1250 Вт$_p$/кг [Lindmayer, Wrigley, 1976; Scott-Monsk, 1978]. Поскольку область рекомбинационных потерь тоньше, эти элементы имеют повышенную радиационную стойкость к воздействию частиц высокой энергии.

### 4.6.4. Другие направления

Для снижения стоимости изготовления применяют поликристаллические структуры. Изготовленные из них солнечные элементы, как правило, имеют более низкие КПД, но при их производстве исключается большое число технологических операций. Такая технология применима не только к кремнию, но и к другим материалам и будет детально рассмотрена в гл. 6. Солнечные элементы на основе барьеров Шоттки, структур металл—окисел—полупроводник и металл—диэлектрик—полупроводник имеют более высокую чувствительность в голубой части спектра и не требуют проведения процессов диффузии при их изготовлении (наличие границ зерен в поликристаллических материалах усложняет контроль диффузионных процессов). Эти проблемы более подробно освещены в гл. 2. Здесь же речь пойдет об элементах, близких по конструкции к солнечным, изготовленным из монокристаллического кремния. Для снижения цены монокристаллов Si вместо традиционных способов выращивания используют метод направленной кристаллизации. Материал, изготовленный таким образом, имеет поликристаллическую столбчатую структуру. Солнечные элементы, изготовленные из пластин, вырезанных по нормали к оси столбчатых кристаллов, в случае большого размера зерна близки по параметрам к элементам из монокристаллического материала. При среднем размере зерна, превышающем несколько миллиметров, для элементов, измеренных в условиях АМ0, $\eta_s \gtrsim 12\%$ [Fischer, Pschunder, 1976; Fischer, 1978]. Была получена интересная зависимость между $\eta_s$ и размером зерна [Fischer, 1978] (рис. 4.27) элементов с КПД до 16% (при АМ1) [Lindmayer, 1978a].

Среди других попыток использования поликристаллических материалов — нанесение слоев $p$-Si методом химического осаждения из паровой фазы сначала на подложки из крупнозернистого металлургически чистого кремния, из керамики и металлов, а затем нанесение эпитаксиальных слоев $n$-типа проводимости. В полученных таким способом солнечных элементах КПД изменяется в диапазоне от 6 до 10,6% (при условиях освещения АМ1) [Chu e. a., 1978; Robinson e. a., 1978].

Получение тонкого диффузионного слоя в поликристаллическом материале сопряжено с проблемой быстрой диффузии легирующей примеси

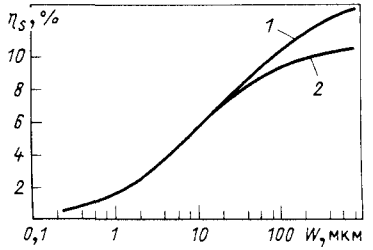



Рис. 4.27. Зависимость КПД ($\eta_s$) солнечного элемента при АМ1 от размера $W$ зерна немонокристаллического материала. Расчет выполнен для элемента со структурой $n^+ - p$ при $\rho_p = 5$ Ом·см:

*1* — при наличии изотипного перехода у тыльной поверхности; *2* — $S = \infty$ на тыльной поверхности

вдоль границ зерен. Если все границы зерен нормальны плоскости солнечного элемента, то это можно использовать для создания многопереходного элемента с вертикальным $p-n$-переходом (например, показанного на рис. 4.24). При более разупорядоченной ориентации границ зерен предпочтительнее другие способы создания барьеров. Среди них: осаждение слоев прозрачного металла (и диэлектрика) с целью создания барьера Шоттки или структуры металл–диэлектрик–металл и ионная имплантация, при которой мала диффузия по границам зерен. Солнечные элементы на основе МДП-структуры просты в изготовлении, отличаются высокой чувствительностью в голубой части спектра и при использовании поликристаллического материала имеют КПД до 10,5% (при AM1) [Green e. a., 1978].

Одно из направлений разработок – это создание солнечных элементов из монокристаллов Si для концентраторных систем со средней степенью концентрации (менее 300). Модификация конструкции этих элементов направлена на уменьшение последовательного сопротивления (за счет оптимизации рисунка токосъемной сетки, снижения контактных и удельного сопротивлений материалов), улучшения теплоотвода и повышения КПД (даже за счет возрастания стоимости элементов, поскольку она для концентраторной системы снижается обратно пропорционально КПД элемента). Для реализации потенциальных возможностей подобных элементов особо важным является снижение поверхностей рекомбинации неосновных носителей на тыльной поверхности [Hu, Drowley, 1978]. При концентрациях, соответствующих освещению 400-кратным солнечным потоком, КПД кремниевых солнечных элементов достигал 17%, а при 500-кратном освещении предполагают достичь уровня 20% [O'Donnell e. a., 1978].

## 4.7. ЭКОНОМИКА И НОВЫЕ ИДЕИ

Для широкого использования фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии в наземных условиях необходимо дальнейшее снижение стоимости солнечных элементов, которое можно достичь за счет решения проблем по следующим направлениям: исходные материалы; очистка; технология; новые идеи.

Первые три из них относятся в основном к опыту промышленного производства, где достижение достаточно больших объемов выпуска – критический фактор снижения цены. По этой причине министерство энергетики США и Европейское экономическое сообщество (ЕЭС) специально стимулировали исследования и разработки в области фотоэлектрического преобразования энергии, в частности создание заводов по производству солнечных батарей и проведение демонстрационных испытаний в полевых условиях, что уже само по себе расширяло рынки сбыта солнечных элементов. Новые идеи, несмотря на их непредсказуемость, могут привести к еще более значительному снижению цен.

Перспективу снижения цен на кремниевые солнечные элементы можно наглядно продемонстрировать зависимостью стоимости единицы генерируемой или пиковой мощности от объема производства солнечных элементов, характеризуемого суммарной мощностью (рис. 4.28).

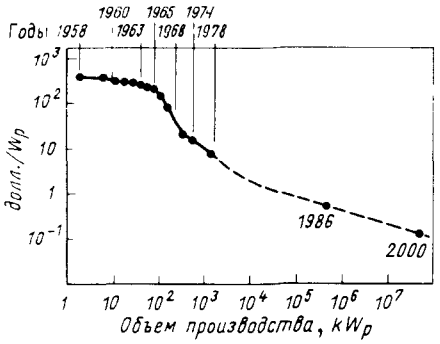



Рис. 4.28. Зависимость стоимости единицы генерируемой пиковой мощности от объема производства солнечных элементов

Применение солнечных элементов в электронных калькуляторах на несколько порядков снизило их стоимость (кривая с 70%-ным наклоном на рис. 4.28), однако пока не создано такого элемента, цена которого упала бы на 6—9 порядков, т. е. до уровня, необходимого для широкого применения солнечного фотоэлектричества. Сплошной кривой на рис. 4.28 отмечены результаты, указывающие на фактическое снижение стоимости кремниевых солнечных элементов за 25-летний период, а пунктирной — перспектива снижения цен, на которую рассчитывают в результате завершения соответствующих программ, выполняемых под эгидой министерства энергетики США[1]. Эти программы начали финансироваться с 1972 г. и, как это следует из рис. 4.28, весьма успешно выполняются. Политика министерства энергетики США основана главным образом на стимулировании новаторских направлений, могущих привести к существенному снижению цен, и это проявляется в финансировании как фундаметальных, так и прикладных исследований в различных областях фотоэлектрического преобразования солнечной энергии с помощью элементов как из кремния, так и из многих других, менее известных материалов. Цель этих программ состоит в том, чтобы цена солнечных элементов обеспечила возможность широкомасштабного использования фотоэлектричества в составе общей электроэнергетической системы США на уровне около 30% к 2000 г. Это эквивалентно экономии миллиона баррелей нефти в день!

На фоне все возрастающего понимания, что энергетические и сырьевые ресурсы не неисчерпаемы, появились новые аспекты проблемы. Например, в какие сроки возвращается энергия, затрачиваемая на изготовление энергетических систем, использующих солнечные элементы (или любых других энергетических систем) [Lindmayer, 1978b]? Имеется ли достаточное количество сырья для достижения запланированного вклада в общий энергетический баланс? Ответы на эти вопросы базируются главным образом на опыте, приобретенном при производстве и использовании кремниевых солнечных элементов.

Хотя сам кремний имеется в достаточном количестве и дешев, требующиеся для очистки кремния энергия и другие сырьевые материалы приводят к его удорожанию (как это следует из рис. 4.2). В этой связи предприняты значительные усилия в поиске более дешевых способов очистки Si. При этом крайне важно определить ту степень очистки, которая необ-

[1] Более ранние программы финансировались правительственными организациями NSI и ERDA.

ходима для кремния, идущего на изготовление солнечных элементов, а именно какими примесями можно пренебречь, а какие существенно влияют на эффективность фотоэлектрического преобразования солнечной энергии [Wakefield e. a., 1975; Hill e. a., 1976; Davis e. a., 1978]. Так в результате интенсивных исследований, проведенных фирмой Dow-Corning, были выбраны 20 из 150 возможных химических реакций для производства Si [Hunt, 1975].

Цена пластин Si составляет относительно малую долю полной стоимости батареи. Поэтому другие исследования сконцентрированы на проблеме снижения себестоимости технологических процессов за счет автоматизации [Ralph, 1975], изготовления контактов методами шелкографии [Ralph, 1975; Frisson e. a., 1978] и использовании ионной имплантации с последующим лазерным отжигом для получения тонких диффузионных слоев [Kirkpatrick e. a., 1978; Muller e. a., 1978].

Из ряда исследований, посвященных выяснению влияния технологии на ценообразование, следует, что при больших масштабах производства с использованием технологий 1978–1980 гг. возможная стоимость батарей снизится [Grenon, Coleman, 1978; Carbajal, 1978]. Проведен подробный анализ ценообразования для широкомасштабного (20 МВт/год) изготовления солнечных кремниевых батарей наземного применения [Rickler e. a., 1978].

# Глава 5

# СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ГЕТЕРОПЕРЕХОДАМИ И ГЕТЕРОСТРУКТУРАМИ

В этой главе обсуждается критерий выбора материалов для солнечных элементов на основе гетеропереходных структур. Будет предложена количественная мера степени пригодности различных материалов для изготовления гетеропереходных пар.

Как будет показано, путем использования материалов с малым несоответствием параметров кристаллических решеток для создания изотипного гетероперехода (т. е. гетерофазной границы раздела), в котором используется эффект окна, можно существенно снизить потери, связанные с поверхностной рекомбинацией носителей заряда в прямозонных материалах. В качестве примера подобной структуры будет рассмотрен солнечный элемент AlGaAs – GaAs, применяемый также в концентраторных системах. Наконец, солнечный элемент на основе структуры CdS – InP станет иллюстрацией конструкции, в которой в анизотипном переходе непосредственно используется преимущество контактирования материалов с малым несоответствием параметров решеток.

## 5.1. ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В первом приближении при выборе материалов для создания гетероструктурной пары можно руководствоваться следующими правилами:

1. Должны отсутствовать "пички" на краях зоны проводимости (или

валентной зоны), ухудшающие прохождение фотогенерированных носителей. Это условие выполняется, если $\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 < 0$ и $\Delta E_v = \chi_2 - \chi_1 + \Delta E_{g2} - \Delta E_{g1} > 0$ (см. 2.3.1 и 2.3.2).

2. Для максимального увеличения $V_d$ и $V_{oc}$ $\Delta E_c$ (или $\Delta E_v$ в случае поглощающего слоя $n$-типа) должна как можно ближе к нулю.

3. Для повышения эффективности преобразования ширина запрещенной зоны $E_{g1}$ поглощающего слоя должна находиться в интервале от 1,4 до 1,6 эВ.

4. Для расширения спектрального диапазона пропускания солнечного излучения ширина запрещенной зоны $E_{g2}$ поверхностного слоя должна быть как можно больше, при этом материал должен оставаться низкоомным.

5. Необходимо выбирать материалы с малым несоответствием параметров кристаллических решеток.

6. Материалы должны иметь близкие значения коэффициентов теплового расширения, поскольку в большинстве случаев гетеропереходы образуются при повышенных температурах.

Проблема несоответствия параметров решеток достаточно сложна. Хотя при малых несоответствиях не гарантируются большие значения КПД, а при больших иногда встречаются солнечные элементы с высоким КПД, тем не менее, как правило, предпочтительнее материалы с меньшим несоответствием решеток. Примером, когда малое несоответствие параметров решеток еще не означает возможность получения высокого КПД, служит структура ZnSe – GaAs. До сих пор солнечные элементы на основе этой структуры не оправдывали возлагавшихся на них надежд из-за недостаточной эффективности собирания фотогенерированных носителей заряда[1]. Влияние несоответствия параметров решеток и дефектов на границе раздела обсуждалось в гл. 2 (см. также Fahrenbruch, Aranovich, 1979]. Как правило, необходимо, чтобы относительные деформации $\epsilon_{mf}$, обусловленные этим несоответствием, не превышали 1%, тем не менее при $\epsilon_{mf} > 1\%$ нет строгой корреляции между свойствами перехода и значением $\epsilon_{mf}$. Во многих случаях при больших несоответствиях параметров кристаллических решеток квантовая эффективность снижается лишь незначительно, однако появляются токовые утечки, снижающие $V_{oc}$ и $ff$.

Тройные соединения типа $Al_xGa_{1-x}As$ и $Zn_xCd_{1-x}S$ дают дополнительную степень свободы в выборе ширины запрещенной зоны или постоянной решетки. Четверные соединения типа $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ и $Cu_xIn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ представляют две степени свободы и в принципе позволяют одновременно подобрать оптимальные ширину запрещенной зоны и параметр кристаллической решетки. Конечно, цена этих степеней свободы – дополнительное усложнение системы.

Поскольку в высокоэффективных солнечных элементах коэффициент заполнения вольт-амперной характеристики почти постоянен ($ff$ – 0,75÷0,90), простой количественной мерой качества гетеропереходных пар по

[1] В этих элементах КПД не превышает 8–9% [Gaugash e. a., 1976; Balch, Anderson, 1972].

отношению к эффективности фотоэлектрического преобразования может служить произведение $J_{sc}V_{oc}$. Предполагая, что $\eta_Q(\lambda) = 1$, значение $J_{sc}$ при известной разности $E_{g2} - E_{g1}$ можно приблизительно оценить, проинтегрировав поток фотонов, воспользовавшись данными рис. 3.3. Напряжение холостого хода $V_{oc}$ пропорционально контактной разности потенциалов $V_d = E_{g1} - \delta_n - \delta_p + \Delta E_c$, где $\Delta E_c \leqslant 0$; $\delta_n = E_c - E_F$; $\delta_p = E_F - E_v$, причем в рассмотрение не включены гетеропереходы с $\Delta E_c > 0$. Неполный список гетероструктурных пар, являющихся возможными кандидатами для создания на их основе высокоэффективных солнечных элементов, а также их параметры приведены в табл. 5.1. Количественная мера качества гетеропереходов, названная мерой эффективности преобразования $\eta_{merit}$, вычислена при $ff = 0{,}75$ и $V_{oc}/V_d = 0{,}65$*.

Аналогичные таблицы составлялись и ранее [Milnes, Feucht, 1972· Fahrenbruch, 1977], в том числе подробные с указанием характеристик солнечных элементов, изготовленных на основе как гомогенных, так и гетерогенных $p-n$-переходов.

При изготовлении гетеропереходных солнечных элементов возникают дополнительные проблемы, связанные со взаимной диффузией элементов, образованием соединений на межфазной границе раздела, влиянием удельного электрического сопротивления материалов, эффектом фиксации уровня Ферми на границе раздела и влиянием оксидных слоев, образующихся до и в процессе выращивания структур.

При температурах выращивания взаимная диффузия может проявляться слабо или сильно. В первом случае диффузионный перенос матернала вызывает изменения лишь степени легирования. Здесь примером может служить диффузия Cu и CdS при изготовленин гетероперехода $Cu_xS$–CdS; степень легирования CdS медью в этом случае определяет свойства гетероперехода.

Во втором случае взаимная диффузия может привести к формированию на металлургической границе перехода промежуточного (третьего по счету) слоя. В качестве примера на рис. 5.1 показаны две спектральные зависимости чувствительности, соответствующие двум солнечным элементам на основе структур $p$-CdTe–$n$-ZnSe, изготовленных методом газотранспортного осаждения в замкнутой системе при достаточно высоких температурах (около 600°C) и двух слегка различающихся условиях [Buch e. a., 1977]. В одном из элементов имеется промежуточный слой $n$-CdSe ($E_g \simeq 1{,}74$ эВ), который бесполезно поглощает фотоны с энергней, превышающей ширину запрещенной зоны $n$-CdSe. Спектральная завнсимость чувствительности другого элемента указывает на наличие промежуточного слоя $p$-ZnTe ($E_g \simeq 2{,}3$ эВ), который сам по себе обусловливает относительно высокне значения $\eta_Q$, однако препятствует собиранию всех фотогенерированных в CdTe носителей, кроме горячих.

Еще одна проблема – это несоответствие оптических свойств слоев, формирующих гетеропереход, что приводит к дополнительным потерям

---

* В условиях освещения AM1 измеренные отношения $V_{oc}/V_d$ составляют 0,59 (Si), 0,71 (AlGaAs – GaAs), 0,58 ($Gu_x$ – CdS), 0,71 (CdS – InP) и 0,50 (CdS – CdTe)

Таблица 5.1. *Расчетная эффективность некоторых гетеропереходных солнечных элементов*

| Тип гетероперехода | $E_{g2}$, эВ | $E_{g1}$, эВ | $\chi_2$, эВ | $\chi_1$, эВ | $\Delta a_0/a_0$ *1, % | $\Delta E_c$, эВ | $\delta_{n_2}$ *2, эВ | $V_d$, В | $J_L$, мА/см$^2$ | $\eta^{*3}_{merit}$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Слой вырожденного полупроводника | | | | | | | | | | |
| $n$-ITO – $p$-InP | 3,35*4 | 1,35 | 4,5 | 4,38 | ~15 | −0,12 | −0,3 | 1,43 | 29 | 24 |
| $n$-ITO – $p$-InP | 3,05*4 | 1,35 | 4,5 | 4,38 | ~15 | −0,12 | 0 | 1,13 | 28 | 18,7 |
| Слой вырожденного полупроводника | | | | | | | | | | |
| $n$-ITO – $p$-CdTe | 3,35 | 1,5 | 4,5 | 4,28 | 25 | −0,22 | −0,3 | 1,48 | 24 | 21,3 |
| $n$-ITO – $p$-CdTe | 3,05 | 1,5 | 4,5 | 4,28 | 25 | −0,22 | 0 | 1,18 | 24 | 16,4 |
| Слой вырожденного полупроводника | | | | | | | | | | |
| $n$-ITO – $p$-Si | 3,35 | 1,12 | 4,5 | 4,01 | ~7 | −0,49 | −0,3 | 0,83 | 36 | 17,6 |
| $n$-ZnSe – $p$-Ge | 2,67 | 0,66 | 4,09 | 4,13 | 0,15 | +0,04 | 0,04 | 0,51 | 49 | 14,8 |
| $n$-ZnSe – $p$-Si | 2,67 | 1,12 | 4,09 | 4,01 | 4,3 | −0,08 | 0,05 | 0,89 | 33 | 17,5 |
| $n$-CdS – $p$-$Zn_3P_2$ | 2,42 | 1,4 | 4,5 | 3,6 | 2,26 | −0,7 | 0,05 | 0,65 | 22 | 8,5 |
| $n$-CdS – $p$-InP | 2,42 | 1,35 | 4,5 | 4,38 | 0,31 | −0,12 | 0,05 | 1,08 | 24 | 15 |
| $n$-ZnO – $p$-$Zn_3P_2$ | 3,3 | 1,4 | 4,35 | 3,6 | 22*5 | −0,75 | 0 | 0,55 | 27 | 8,8 |
| $n$-CdS – $p$-CdTe | 2,42 | 1,5 | 4,5 | 4,28 | 10,2 | −0,22 | 0,05 | 1,13 | 19 | 12,8 |
| $n$-SnO – $p$-CdTe | 3,3 | 1,5 | 4,35 | 4,28 | 34,0 | −0,07 | 0 | 1,33 | 24 | 18,9 |
| $n$-SnSe – $p$-GaAs | 2,67 | 1,43 | 4,09 | 4,07 | 0,23 | −0,02 | 0,05 | 1,26 | 24 | 17,5 |
| $n$-SnSe – $p$-$Zn_3P_2$ | 2,67 | 1,4 | 4,09 | 3,6 | 0,93 | −0,49 | 0,05 | 0,76 | 25 | 11 |

*1 Для материалов гексагональной структуры берется значение параметра решетки $\sqrt{2}a_0$.

*2 $\delta_{n2} = E_c - E_F$.

*3 $\eta_{merit} = \{q \int_{E_{g1}}^{E_{g2}} (d\Gamma/dE)dE\}(0{,}65\,V_d)ff/P_s$, где $ff = 0{,}75$ и $P_s = 82{,}3$ мВ/см.

*4 Изменение ширины запрещенной зоны в ITO связано с эффектом Бурштейна.

*5 Соединение $Zn_3P_2$ имеет псевдокубическую решетку с периодом $a = 0{,}28$ нм, при расчетах несоответствия решеток использовался параметр $2a$.

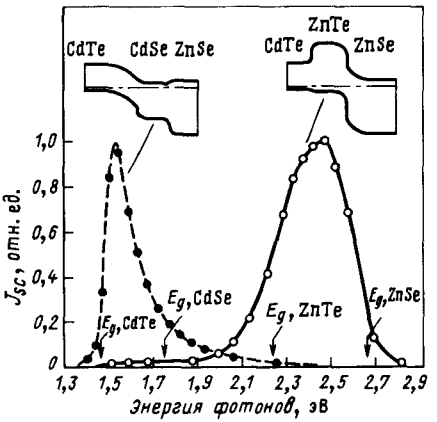



Рис. 5.1. Спектральная чувствительность двух гетеропереходных солнечных элементов $p$-CdTe – $n$-ZnSe, изготовленных методом газотранспортного осаждения в замкнутой системе. Показаны также предполагаемые зонные диаграммы для каждого элемента

в эффективности преобразования из-за оптического отражения. Этот эффект для большинства полупроводниковых соединений мал (не более 1%), однако в случае гетеропереходов, в состав которых входят пленки металлических оксидов (ZnO, $SnO_x$), потери на отражение могут достигать 5%. Конечно, эти потери можно устранить путем включения слоя "окна" в состав многослойного просветляющего покрытия или создания текстурированных границ раздела.

В широкозонных материалах, в особенности в созданных на основе соединений $A^2B^6$, наблюдается тенденция к самокомпенсации, что затрудняет получение низкоомного материала. В основном это касается тонких поликристаллических пленок, в которых эффект самокомпенсации наиболее сильно проявляется в областях разупорядочения, в частности на границах зерен. Например, трудно изготовить пленки $n$-$Zn_xCd_{1-x}S$ с $x > 20\%$ ($E_g > 2{,}65$ эВ), в которых $\rho < 1$ Ом·см [Feigelsen e. a., 1977; Chynoweth, Bube, 1980].

Как было отмечено в гл. 2, поверхности большинства полупроводников имеют потенциал, отличающийся от потенциала в объеме. Электронные свойства поверхности ковалентных полупроводников определяются поверхностными состояниями, что обусловливает эффект фиксации уровня Ферми на поверхности. В ряде материалов сильное влияние поверхностных состояний приводит даже к перемене типа проводимости поверхности. Например, атомарно-чистая поверхность $p$-InP после воздействия кислорода даже при невысоких температурах [Weider, 1979] или после очистки с помощью ионов Ar [Tsai e. a., 1980] приобретает $n$-тип проводимости. В результате соприкосновения "чистой" поверхности полупроводника (образовавшейся после скола) с воздухом очень быстро образуется тонкая пленка оксида (в случае GaAs или InP при комнатной температуре оксидная пленка толщиной около 15 нм формируется в течение нескольких секунд), что также влияет на свойства перехода (иногда даже полезным образом).

Учет влияния поверхностных состояний крайне важен при изготовлении гетероструктур и обусловил появление метода травления структур без выноса на воздух, что необходимо для получения воспроизводимых результатов в случае гетеропереходных солнечных элементов на основе CdS – InP, и способа стравливания части поверхности непосредственно

при получении гетероперехода, иногда применяемого при изготовлении гетеропереходных солнечных элементов AlGaAs – GaAs.

Как было указано в гл. 2 (см. также [Fahrenbruch, Aranovich, 1979]), зонная диаграмма и перенос заряда на границе раздела гетеропереходов значительно более сложны, чем это следует из рассмотрения лишь различия электронного сродства по обе стороны от перехода. Несмотря на фундаментальный характер этого различия, оно играет второстепенную роль в транспортных свойствах перехода.

На самом деле свойства гетероперехода определяются другими причинами: локальным фиксированием уровня Ферми на границе раздела (обусловленным химической активностью компонентов гетероструктуры, заряженными пограничными состояниями и диполями); дефектной структурой вблизи границы раздела и преимущественной сегрегацией атомов легирующей примеси и других примесных атомов; наличием промежуточных изолирующих слоев, образованных при изготовлении гетероперехода, которые могут содержать захваченный заряд и выполнять роль буферных слоев в компенсации несоответствия параметров решеток материалов, входящих в состав гетероструктур.

## 5.2. СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУР AlGaAs – GaAs С ГЕТЕРОФАЗНОЙ ГРАНИЦЕЙ РАЗДЕЛА

Ширина запрещенной зоны GaAs (1,43 эВ) близка к значению, оптимальному для целей фотоэлектрического преобразования солнечной энергии; в условиях солнечного освещения AM1 теоретический предел КПД составляет 26–29%. Высокая подвижность носителей заряда в GaAs, позволяющая изготовлять из него высокочастотные устройства, более оптимальная, чем в Si, ширина запрещенной зоны и простота изготовления тройных соединений с малым несоответствием параметров решеток выдвигают GaAs на роль основного конкурента Si среди наиболее изученных полупроводниковых материалов.

Арсенид галлия – прямозонный полупроводник с большим коэффициентом оптического поглощения; при спектральном составе падающего солнечного излучения, соответствующего условиям AM1, на глубине около 2 мкм поглощается 97% всех фотонов. Почти полное совпадение параметров кристаллических решеток и отсутствие рекомбинационных центров на межфазной границе в изотипном переходе AlGaAs – GaAs были успешно использованы для устранения потерь, связанных с рекомбинацией носителей на лицевой поверхности в солнечных элементах с гетерофазной границей раздела, и получения в 1983 г. наивысшего КПД среди всех известных типов солнечных элементов.

Высокая стоимость исходного материала и технологии изготовления солнечных элементов обусловили строгую ориентацию производства солнечных элементов на основе GaAs для концентраторных систем и космического использования.

## 5.2.1. Свойства материалов GaAs и AlGaAs

Несмотря на большое содержание Ga в земной коре ($18 \cdot 10^{-4}$%; для сравнения – содержание Cu в земной коре $64 \cdot 10^{-4}$%), промышленный выпуск чистого галлия невысок по современным меркам. Стоимость небольшой партии высокочистого галлия в 1980 г. достигала около 3000 долл. за 1 кг. Однако присутствие Ga в газообразных продуктах сгорания угля позволяет с некоторой гарантией надеяться на появление нового значительного источника Ga после создания соответствующих средств регенерации. Хотя мышьяк также широко распространен в земной коре и легко добываем, химическая технология очистки и дороговизна выпуска малых партий чистого материала в настоящее время таковы, что стоимость полупроводниково-чистого мышьяка также высока (500 долл. за 1 кг).

Арсенид галлия сильно поглощает в видимой области спектра и относится к кубической сингонии со структурным типом цинковой обманки.

**Свойства GaAs и AlAs при 300 К** [*1]

| | GaAs | AlAs |
|---|---|---|
| Структура | Цинковая обманка | Цинковая обманка |
| Температура плавления, °С | 1238 | 1740 |
| Плотность, г/см$^3$ | 5,316 | 3,73 |
| Коэффициент теплового расширения, $10^{-6}$ °С$^{-1}$ | 5,9 | 5,2 |
| Постоянная решетки, нм | 0,565 | 0,566 |
| Электронные свойства | | |
| $n_i$ (297 К), $10^6$ см$^{-3}$ | 1,8 | |
| $N_c$, $10^{17}$ см$^{-3}$ [*2] | 4,27 | |
| $N_v$, $10^{18}$ см$^{-3}$ [*2] | 8,19 | |
| $\chi$, эВ | 4,07 | $\approx 3{,}5$ |
| $E_g$: прямые переходы, эВ | 1,424 [*3] | 3,018 |
| непрямые переходы, эВ | $E_g^L = 1{,}708$ | 2,3 |
| | $E_g^X = 1{,}900$ | 2,168 |
| $\mu_n$ ($N_D = 10^{17}$ см$^{-3}$), см$^2$/(В·с) | 4000 | 280 |
| $\mu_p$ ($N_A = 10^{17}$ см$^{-3}$), см$^2$/(В·с) | 250 | |
| $\tau_n$: типичное значение, с | $10^{-9}$ | |
| максимальное значение, с | $6 \cdot 10^{-8}$ | |
| $\tau_p$: типичное значение, с | $3 \cdot 10^{-9}$ | |
| максимальное значение | $8 \cdot 10^{-9}$ | |
| $L_n$: типичное значение, мкм | 4–8 | |
| максимальное значение, мкм | 23 | |
| $L_p$: типичное значение, мкм | 4 | |
| максимальное значение, мкм | 5–6 | |

[*1] Значительно более подробные сведения об основных электронных свойствах сплавов и переходов на основе GaAs и AlGaAs можно найти в книге Кейси и Паниша [Casey, Panish, 1978a].

[*2] Casey, Panish, 1978a.

[*3] $E_g(T) = 1{,}519 - 5{,}405 \cdot 10^{-4} T^2/(204 + T)$ [Thurmond C. D.,// J. Eletrochem. Soc., 1975, vol. 122].

Хотя времена жизни неравновесных носителей заряда в GaAs крайне малы (около $10^{-9}$ с), – свойство, присущее прямозонным материалам, –

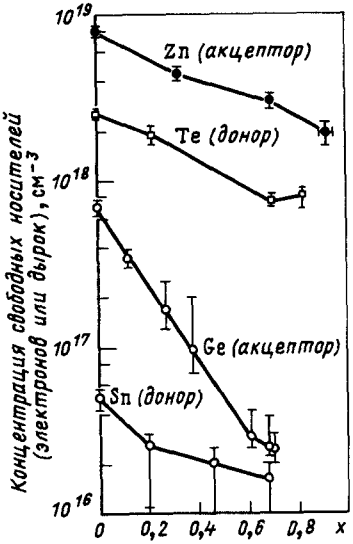



Рис. 5.2. Зависимость концентрации свободных носителей заряда в слоях $Al_xGa_{1-x}As$ от содержания Al в случае четырех типов атомов легирующей примеси. Количество легирующей молярной примеси в расплаве во всех случаях одинаково и равно 0,5%. Слои выращены на подложках GaAs с ориентацией (100) при температурах от 810 до 840°C

большая подвижность носителей заряда обеспечивает диффузионные длины (6—8 мкм в случае слоев GaAs, легированных германием и выращенных методом жидкостной эпитаксии), вполне приемлемые для достижения высокого квантового выхода. Поскольку соединение AlGaAs при большом содержании Al гигроскопично, солнечный элемент необходимо защищать от влаги.

Выращивание кристаллов GaAs обычно осуществляют методом Бриджмена, хотя применим также и метод Чохральского. Во избежание взрыва необходимо крайне осторожно проводить синтез элементов. Ввиду большого различия давлений насыщенных паров ($P_{Ga} \approx 30$ Па при 1240°C и $P_{As} = 10^5$ Па при 615°C) для сохранения стехиометрии следует в процессе выращивания поддерживать повышенное давление As.

Кристаллы можно получить также методом химического осаждения из паровой фазы или выращивая их из раствора. Эти способы наиболее распространены при изготовлении солнечных элементов на основе GaAs.

Примеси S, Se, Te, Sn, Sn, Si, C и Ge являются мелкими донорами, а Zn, Be, Mg, Cd, Si, Ge и C — мелкими акцепторами в GaAs. Элементы IV группы периодической таблицы C, Si, Ge и Sn — амфотерны в GaAs, их электрическая активность в кристалле зависит от условий выращивания. Например, при температуре около 900°C атомы Ge замещают атомы As в узлах кристаллической решетки и проявляют себя как акцепторная примесь. Вблизи температуры плавления атомы Ge замещают Ga и ведут себя как доноры. Атомы Zn летучи и быстро диффундируют в кристалле, поэтому с их помощью несложно создать диффузионный переход, однако среди наиболее распространенных акцепторных примесей наиболее высокие времена жизни неравновесных носителей получены при легировании атомами Ge и Be. Наилучшей донорной примесью, по-видимому, является Te. Из-за низких коэффициентов диффузии атомов Ge и Te их вводят не после, а в процессе выращивания слоев. Как следует из рис. 5.2, электрическая активность легирующих примесей, как правило, снижается с ростом концентрации Al и AlGaAs.

Рекомбинационные центры в GaAs создают те же атомы, что и в Si (Cr, Fe, Ni, Cu и Ag), но, кроме того, еще и кислород.

Соединения $Al_xG_{1-x}As$ отвечают требованиям подходящего партнера GaAs, позволяя в значительных пределах изменить ширину запрещенной

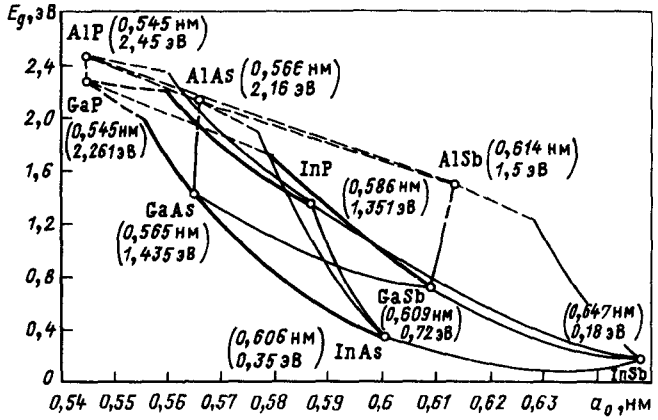



Рис. 5.3. Связь между шириной запрещенной зоны $E_g$ и параметром кристаллической решетки $a_0$ для различных двойных и тройных соединений элементов III и V групп периодической таблицы. Ширина запрещенной зоны в случае прямых переходов показана сплошной линией, для непрямых переходов – штриховой

зоны при изготовлении гетероструктуры, а кроме того, имеет очень близкий к GaAs параметр кристаллической решетки (несоответствие параметров решеток между AlAs и GaAs составляет всего лишь 0,16%). Методы выращивания слоев AlGaAs позволяют создавать чистые границы раздела. На рис. 5.3 показана связь между шириной запрещенной зоны и параметром решетки соединений из элементов Al, Ga, In, P, As и Sb. При $x \simeq 0{,}44$ ширины запрещенных зон в $Al_xGa_{1-x}As$ для прямых и непрямых переходов совпадают; при более высоких значениях $x$ ширина запрещенной зоны для непрямых переходов в тройных соединениях меньше (см. рис. 3.9).

## 5.2.2. Изготовление слоев методами жидкофазной эпитаксии и химического осаждения из паровой фазы

Выращивание сложных структур методом жидкофазной эпитаксии основано на растворении As в расплавах галлия и сплава AlGa и последующем осаждении слоев $Al_xGa_{1-x}As$ на кристаллическую подложку, определяющую кристаллографическую ориентацию слоев[1]. Установку для выращивания, схема которой показана на рис. 5.4, изготавливают из высокочистых графита и кварца, а само выращивание осуществляют в среде высокочистого $H_2$. Верхняя часть пенала установки, содержащая расплав Ga, скользит вдоль нижней части пенала, содержащей подложку и источник GaAs. После насыщения расплава при $T \simeq 900\,^\circ C$ путем выдержки над источником GaAs верхнюю часть пенала перемещают до совмещения расплава с подложкой и температуру снижают со скоростью 0,1–0,5 °С/мин. Зависимость растворимости As в жидком галлии от тем-

[1] Методу жидкофазной эпитаксии посвящен обзор Даусона [Dawson, 1972].

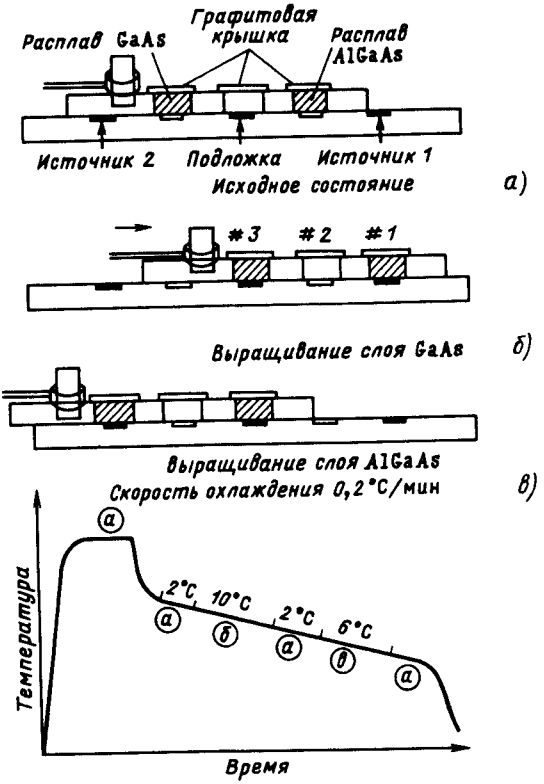



Рис. 5.4. Схема установки для выращивания слоев методом жидкофазной эпитаксии и временное изменение температуры на различных стадиях осаждения слоев GaAs и AlGaAs. Установка помещена в кварцевую трубу, через которую пропускают поток очищенного газа $H_2$ при атмосферном давлении

пературы имеет вид, показанный на рис. 5.5. Этим методом получены скорости выращивания слоев 0,1–0,5 мкм/мин. В процессе выращивания относительно большой объем Ga является стоком для сегрегированных примесей. Поскольку рост слоев происходит в почти равновесных условиях, выращиваются эпитаксиальные слои очень высокого качества. С целью стабилизации роста иногда по нормали к фронту кристаллизации создают температурные градиенты с помощью устройств охлаждения. В этом случае слои однородны по толщине и не образуются дефектные бугорки.

Поскольку процесс проводят в установке, содержащей C, $SiO_2$ и $H_2$, электропроводность слоев зависит от температуры при выращивании и электрической активности атомов C, являющихся амфотерной примесью в GaAs. Парциальное давление кислорода должно быть как можно меньше, так как атомы кислорода создают эффективные рекомбинационные центры в GaAs.

На ранней стадии выращивания в ряде случаев создают условия для небольшого стравливания поверхности подложки GaAs с целью обеспе-

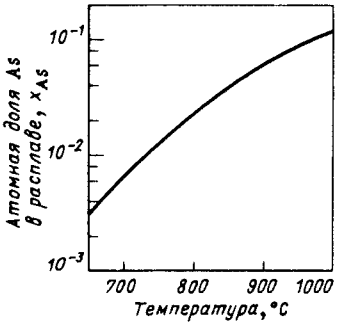



Рис. 5.5. Растворимость As в жидком галлии [Shen./ California, Stanford. Thesis, Dep. Electr. Eng., 1976]

чения атомарно-чистой границы раздела. С помощью этого получают низкие скорости поверхностной рекомбинации, наблюдаемые на металлургической межфазной границе.

Добавляя небольшое количество Zn в расплав, содержащий Al и Ga, можно создать мелкозалегающий слой $p$-типа в подложке GaAs одновременно с выращиванием слоя AlGaAs. В соответствии с другим способом слой $p$-GaAs выращивают из расплава Ga, легированного германием, непосредственно перед осаждением AlGaAs. Интуитивно кажется, что эпитаксиальные слои должны иметь более высокое структурное совершенство и большие времена жизни неосновных носителей заряда.

Для улучшения характеристик полупроводниковых устройств существует несколько вариантов жидкофазного выращивания. Осаждение осуществляют в условиях недостаточного насыщения, насыщения и пересыщения расплавов; в последнем случае, как правило, эпитаксиальные слои характеризуют малой диффузионной длиной $L$ неосновных носителей заряда [Woodall, Hovel, 1977]. "Выщелачивание" или геттерирование примесей из нижележащих слоев $p$- или $n$-типа в подложке с целью повышения значения $L$ осуществляют путем отжига подложки в расплаве Ga–Al до эпитаксиального наращивания [Woodall, Hovel, 1975]. С помощью метода рекристаллизации с тыльным подтравливанием [Woodall, Hovel, 1977] в одном технологическом цикле осуществляют геттерирование и выращивание слоя $Al_xGa_{1-x}As$ переменного состава. Преимущества при использовании подобных слоев обсуждаются далее в 5.2.6.

Другой наиболее часто применяемый способ – это химическое осаждение из паровой фазы (или более узко – эпитаксия из паровой фазы) путем синтеза газообразных соединений, содержащих Ga и As. При реакции $GaCl_3$ и арсина ($AsH_3$) на подложке, нагретой до 600–800° С, скорость осаждения GaAs может превышать 10 мкм/ч [Johnston, Callahan, 1976]. Осаждение GaAs происходит также в результате пиролитической реакции органометаллических соединений галлия (например, триметилгаллия) с $AsH_3$ на подложке, нагреваемой с помощью СВЧ-излучателей [Dapkus e. a., 1978; Dupuis e. a., 1977]. Особое достоинство последнего метода для предполагаемого массового производства – отсутствие нагрева стенок реактора и осаждение материала только на нагретых подложках. Оба процесса используют в качестве газа-носителя водород при атмосферном давлении.

Времена жизни неосновных носителей заряда в слоях, выращенных методами жидкофазной эпитаксии и химического осаждения из паровой фазы, близки. Оба метода применимы также для получения кристаллических пленок GaAs на аморфных подложках.

Ввиду большого различия давлений насыщенных паров элементов Ga и As (при 400°C отношение давлений $10^{11}$) при обычном вакуумном испарении GaAs невозможно добиться стехиометрического состава слоев. Однако высокосовершенные слои выращивают методом молекулярно-пучковой эпитаксии [Casey, Panish, 1978b].

### 5.2.3. Наиболее распространенная структура солнечного элемента на основе GaAs и ее предварительная оптимизация

За исключением одного единственного раннего сообщения о солнечном элементе на основе $p-n$-гомоперехода в GaAs с $\eta_s$ = 4% [Jenny e. a., 1956], интенсивные исследования солнечных элементов на основе GaAs начались значительно позже, чем в случае Si. В одной из ранних публикаций сообщалось о солнечном элементе на основе $p-n$-перехода в GaAs, имевшем при AM1 $\eta_s$ = 11%, $J_L$ = 17 мА/см$^2$ и большое значение $V_{oc}$ [Gobat e. a., 1962]. В 1970 г. впервые стало известно о создании гетеропереходной структуры $p$-AlGaAs – $n$-GaAs, имевшей в условиях освещения AM0 КПД 10–11% и сильно расширенную спектральную чувствительность в коротковолновой области по сравнению с $p-n$-гомопереходом [Alferov e.a., 1971].

Большой скачок в повышении КПД произошел в 1972 г. с появлением солнечного элемента с гетерофазной границей раздела; впервые это удалось Вудалу и Ховелу: их элементы со структурой $p$-$Al_{0,7}Ga_{0,3}As$ – $p$-GaAs – $n$-GaAs, изготовленные методом жидкофазной эпитаксии, имели $\eta_s$ = 15,3 и 19,1% при AM1 и AM2 соответственно [Woodall, Hovel, 1972]. В результате диффузии Zn при осаждении слоя AlGaAs в пластине $n$-GaAs формировался промежуточный слой GaAs $p$-типа проводимости. Вскоре был сделан аргументированный вывод, что солнечные элементы на его основе, имеющие большой КПД, перспективны для применения в системах, использующих концентрированные солнечные потоки, в которых высокая стоимость самого элемента составляет лишь малую долю стоимости всей концентраторной системы.

В 1978 г. появился солнечный элемент на основе гомопереходов $n^+-p-p^+$ в GaAs со структурой, напоминающей типичный кремниевый солнечный элемент с изотипным переходом у тыльного контакта [Fan, Bozber, 1978]. Слои $p$- и $n^+$-типов получали методом химического осаждения из паровой фазы, причем утонение $n^+$-слоя до требуемого размера (0,045 мкм) выполнялось анодированием. Слой анодного оксида после завершения стравливания $n^+$-слоя оставляли на поверхности элемента, и он служил в качестве просветляющего покрытия. Коэффициент полезного действия этого элемента при AM1 составлял 20% без использования концентрированных потоков. Все же элементы с гетероструктурами имеют пока более высокий КПД: 24,7% при AM1 и степени концентрации 180 в случае гетероструктуры с переменным составом слоя AlGaAs [Sahai e. a., 1978]; 21% при AM1,4 (без применения концентрированных потоков) [James, Moon, 1975] и 21,9% при AM1 (без концентрации солнечного излучения [Woodall, Hovel, 1977].

**Параметры и выходные характеристики солнечного элемента с гетероструктурой AlGaAs – GaAs* (без применения концентрированного излучения)**

| | |
|---|---|
| Слой "окна" $p^+$-$Al_xGa_{1-x}As$ | |
| Легирующая примесь | Ge |
| $\lvert x_p' - x_{p+}' \rvert$, мкм | 7 |
| Состав, $x$ | 0,7 |
| $N_A$, $см^{-3}$ | $10^{18}$ |
| $E_g$, непрямые переходы, эВ | 2,08 |
| $E_g$, прямые переходы, эВ | 2,41 |
| Слой $p$-GaAs | |
| Легирующая примесь | Ge |
| $\lvert x_p - x_p' \rvert$, мкм | 1,2 |
| $L_n$, мкм | 5–8 |
| $N_A$, $см^{-3}$ | $9 \cdot 10^{17}$ |
| Подложка $n$-GaAs | |
| Легирующая примесь | Te |
| $\lvert x_n' - x_{n_3} \rvert$, мкм | 200 |
| $N_D$, $см^{-3}$ | $1{,}6 \cdot 10^{18}$ |
| Солнечный элемент | |
| $W_d = \lvert x_n - x_p \rvert$, мкм | 0,04 |
| $J_0$, $А/см^2$ | $10^{-10}$ |
| $A$ | 2 |
| $V_{oc}$ (при AM1), В | 0,88 |
| $J_{sc}$ (при AM1), $А/см^2$ | 0,02 |
| $ff$ | 0,75 |
| $\eta_s$, % | 14,8 |

* Shen L. C.-C. Ph. D./ California, Stanford. Thesis, Dep. Electr. Eng., 1976.

Структура солнечного элемента, созданного Вудалом и Ховелом (рис. 5.6), в большинстве современных конструкций элементов практически полностью сохранилась, изменения коснулись только толщины и состава слоев.

Значительная часть носителей, фотогенерированных в слое $p^+$-AlGaAs, рекомбинирует на лицевой поверхности при $x_{p+}'$, на которой $S = 10^6$ см/с. Однако ввиду большой ширины запрещенной зоны для непрямых оптических переходов в AlGaAs вклад фотогенерированных в этом слое носителей заряда в общий фототок $J_L$ незначителен, и поэтому влияние потерь, связанных с рекомбинацией на лицевой поверхности, также очень мало. Несоответствие параметров кристаллических решеток AlGaAs и GaAs и возможность получения чистых границ раздела в процессе изготовления обусловливают малые рекомбинационные потери на гетеропереходе AlGaAs – GaAs, $S_i < 10^4$ см/с [Ettenberg, Kressel, 1976].

Поскольку в большинстве случаев $p^+$-слой участвует в собирании носителей заряда (исключение составляет структура, рассмотренная в 5.2.4), электропроводность тонкого $p$-слоя, в котором происходит полезное поглощение большей части световой энергии, можно оптимизировать с целью увеличения $L_n$, а не коэффициента собирания. При сравнении диффузионного $p-n$-перехода, полученного с помощью диффузии ато-

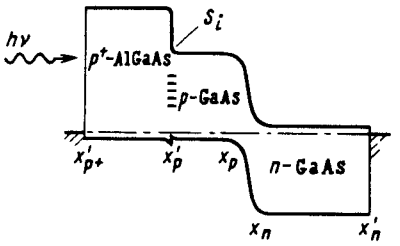



Рис. 5.6. Энергетическая зонная диаграмма типичного гетероструктурного солнечного элемента AlGaAs – GaAs

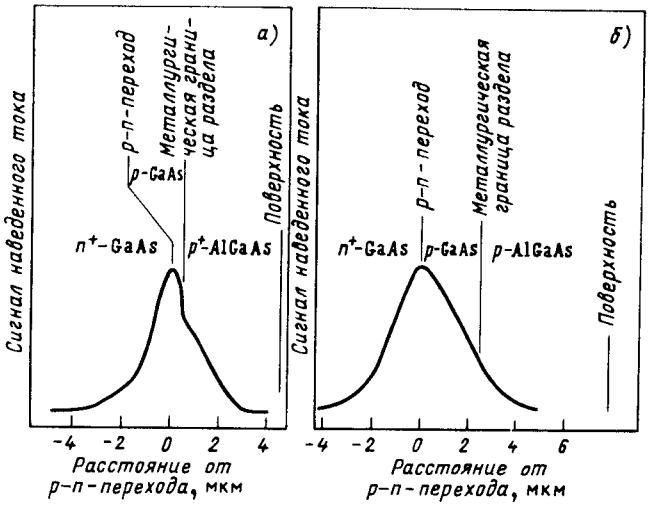



Рис. 5.7. Зависимость тока, наведенного электронным лучком, от расстояния до $p-n$-перехода:

*а* – структура со слоем $p$-GaAs – Zn, образованным при диффузии Zn в процессе выращивания слоя AlGaAs; *б* – со слоем $p$-GaAs – Ge, осажденным методом жидкофазной эпитаксии до выращивания слоя AlGaAs [Shen./ California, Stanford. Thesis, Dep. Electr. Eng., 1976]

мов Zn и изготовленного путем осаждения слоя GaAs, легированного атомами Ge, установлены более высокие значения $L_n$ и коэффициента собирания фотогенерированных носителей в последнем случае. Это подтверждается, например, анализом результатов, полученных при измерении тока, наведенного электронным пучком (рис. 5.7). Из других измерений этим методом следует, что $L_n$ = 6,7 мкм при уровне легирования атомами Ge $2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$.

Диодные вольт-амперные характеристики солнечных элементов на основе GaAs достаточно хорошо можно описать инжекционными и рекомбинационно-генерационными моделями Шокли. При значениях токов, соответствующих неконцентрированному освещению, характерному для условий AM1, может доминировать как инжекционный, так и рекомбинационно-генерационный механизм, а при высоких уровнях концентрации солнечного излучения в большинстве элементов действует инжекционный механизм, которому соответствуют $A$ = 1 и низкие зна-

Таблица 5.2. *Диодные характеристики ряда солнечных элементов на основе GaAs*

| Тип элемента | $J_0$, А/см$^2$ | $A$ | Примечание |
|---|---|---|---|
| Гомопереходный*1 | $(0{,}25 \div 1{,}7) \cdot 10^{-12}$ | $\sim 2$ | Темновые измерения |
| Гетероструктурный | – | 1 | При высоких концентрациях $C$ светового потока |
| | | 2 | при AM1 |
| Гетероструктурный*2 | $2{,}08 \cdot 10^{-19}$ | $\sim 1$ | Исходя из обработки экспериментальных кривых при $200 \leqslant C \leqslant 1000$ |
| $n-p$-гомопереходный*3 | $1{,}4 \cdot 10^{-17}$ | 1,1 | Исходя из анализа зависимости $\lg J_{sc}$ от $V_{oc}$ |
| Гетероструктурный*4 | $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ | 2,28 | Темновые измерения; $C \simeq 1$ для типичных элементов |
| Гетероструктурный*5 | $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ | $\sim 2$ | Темновые измерения |
| Гетероструктурный (расчет) *6 | $2 \cdot 10^{-18}$ | 1 | – |

*1 Alferov Zh. K., Andreev U. M., Kagan M. B. e. a.// Sov. Phys. – Semicond, 1971, vol. 4.

*2 Ewan J., Knechtli R. C., Loo R.// Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1978.

*3 Fan J. C-C., Bozler C. O.// Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1978.

*4 Loo R., Goldhaminer L., Anspauyh B.// Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1978.

*5 Shen L. C.-C. Ph. D. California, Stanford. Thesis, Dep. Electr. Eng., 1976.

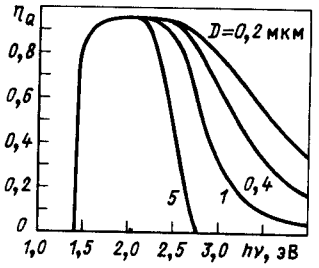
*6 Идеальный случай, $A = 1$.

чения $J_0$. В табл. 5.2 приведены значения диодных козффициентов $A$ и обратных токов насыщения $J_0$ для различных солнечных элементов, а также значения, рассчитанные исходя из параметров уже известных ранее материалов. На основе модели Саха–Нойса–Шокли и модели Чу Ховелом был проведен анализ механизмов переноса заряда через $p-n$-переход и рассчитаны предельные КПД для различных солнечных элементов на основе GaAs [Hovel, 1973].

Улучшать характеристики генетроструктурных солнечных элементов можно несколькими путями.

1. Уменьшая толщину широкозонного окна – $p^+$-слоя. На рис. 5.8 представлены результаты расчетов по влиянию уменьшения толщины $|x'_{p^+} - x'_p|$ широкозонного окна – фильтра в условиях AM0, из которых следует, что ее значение должно быть как можно меньше, пока это позволяет сопротивление растекания. Эти результаты, конечно, сильно зависят от выбранного соотношения Al/Ga и толщины воздушной массы. Влияние толщины слоя $p^+$-AlGaAs на $\eta_s$ показано на рис. 5.9.

2. Оптимизируя толщину $p$-слоя. Влияние изменения толщины $d = |x'_{p^+} - x_p|$ $p$-слоя на увеличение числа фотогенерированных носителей и их собирание показано на рис. 5.10. В случае больших значений $L_n$ при $d \approx 1$ мкм наблюдают широкий максимум (параметры материалов



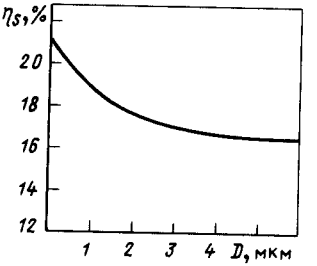




Рис. 5.8. Расчетные зависимости коэффициента собирания $\eta_Q$ солнечных элементов со структурой $Al_xGa_{1-x}As-GaAs$ от энергии $h\nu$ фотонов при различных толщинах $D$ слоя $Al_xGa_{1-x}As$; $d = |x_p - x_p'| = 1$ мкм; $W_d = 0{,}01$ мкм; $S(x_p'+) = 10^6$ см/с; $S(x_p') = 10^4$ см/с; $L_n = 0{,}5$ мкм в слое AlGaAs; $L_n = 5{,}0$ мкм в слое $p$-GaAs; $L_p = 1$ мкм в подложке $n$-GaAs; $x = 0{,}86$ [Shen,/ California, Stanford. Thesis, Dep. Electr. Eng., 1976]

Рис. 5.9. Расчетная зависимость $J_{SC}$ от толщины $d$ слоя $p$-GaAs в условиях освещения AM0. Использовали те же параметры, что и на рис. 5.8; кроме того, сделано предположение, что $V_{OC} = 1{,}0$ В и $ff = 0{,}8$ [Shen/ California, Stanford. Thesis, Dep. Electr. Eng., 1976]

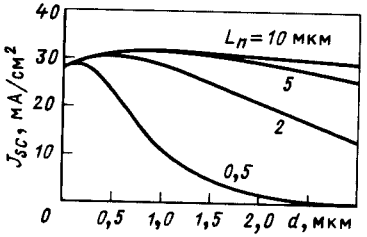



Рис. 5.10. Расчетная зависимость $J_{SC}$ от толщины $d$ слоя $p$-GaAs при различных значениях $L_n$ (в условиях освещения AM0). Использованы такие же параметры материалов, что и на рис. 5.8 [Shen/ California, Stanford. Thesis, Dep. Electr. Eng., 1976]

такие же, как и в предшествующих расчетах[1]). При расчетах по оптимизации КПД солнечных элементов, предназначенных для работы в концентраторных системах, на графике $\eta_S$ от $d$ также имел место широкий максимум при $d \simeq L_n/4$.

3. Оптимизируя уровень легирования. Путем варьирования уровня легирования $n$- и $p$-областей при сохранении высоких значений $L_n$ в $p$-слое можно добиться максимальных значений $V_{OC}$. В случае $p-n$-переходов, в которых перенос носителей осуществляется по рекомбинационно-генерационному механизму, эта оптимизация включает подбор значения $W_d$ с учетом влияния уровня легирования в квазинейтральной области на время жизни в обедненном слое. Была рассмотрена зависимость $\eta_S$ от уровня легирования квазинейтральной $n$-области в солнечных элементах, протекание тока в которых определялось рекомбинационно-генерационным механизмом, и поэтому предположили, что время жизни носителей в обедненном слое зависит от значения $\tau_p$ в квазинейтральной $n$-области [Sekela e. a., 1977].

[1] В этом случае значение $J_0$ увеличивается почти пропорционально росту толщины $p$-слоя (если в переносе зарядов доминирует вклад $J_{0n}$), как показано на рис. 5.6, и поэтому изменение $V_{OC}$ с ростом толщины мало.

Расчеты показали, что оптимальное значение $N_D$ лежит в интервале $10^{16}-10^{17}$ см$^{-3}$, в котором отсутствует сильная зависимость $\eta_s$ от $N_D$. На основе имеющихся материалов можно изготовить солнечные элементы с $\eta_s \lesssim 22\%$ в условиях освещения AM0 без учета затенения токосъемной сеткой и потерь на оптическое отражение. В солнечных элементах, где доминируют механизмы инжекции и диффузии носителей, возможности оптимизации шире, причем могут оказаться более выгодными высокие уровни легирования.

Одним из существенных достоинств солнечных элементов на основе GaAs является лишь незначительное уменьшение КПД с ростом температуры. В большинстве случаев наблюдают монотонное уменьшение КПД на 0,033% на каждый градус (например, при уменьшении температуры на 1°С КПД уменьшается от 20 до 19,967%), как это следует из рис. 3.23.

### 5.2.4. Концентраторные солнечные элементы AlGaAs – GaAs

При высоких степенях концентрации, выгодных при наземном использовании солнечных элементов на основе GaAs в концентраторных системах, требуется другая процедура оптимизации. Поскольку КПД, как правило, возрастает с увеличением интенсивности светового потока (рис. 5.11), эффективнее использовать потоки при степенях концентрации $10^3$ и выше.

Основная проблема, возникающая при больших степенях концентрации, – эффективное собирание тока, требующее, чтобы $R_s$ не превышало $10^{-3}$ Ом·см. Слой AlGaAs играет основную роль в собирании тока, поэтому необходим некоторый компромисс между его слоевым сопротивлением (толщиной и удельным сопротивлением), расстояниями между токосъемными полосками и количеством света, прошедшего через него. Критичен также характер рисунка токосъемной сетки, а многие другие параметры – контактное сопротивление, ширина токосъемных полосок, их толщины и расстояния между ними, сопротивление общего токосъема – должны быть надлежащим образом оптимизированы.

В солнечных элементах на основе GaAs эффект Дембера проявляется незначительно (ЭДС Дембера менее 1 мВ), поскольку концентрация фотогенерированных носителей (около $2\cdot10^{13}$ см$^{-3}$ при $C = 10^3$) мала по сравнению с концентрацией основных. Тем не менее в конструкциях элементов, работающих при интенсивных световых потоках, свет падает со стороны $p$-слоя и поэтому ЭДС дембера суммируется с $V_{oc}$.

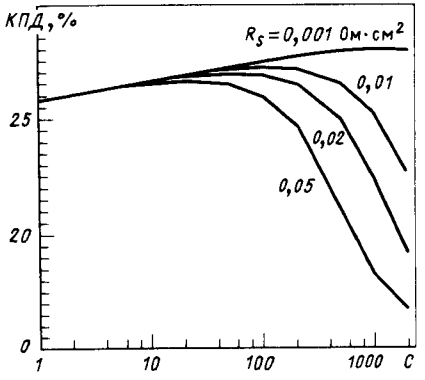



Рис. 5.11. Расчетная зависимость КПД солнечного элемента на основе структуры AlGaAs – GaAs, выращенной методом жидкофазной эпитаксии, от степени концентрации $C$ солнечного излучения (при AM1) для различных значений последовательного сопротивления

Таблица 5.3. *Параметры и характеристики ряда концентраторных солнечных элементов* AlGaAs – GaAs

| Тип элемента | Слой $Al_xGa_{1-x}As$ | | | | Слой $p$-GaAs | | | | База $n$-GaAs | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $x$ | $D$, мкм | $N_A$, $см^{-3}$ | Легирующая примесь | $d$, мкм | $N_A$, $см^{-3}$ | Легирующая примесь | $L_n$, мкм | $N_D$, $см^{-3}$ | Легирующая примесь | $L_p$, мкм |
| Van der Plas e. a., 1978* | 0,93 | 1,2 | $5\cdot10^{17}$ | Mg | 1,2 | $7\cdot10^{17}$ | Mg | 4 | $7\cdot10^{17}$ | Sn | 4 |
| Ewan e. a., 1978* | >0,9 | 10 | $5\cdot10^{18}$ | Be | – | – | Be | – | $2\cdot10^{17}$ | Sn | 2 (расчетное значение) |
| Sahai e. a., 1978** | – | 0,05 | $3\cdot10^{18}$ | Be | 2 | $2\cdot10^{18}$ | Zn | 5 | – | – | – |

| Тип элемента | Параметры конструкции | | | Фотоэлектрические параметры | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $R_s$, Ом | Расстояние между токосъемными полосами, мкм | Степень концентрации $C$ | $J_{sc}$, $А/см^2$ | $V_{oc}$, В | $\eta_s$, % | $T$, °C | $J_{sc}$, нормированное к $C=1$ (100, $мВт/см^2$) | $\eta_s$ при других значениях $C$, % |
| Van der Plas e. a., 1978* | – | 62 | 945(AM1,5) | 20,7 | 1,14 | 23 | 50 | 25,6 | – |
| Ewan e. a., 1978* | 0,01 | 250 | 1006(AM1) | 23,7 | 1,19 | 20 | – | 23,6 | 22,3 ($C$=197) |
| Sahai e. a., 1978** | 0,02 | 90–100 | 178(AM2) | 4,35 | 1,07 | 24,7 | 50 | ~31 | 20,3 ($C$=440) |

* Слой $p$-GaAs диффузионный.
** Слой $p$-GaAs эпитаксиальный.

Далее будут рассмотрены три современные конструкции элементов, изготовленных методом жидкофазной эпитаксии, КПД которых при высоких степенях концентрации превышают 20% [Van der Plas e. a., 1978; Ewan e. a., 1978; Sahai e. a., 1978]. По-видимому, главное отличие между ними – толщина слоя AlGaAs: 1,2 мкм [Sahai e. a., 1978; Van der Plas e. a., 1978]; 10 мкм [Ewan e. a., 1978] и 0,05 мкм [Sahai e. a., 1978]. Во всех типах элементов $x \gtrsim 0{,}9$. Параметры и характеристики этих элементов представлены в табл. 5.3.

В солнечном элементе [Sahai e. a., 1978] слой AlGaAs толщиной 0,05 мкм используется только для снижения скорости поверхностной рекомбинации, а не для токосбора. Значение $J_{sc}$ (около 31 мА/см$^2$ при нормировке к $C = 1$ и мощности падающего солнечного излучения 100 мВт/см$^2$) у него выше, чем в [Ewan e. a., 1978] (около 23,4 мА/см$^2$ при $C = 1$) или [Van der Plas e. a., 1978] (около 25,7 мА/см$^2$ при $C = 1$), по-видимому, из-за различия в толщине слоя AlGaAs.

В элементе, сконструированном Сахи, токосъемная сетка контактирует непосредственно с $p$-GaAs минуя слой AlGaAs, и поэтому снижается контактное сопротивление. Однако скорость поверхностной рекомбинации на границе раздела металл – $p$-GaAs значительно выше, и это обусловливает, по-видимому, повышение $J_0$, несмотря на малую площадь контакта. С этим связано некоторое снижение $V_{oc}$ в этих элементах по сравнению с теми, где токосъемная сетка контактирует со слоем AlGaAs.

Слои $p$-GaAs во всех трех типах предложенных элементов близки по толщине. В качестве легирующих примесей использованы атомы Be, Mg или Zn. Диффузионные длины неосновных носителей $L_n = 4 \div 5$ мкм.

Наименьшим последовательным сопротивлением обладают солнечные элементы конструкции Джеймса, в которых между металлизацией и слоем широкозонного окна AlGaAs расположен слой $p^+$-GaAs. С помощью этого дополнительного слоя контактные сопротивления снижены до $10^{-5} - 10^{-4}$, а полное последовательное сопротивление изменяется в пределах от $4 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см$^2$.

Характеристики всех трех предложенных типов концентраторных солнечных элементов, в особенности последнего, почти совпадают с расчетными значениями, полученными с помощью ЭВМ.

### 5.2.5. Солнечные элементы на основе GaAs для космических энергетических установок

Солнечные элементы из арсенида галлия перспективны для применения в космосе, где определяющими характеристиками становятся отношение мощности, вырабатываемой элементом, к его весу и радиационная стойкость. К 1980 г. одни группы элементов изучали в условиях, приближенных к космической радиационной обстановке, а другие прошли испытания непосредственно в космосе. Оказалось, что солнечные элементы из арсенида галлия более радиационно стойкие, чем кремниевые, хотя степень их радиационной стойкости в большей мере зависела от условий изготовления, чем в случае Si [Loo e. a., 1978]. Снижение КПД в арсенид-галлиевых элементах под воздействием радиации соответствует вы-

водам, полученным при моделировании аналогичных процессов в Si [см (7.7)].

Существует ряд методов для минимизации или снижения последствий радиационных повреждений. Отжиг после радиационного воздействия (например, при температуре 200°С в течение 30 ч) приводит к восстановлению большей части потерянной эффективности [Walker, Conway, 1978]. В фотопреобразователях с переменной шириной запрещенной зоны за счет тянущих полей слабее ощущается снижение $L_n$ под влиянием такого воздействия. Детальный анализ структур с двумя ширинами запрещенной зоны указал на существенное возрастание радиационной стойкости подобных структур [Hutchby, 1978]. Этот вывод в особенности важен для фотопреобразователей, содержащих слой AlGaAs, поскольку создание переменной ширины запрещенной зоны легко осуществимо в процессе выращивания AlGaAs методами жидкофазной эпитаксии или химического осаждения из паровой фазы.

### 5.2.6. Арсенид-галлиевые солнечные элементы с переменной шириной зоны и барьерами Шоттки

Целесообразность создания переменной ширины запрещенной зоны путем варьирования состава обусловлена следующими различными, но взаимосвязанными причинами.

Во-первых, переменный состав слоя – естественное обобщение концепции широкозонного окна-фильтра, направленное на оптимизацию прохождения и поглощения света в слое, на тыльной стороне которого сформирован $p-n$-переход.

Во-вторых, переменный состав и обусловленные им электрические поля большой напряженности вблизи лицевой поверхности способствуют отражению носителей от нее и снижению потерь, связанных с поверхностной рекомбинацией.

В-третьих, наличие электрических полей высокой напряженности в генерационном объеме существенно повышает эффективное значение диффузионной длины неосновных носителей:

$$L_{eff} \simeq L_{n0}\,(\mathcal{E}_q L_{n0}/(kT)).$$

Эти идеи обсуждали уже давно, но воплотить их в жизнь стало возможным лишь с появлением идеальной для этих целей системы AlGaAs – GaAs. Например, еще в 1975 г., по-видимому, Тайц впервые предложил идею снижения поверхностной рекомбинации за счет создания электрического поля в слое переменного состава. Им же объяснен эффект возникновения ЭДС в освещенном полупроводнике с переменной шириной запрещенной зоны.

Эта теория была затем распространена на случай, когда не только ширина запрещенной зоны, но и подвижности, времена жизни, концентрации носителей и их эффективные массы зависели от положения в полупроводнике [Marfaing, Chevallier, 1971]. При сравнении расчетных и экспериментальных результатов для структур $Hg_xCd_{1-x}Te$ обнаружили почти полную их идентичность. При высоких уровнях освещенностей в этих структурах наблюдали небольшую ЭДС (не более 1,5 мВ).

Был проведен детальный (и достаточно критический) анализ с помощью ЭВМ солнечного элемента на основе структуры $n$-AlGaAs – $p$-GaAs с переменным составом [Hutchby, Fudurich, 1976]. При анализе использовали экспериментальные значения параметров материалов и учитывали все известные механизмы энергетических потерь, в том числе и в просветляющих покрытиях. Расчеты показали, что для получения максимального КПД = 17,7% при АМ0 состав слоя $Al_xGa_{1-x}As$ толщиной 1 мкм должен изменяться таким образом, чтобы $x$ менялся от 0,35 до 0. Переменный состав способствует повышению радиационной стойкости, несмотря на деградацию $L_n$ и $S$.

Методом изотермической рекристаллизации с подтравливанием были выращены слои толщиной от 0,2 до 0,4 мкм $p$-$Al_xGa_{1-x}As$ с изменением состава от $x \simeq 0{,}9$ до $x = 0$ по глубине. Помещенный над подложкой $n$-GaAs раствор Ga – Al – Zn был слегка недонасыщен. Поэтому на начальной стадии происходило небольшое подтравливание поверхности подложки, а затем начинался рост переменного по составу слоя AlGaAs из-за концентрационных градиентов, установленных в расплаве на стадии травления подложки. В результате диффузии Zn в процессе выращивания формировался слой $p$-GaAs: Zn толщиной 0,8–2 мкм. Солнечные элементы при АМ1 имели КПД 21,8% ($\eta_s$ = 18,4% в условиях освещения АМ0 под имитатором) и повышенную чувствительность в коротковолновой части спектра.

При профилировании состава с помощью Оже-электронной спектроскопии в слоях AlGaAs толщиной 0,2 мкм, изготовленных тем же способом, было установлено, что переменный состав соответствует расчетным профилям, полученным в предположении диффузии алюминия через концентрационный градиент в расплаве вблизи ростовой границы [Kordos e. a., 1979]. Исследования показали, что толщину слоя переменного состава (а также глубину травления поверхностного слоя подложки можно варьировать в диапазоне от 0,15 до 0,25 мкм изменением степени недосыщения расплава. Этим способом получены солнечные элементы со значительной улучшенной спектральной чувствительностью в диапазоне больших энергий фотонов [Kordos, Pearson, 1981].

Среди солнечных элементов с барьером Шоттки стоит упомянуть интересную структуру Au – $n$-AlGaAs – $n$-GaAs [Shen, Pearson, 1979]. Теоретически в этом случае (рис. 5.12) значение $J_{sc}$ должно быть таким же большим, как в обычном элементе со структурой Au – $n$-GaAs, а $V_{oc}$ – значительно превышать напряжение холостого хода обычного элемента. В эксперименте было получено увеличение $V_{oc}$ от 0,53 до 0,70 с ростом мольной доли $x$ Al от 0 до 0,5.

Разница $\Delta E_g$ между шириной запрещенных зон GaAs и $Al_xGa_{1-x}As$ ($\Delta E_g \simeq 0{,}4$ эВ при $x = 0{,}3$) препятствует движению дырок к Au (рис. 5.12,*а*), и поэтому слой AlGaAs должен быть настолько тонким, чтобы и AlGaAs, и GaAs были обеднены вблизи гетероперехода, а сама его граница попадала в область сильного электрического поля. Из рис. 5.13 видно, как сильно зависит спектральная чувствительность элемента от толщины слоя AlGaAs. Семейство подобных кривых наблюдается при изменении обратного смещения $V_R$ в элементах с более тол-

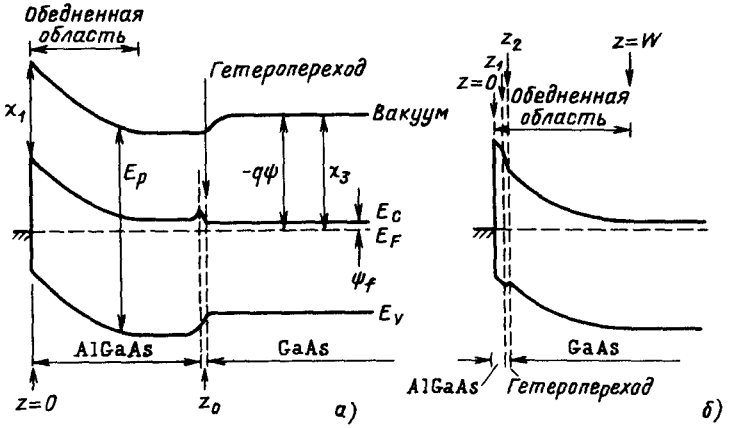



Рис. 5.12. Энергетическая зонная диаграмма солнечного элемента на основе структуры Au – $n$-GaAlAs – $n$-GaAs с барьером Шоттки:

*а* – толщина слоя AlGaAs превышает ширину обедненной области; *б* – толщина слоя AlGaAs меньше ширины области обеднения

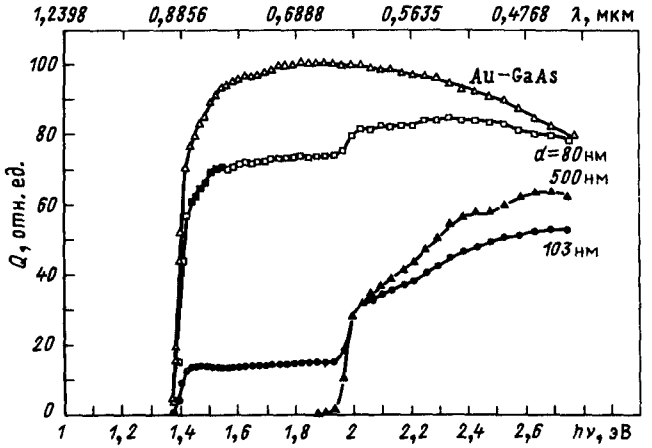



Рис. 5.13. Нормированная зависимость коэффициента собирания $Q$ от энергии $h\nu$ (длины волны $\lambda$) фотонов в случае солнечного элемента Au – $n$-$Al_{0,43}Ga_{0,57}As$ – $n$-GaAs с барьером Шоттки. Варьируемая переменная – толщина $d$ слоя AlGaAs. Для сравнения показана спектральная зависимость коэффициента собирания Au – GaAs элемента

стым слоем (например, $d$ = 200 нм), так как с ростом $V_R$ снижается влияние различия ширины запрещенных зон в AlGaAs и GaAs.

Снижению $\Delta E_g$ способствует наличие области переменного состава на границе гетероперехода. Подобные измерения вновь возрождают интерес к моделям, основанным на концепции скачков потенциала в гетеропереходных структурах.

Неоптимизированный солнечный элемент Au – $n$-AlGaAs – $p$-GaAs имел $V_{oc}$ = 0,88 В и $\eta_s$ = 10,5% (имитатор AM1, без просветления, толщина слоя AlGaAs 30 нм) [Yang e. a., 1980]. Более полное рассмотрение устройств, содержащих двухслойную гетероструктуру с барьером Шоттки, приведено в [Lee, Pearson, 1980].

## 5.3. СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ InP

Структура CdS – InP является примером истинного гетероперехода, в котором совпадение периодов кристаллических решеток и чистота границы раздела играют важную роль в прохождении через него тока. Высокоэффективные солнечные элементы на основе этой структуры получали методами испарения в вакууме, химического осаждения из паровой фазы и газотранспортной реакции в замкнутом объеме.

Фосфид индия – прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,34 эВ, близкой к оптимальной для фотоэлектрического преобразования солнечной энергии. Как во всех гомопереходах на основе прямозонных полупроводников, эффективность элементов на основе гомоперехода в InP ограничена потерями, обусловленными рекомбинацией на освещаемой поверхности [Galavnov e. a., 1967]. Тем не менее потенциальные воэможности InP можно реализовать в конструкциях элементов с гетеропереходами.

Индий – сравнительно дорогой металл (по данным 1980 г. стоимость небольших партий In составляет 2000 долл. за 1 кг), в земной коре содержится $0{,}14 \cdot 10^{-4}$% этого металла (содержание меди $64 \cdot 10^{-4}$%). Фосфор, несмотря на распространенность и дешевизну в неочищенном виде, стоит после очистки дорого (при продаже небольшими партиями стоимость полупроводниково-чистого фосфора – 4000 долл. за 1 кг). Кристаллы InP выращивают методом Чохральского, причем во избежание нарушения стехиометрии над расплавом поддерживают высокое давление или покрывают его жидким защитным составом.

Исследования гетеропереходов до 1974 г. не проводили, возможно, ввиду отсутствия высокосовершенных монокристаллов InP $p$-типа проводимости. В первом солнечном элементе на основе гетероструктуры $n$-CdS – $p$-InP был получен КПД 12,5% [Wagner e. a., 1975]. Выбор сульфида кадмия для соэдания этого гетероперехода не случаен: постоянная решетки фосфида индия, имеющего структуру цинковой обманки, равна 0,586 нм, а соответствующий ему параметр $\sqrt{2}a$ сульфида кадмия, имеющего структуру вюрцита, равен 0,586 нм, и поэтому между плоскостью (111) InP и базисной плоскостью гексагонального кристалла CdS несоответствие параметров решеток составляет всего лишь 0,32%. Более того, длины тетраэдрических атомных связей в InP и в CdS равны 0,2533 и 0,2532 нм соответственно, и, следовательно, характер ориентации InP некритичен, что и было экспериментально подтверждено.

В первых солнечных элементах слои CdS осаждали путем испарения в вакууме на монокристаллы InP с удельным сопротивлением 0,4 Ом·см, легированные кадмием. Квантовая эффективность в спектральном диапазоне от 0,55 до 0,91 мкм составляла 0,70, а малое значение $J_0 = 5 \times$

$\times 10^{-9}$ А/см$^2$ при рекомбинационно-генерационном механизме прохождения тока свидетельствовало о хорошем соответствии параметров решеток материалов, образующих гетеропереход. Козффициент полезного действия 12,5% получен при относительно низкой солнечной освещенности 53 мВт/см$^2$ (облачный день в Нью-Джерси); другие характеристики: $V_{oc}$ = 0,63 В; $J_{sc}$ = 15 мА/см$^2$ и $ff$ = 0,71 (без просветления).

Было обнаружено, что термический отжиг при $T \simeq 600°$ С в неокисляющей среде улучшает характеристики солнечного элемента со структурой CdS – InP, приводя их к значениям $V_{oc}$ = 0,72 В и $\eta_s$ = 14% [Shay e. a., 1976]. Последующий 15-минутный отжиг при температурах ниже 550° С не оказывал никакого воздействия на свойства $p-n$-перехода, указывая на высокую стабильность работы элемента. Предполагая, что оптимальные характеристики $p-n$-перехода получают при формировании гомоперехода в InP, путем экстраполяции получили расчетные максимальные значения выходных параметров фотопреобразователя CdS – InP: $V_{oc}$ = = 0,85 В; $J_{sc}$ = 20 мА/см$^2$; $ff$ = 0,75 и $\eta_s$ = 17,2%.

Дальнейшее улучшение характеристик фотопреобразователей было достигнуто за счет применения метода химического осаждения CdS на InP в потоке $H_2S - H_2$ в проточной системе [Shay e. a., 1977; Bettini e. a., 1978]. При соответствующей молярной концентрации $H_2S$ (около 2%) в газовом потоке поверхность InP непрерывно подвергается травлению при образовании и сублимации сульфидов индия; на этой чистой поверхности происходит образование сульфида кадмия, который предохраняет поверхность InP от взаимодействия с $H_2S$. При осаждении на монокристалл InP были получены солнечные элементы со следующими характеристиками: $V_{oc}$ = 0,79 В; $J_{sc}$ = 18,7 мА/см$^2$; $ff$ = 0,735 и $\eta_s$ = 15,0% при AM2. Емкостные измерения этих элементов подтвердили наличие резкого перехода с контактной разностью потенциалов (1,0 ± 0,15) В.

Солнечные элементы со структурой CdS – InP изготовляли, кроме того, путем испарения CdS в вакууме на монокристаллические гомоэпитаксиальные слои $p$-InP, выращенные в свою очередь методом химического осаждения из паровой фазы на монокристаллических подложках $p^+$-InP*. Были изготовлены солнечные элементы с КПД от 8 до 12%. Для лучшего фотопреобразователя получили следующие характеристики: $V_{oc}$ = 0,72 В; $J_{sc}$ = 23,2 мА/см$^2$; $ff$ = 0,63 и $\eta_s$ = 11,9% (без просветления, условия освещения, близкие к AM1, мощность падающего солнечного излучения 94 мВт/см$^2$ с учетом только активной поверхности элемента). Экстраполяцией напряжения холостого хода к 0 К получено значение контактной разности потенциалов 1,06 эВ.

Наибольшее значение $V_{oc}$ было получено в [Yoshikawa, Sakai, 1977], где элементы изготовляли методом газотранспортной реакции в замкнутой системе.

Фотопреобразователи имели $V_{oc}$ = 0,807 В; $J_{sc}$ = 18,6 мА/см$^2$; $ff$ = = 0,74 и $\eta_s$ = 14,4% (AM2, 77 мВт/см$^2$). В отличие от ранее рассматривавшихся элементов слой CdS осаждали не на грани (111), а на (110) InP.

---

* В этих элементах поверхность слоя CdS слегка текстурирована вследствие образования микрофасет в процессе роста и поэтому обладает некоторыми просветляющими свойствами [Manasevit e. a., 1978].

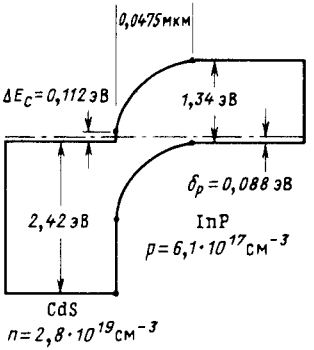



Рис. 5.14. Энергетическая зонная диаграмма гетероперехода CdS – InP, в котором пленка CdS осаждалась на монокристаллическую подложку InP методом газотранспортной реакции в замкнутой системе [Yoshikawa A., Sakai Y. S. Solid State Electron. Pergamon Press, 1977, vol. 20]

Температуру подложки при этом поддерживали около 710°С. Контактная разность потенциалов $V_d$ = 1,14 эВ соответствовала значению $V_{oc}$, наблюдавшемуся и другими исследователями, и более того, почти точно совпадала с табличными параметрами электронного сродства для CdS и InP. Емкостные измерения указывали на наличие резкого перехода в соответствии с зонной диаграммой, представленной на рис. 5.14.

С учетом влияния степени соответствия параметров кристаллических решеток между CdS и InP на характеристики фотопреобразователей вызывает удивление тот факт, что они получаются очень близкими в случае структуры ITO –InP, где велико несоответствие между параметрами решеток входящих в нее материалов. Солнечные элементы, в которых слои ITO с удельным сопротивлением $10^{-3}$ Ом·см получали ионно-лучевым осаждением на кристаллы $p$-InP, легированные цинком, имели $V_{oc}$ = 0,76 В; $J_{sc}$ = 21,5 мА/см$^2$; $ff$ = 0,65 и $\eta_s$ = 14,4% (использовали просветляющее покрытие $MgF_2$) [Sree Harsha e. a., 1977].

Аналогичные результаты получены в случае слоев ITO, осажденных с помощью катодного распыления на гомоэпитаксиальные слои $p$-InP, выращенные методом химического осаждения из паровой фазы на подложках $p^+$-InP [Manasevit e. a., 1978]. Наиболее совершенный фотопреобразователь имел следующие характеристики: $V_{oc}$ = 0,69 В; $J_{sc}$ = = 23,4 мА/см$^2$; $ff$ = 0,65 и $\eta_s$ = 12,4% (условия освещения, близкие к AM1,5, мощность падающего светового потока 85 мВт/см$^2$, просветляющие покрытия не наносились). Экстраполяцией напряжения холостого хода к $T$ = 0 К установлено, что $V_D$ = 1,09 В, т. е. совпадает с ранее указанным значением; для получения максимального КПД требуется отжиг. Хорошие характеристики солнечного элемента, полученные несмотря на несоответствие параметров решеток ITO и InP, обусловлены, по-видимому, формированием скрытого гомоперехода в InP.

Свидетельства о наличии скрытого гомоперехода получены при анализе солнечных элементов, в которых слой ITO осаждали методом ВЧ-распыления [Bachmann e. a., 1979]. С помощью ионнозондовых измерений было установлено, что атомы Sn проникают в подложку $p$-InP при температуре 250°С и изменяют тип ее проводимости. Если температуру подложки при осаждении ITO поддерживали около 27°С, в ней Sn отсутствовал, хотя это не исключало возможности формирования очень тонкого гомоперехода.

Установлено, что в структуре ITO – $p$-InP скрытый гомопереход может образовываться в результате воздействия самого процесса распыле-

ния. Диоды Шоттки изготавливали путем термического испарения в вакууме тонких пленок Au на подложки $p$-InP. Если подложки предварительно подвергали очистке путем ионного распыления в среде аргона при условиях, идентичных условиям осаждения ITO, спектральная чувствительность диодов Шоттки резко снижалась в области больших энергий фотонов и приобретала вид, типичный для гомопереходов. Более того, она становилась идентичной для диодов Шоттки и солнечных элементов ITO – $p$-InP. Однако если барьеры Шоттки Au – $p$-InP формировали на подложках, не подвергавшихся после химического травления ионной очистке, спектральная чувствительность в коротковолновой области спектра возрастала и соответствовала чувствительности совершенных полупроводниковых устройств с барьером Шоттки.

Указанные результаты следует сравнить с полученными в случае гетеропереходных структур CdS – GaAs с применением метода химического осаждения из паровой фазы (несоответствие параметров кристаллических решеток в случае этих структур достигает примерно 3,5%) [Bettini e. a., 1978; Yoshikawa, Sakai, 1975]. Для получения совершенных диодов требуются, конечно, травление и отжиг. Хотя получены диоды с относительно неплохими характеристиками ($J_0 = 10^{-8}$ А/см$^2$ при $A = 1{,}8$) [Bettini e. a., 1978], значения $\eta_Q$ и $V_{oc}$ оказались слишком малыми, чтобы считать солнечные элементы с гетеропереходной структурой CdS – GaAs конкурентоспособными по отношению к остальным. В солнечных элементах на основе ITO – GaAs, изготовленных с применением методов высокочастотного распыления, магнетронного распыления и ионно-лучевого осаждения, значения параметров $J_{sc}$, $V_{oc}$ и $\eta_s$ ($\eta_s \leqslant 5\%$) оказались хуже, чем в ITO – InP ($\eta_s \gtrsim 14\%$). По-видимому, особенности формирования $p-n$-перехода при наличии большого несоответствия решеток в одних случаях (ITO – InP) позволяют добиться высоких значений $\eta_Q$ и $V_{oc}$, а в других (CdS – GaAs или ITO – GaAs) – нет.

## 5.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристики солнечных элементов на основе гетероструктур GaAs, гомопереходов $n^+-p-p^+$-типа в GaAs и структур Au – AlGaAs – GaAs с барьером Шоттки теоретически можно описать довольно точно, в частности, с достаточной точностью предсказать значение $J_0$, основываясь на известных параметрах материалов.

Коэффициенты полезного действия солнечных элементов на основе структур CdS – InP также близки к теоретическим оценкам, однако в них по ряду причин наблюдается туннельный, а не рекомбинационно-генерационный механизм проводимости.

В дополнение к благоприятному соответствию параметров решеток в гетеропереходе CdS – InP необходимы, как показывают эксперименты, термический отжиг (при $T > 500°$C) или травление непосредственно в ходе нанесения слоев для достижения максимальных и воспроизводимых значений КПД. Это связано с рядом причин. Во-первых, в результате отжига или травления устраняются или перестают быть электрически активными дефекты на межфазной границе. Во-вторых, на границе раздела формируется промежуточное соединение, нейтрализующее реком-

бинацию на межфазной границе. В-третьих, образуется гетероструктура, эффективно сдвигающая границу $p-n$-перехода от металлургической границы.

В истории совершенствования гетеропереходных солнечных элементов сыграли основополагающую роль два общих принципа – использование гетерофазной структуры для устранения потерь, связанных с поверхностной рекомбинацией, и требование максимально возможного соответствия параметров кристаллических решеток используемых материалов. В этой связи следует упомянуть случаи, иллюстрирующие нарушение обоих этих принципов: гомопереходный $p^+-n$-GaAs солнечный элемент с КПД 20% [Fan, Bozler, 1978] (5.2.3) и гетеропереходный ITO – InP солнечный элемент с КПД 14,4% [Sree Harsha e. a., 1977].

Первый пример показывает, что потери на поверхностную рекомбинацию можно снизить, выбирая соответствующую технологию изготовления, в данном случае путем формирования очень тонкого $n$-слоя (или благодаря полезному влиянию пассивации поверхности $n^+$-GaAs на снижение скорости поверхностной рекомбинации при анодировании)[1]. Таким образом, другие прямозонные полупроводники могут образовывать высокоэффективные гомопереходные солнечные элементы при подходящем выборе технологии.

В другом случае (солнечного элемента со структурой ITO – $p$-InP) нарушение указанных принципов, т. е. высокие выходные характеристики, связано с формированием скрытого гомоперехода, однако наше понимание тонкостей механизмов формирования гетерофазных структур еще не достаточно для предсказания возможности образования скрытых гомопереходов и их влияния на прохождение тока. Возникает, например, естественный вопрос, почему на основе аналогичной структуры ITO – $p$-GaAs не получены хорошие солнечные элементы. Следовательно, к двум указанным принципам следует добавить другие, в частности учитывающие химию процессов, протекающих на микроскопическом уровне.

# Глава 6

# ТОНКИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

## 6.1. ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Оптические явления в тонких пленках будут рассмотрены очень бегло – в основном с точки зрения их влияния на эффективность фотоэлектрического преобразования энергии пленочными солнечными элементами. Более подробные сведения можно найти в [Heavens, 1965; Clark, 1980].

Примером ряда интересных оптических эффектов в тонких пленках может служить типичная зависимость оптического пропускания пленки

---

[1] С другой стороны, элементы с тонким $n^+$-слоем значительно более сложны в изготовлении, чем гетероструктурные элементы AlGaAs - GaAs.

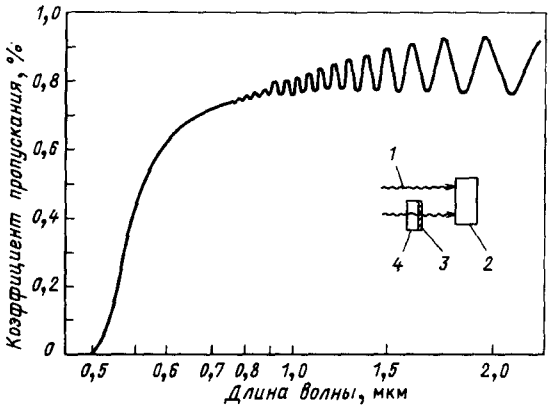



Рис. 6.1. Оптическое пропускание пленки *n*-CdS, осажденной на натрий-кальциевое стекло методом термического испарения в вакууме. Результаты получены на стандартном спектрофотометре Бексмана ДК-2 с зеркальной оптикой. Пленка на вид прозрачна и не имеет каких-либо дефектов:

*1* – опорный сигнал, соответствующий прохождению света через воздух; *2* – приемник; *3* – пленка; *4* – стекло

CdS с зеркальной поверхностью отражения на стекле (рис. 6.1). В этом случае коэффициент отражения (около 19%) при $h\nu > E$ близок к значению, получаемому по формуле

$$R = (n_r - 1)^2/(n_r + 1)^2, \qquad (6.1)$$

где $n_r$ – показатель преломления. Толщину пленки CdS можно вычислить исходя из разности между длинами волн интерференционных максимумов (или минимумов)[1]. На спектральной зависимости коэффициента поглощения той же пленки наблюдается менее резкий край поглощения, чем в случае монокристаллов. Связано это с совместным проявлением нескольких эффектов:

во-первых, рассеяния на текстурированной (фасетированной) лицевой поверхности пленки, где изменяются коэффициенты отражения и пропускания; этот эффект усиливается при размерах зерен, соизмеримых с длиной волны падающего света [Szczyrbowski, Czapla, 1977];

во-вторых, оптического рассеяния на пустотах и границах зерен внутри пленок [Filinsky, 1972];

в-третьих, несобственного поглощения света, связанного с наличием высокой концентрации дефектов вблизи границ зерен [Bagley e. a., 1979];

в-четвертых, возможность изменения коэффициента оптического поглощения, обусловленного сильными электрическими полями на межзеренных границах (эффект Франца–Келдыша) [Bujatti, Marcelja, 1972; Dow, Redfield, 1972].

[1] Интерференционные максимумы (и минимумы) при $\lambda = 2n_r t$, как правило, проявляются на спектральной зависимости $J_{SC}$, когда подобные пленки используются в качестве слоев оптического окна в гетеропереходных солнечных элементах.

Некогерентный характер рассеяния и незеркальность отражения и пропускания тонких поликристаллических пленок затрудняют измерения в них оптических характеристик. Данные, получаемые с помощью обычных спектрофотометров, в которых используются приемники с малой апертурой (примерно $f/10$), относятся лишь к зеркальной компоненте пропускания, в то время как в солнечном элементе, для применения в котором предназначена такая пленка, полезный вклад будет также вносить и рассеянный свет. Эту проблему можно устранить, используя приемники с большой апертурой или интегрирующие сферы [Fagen, 1979].

Важным инструментом для измерения оптических постоянных и толщины поликристаллических пленок становится спектроскопическая эллипсометрия. Высокая точность этого метода позволяет обнаруживать небольшие изменения оптических постоянных материала, обусловленные влиянием межзеренных границ [Aspnes, 1976; Bashara, Azzam, 1976].

## 6.2. ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

Характер переноса заряда в поликристаллических материалах оказывает существенное влияние на КПД солнечных элементов, использующих эти материалы. Несмотря на то что фундаментальная теория электропереноса в однородных монокристаллических материалах была обсуждена в гл. 3, в большинстве случаев поведение тонких поликристаллических пленок нельзя непосредственно предсказать исходя лишь из известных и поддающихся интерпретации свойств соответствующего массивного материала.

Электрофизические характеристики таких слоев в значительной степени определяются свойствами поверхностей, окружающих кристаллиты, в особенности внутренними поверхностями или границами зерен [Leamy e. a., 1982]. В поликристаллических материалах можно выделить две группы явлений, связанных с межзеренными границами, которые оказывают важное влияние на фотоэлектрическое преобразование энергии.

*Электрическое сопротивление.* Имеется различие между микроскопическими значениями подвижностей и концентраций носителей заряда в каждом отдельном зерне и макроскопическими эффективными подвижностями и средними концентрациями носителей в слое. Во многих случаях подвижность носителей в слое, а следовательно, его электрическое сопротивление определяют потенциальные энергетические барьеры на границах между зернами. В этих случаях удельная электропроводность уже не зависит линейно от концентрации свободных носителей заряда, которая проявляется косвенно, главным образом через высоту потенциальных барьеров. В пленках со столбчатыми зернами, ориентированными по нормали к их поверхности, следует рассматривать перенос заряда вдоль (параллельный) и поперек слоя (поперечный перенос). Электрическое сопротивление, связанное с параллельным переносом, естественно, сильно зависит от свойств межзеренных границ, в то время как на сопротивление в поперечном направлении влияние границы зерен

мало. Возрастание удельного электрического сопротивления в солнечных элементах в первую очередь сказывается на снижении $ff$ и лишь слабо влияет на $J_{sc}$ и $V_{oc}$.

*Рекомбинация в квазинейтральном поглощающем слое.* Дефектные и примесные состояния на внешних и внутренних поверхностях кристаллитов обусловливают рекомбинацию избыточных носителей и тем самым снижают эффективное время жизни неосновных носителей заряда. В большинстве пленок, подходящих в качестве поглощающих слоев солнечных элементов, это обстоятельство приводит к небольшим снижениям значений $J_{sc}$ и $V_{oc}$. Внутренние области границ зерен имеют разупорядоченную структуру и связанную с этим уменьшенную ширину запрещенной зоны и повышенную поверхностную проводимость. Соприкосновение подобных межзеренных границ с обедненными областями обусловливает шунтирование и возрастание обратного тока насыщения $p-n$-перехода и, в конечном счете, снижает $V_{oc}$ и $ff$. Значения этих параметров в большинстве солнечных элементов с поликристаллическими слоями (в особенности из прямозонных широкозонных полупроводниковых материалов) значительно ниже, чем в изготовленных из соответствующих монокристаллических или псевдомонокристаллических материалов (см. 6.5.3).

Снижение последовательного сопротивления в поликристаллических солнечных элементах обычно не вызывает проблем при условии, что все остальные параметры оптимизированы. Например, влияние большого последовательного сопротивления, параллельного поликристаллическим слоям, можно почти полностью устранить нанесением прозрачного проводящего покрытия типа ITO или $SnO_x$. В большинстве кремниевых элементов снижение $J_{sc}$ и $V_{oc}$, вызванное рекомбинационными потерями, в процентном отношении одинаково, а $ff$ несколько выше. Однако в случае широкозонных прямозонных материалов преимущественно наблюдается снижение $V_{oc}$ и $ff$, а значение $\eta_Q$ остается относительно высоким. Влияние контактирования границ зерен с $p-n$-переходом, по-видимому, наименее изученный из всех механизмов потерь процесс [Fossum e. a., 1980].

### 6.2.1. Влияние толщины пленок

Когда толщина полупроводникового слоя (или размер кристаллита) становится сравнимой со средней длиной свободного пробега носителей заряда в пленке, рассеяние носителей на ее поверхности приводит к снижению подвижности. Например, если подвижность носителей заряда в массивном материале составляет $10^3$ см$^2$/(В·с) и эффективная масса $0{,}1m_0$, то среднее время между столкновениями приблизительно равно $5\cdot10^{-14}$ с, а средняя длина свободного пробега 15 нм. Эта цифра указывает на порядок толщины пленки, при которой становится важным учет эффектов рассеяния. Для пленок, толщина которых превышает 100 нм, эти эффекты обычно незначительны.

Очень часто справедливой оказывается упрощенная модель поверхностного рассеяния. Если $\tau_b$ – среднее время между моментами рассея-

ния носителей заряда в объеме, а $\tau_s$ — на поверхности, то в первом приближении

$$\tau^{-1} = \tau_b^{-1} + \tau_s^{-1}. \tag{6.2}$$

Предположив, что $\tau_s \simeq (t/\lambda)\tau_b$, где $t$ — толщина пленки, $\lambda$ — средняя длина свободного пробега носителей заряда, можно получить соотношение между подвижностями носителей в пленке $\mu_f$ и в объеме $\mu_b$:

$$\mu_f/\mu_b = (1 + \lambda/t)^{-1} \simeq 1 - \lambda/t. \tag{6.3}$$

Этот результат справедлив для случая полного диффузного рассеяния на поверхности в отсутствие на ней изгиба зон. Влияние поверхностного рассеяния на подвижность снижается, если часть носителей заряда зеркально отражается от поверхности. Обедненный слой в околоповерхностной области (при наличии, например, соответствующих поверхностных состояний) препятствует движению носителей к поверхности и тем самым значительно снижает рассеяние на ней. Напротив, обедненный слой притягивает неосновные носители на поверхность.

Более детальный анализ показывает, что эффект поверхностного рассеяния сильнее в невырожденных, чем в вырожденных полупроводниках и металлах [Anderson, 1970]. В пленках не вырожденного полупроводника, толщина которых в 2 раза меньше длины свободного пробега, подвижность носителей почти в 2 раза меньше, чем в массивном материале. Это соответствует результатам простой модели (6.3).

Результаты подробного исследования совместного влияния рассеяния и потенциальных барьеров на границах зерен в пленках CdS и $CuInTe_2$ изложены в работах Казмерского [Kazmerski e. a., 1972; Kazmerski, Juang, 1977].

### 6.2.2. Границы между зернами в поликристаллических пленках

Границы, разделяющие кристаллические зерна в поликристаллической пленке, возникают в результате нарушения ориентации соседних кристаллитов на коалесцентной стадии роста пленки. Они, как правило, представляют собой области с высокой плотностью дефектов и примесей, сегрегированных из зерен в процессе роста. Например, прямое доказательство высокой концентрации примесей на границах зерен получено при анализе методами растровой Оже-электронной спектроскопии и вторично-ионной масс-спектроскопии поликристаллических кремниевых материалов, выращенных способами кристаллизации расплава и направленной кристаллизации [Kazmerski e. a., 1980].

При сравнении морфологии и характера сегрегации примесей в кристаллах Si, выращенных методом Чохральского, и в поликристаллических слоях Si, полученных химическим осаждением из паровой фазы, была обнаружена значительная сегрегация медленно диффундирующих элементов на границах зерен [Helmreich, Seiter, 1979]. Предполагали, что возникновение заполненных зарядами состояний на границах зерен в некоторых типах кремниевых крупнозеренных поликристаллических

материалов обусловлено сегрегацией кислорода при послеростовом отжиге.

Можно выделить три типа границ зерен: *между когерентными двойниками*, они имеют ничтожно малую электрическую активность; *малоугловые межзеренные границы*, содержащие сетку краевых дислокаций и поля напряжений, связанные с деформацией кристаллической решетки. Для них характерна средняя степень электрической активности; *высокоугловые межзеренные границы и границы между некогерентными двойниками*. Этому классу границ свойственны высокая концентрация дислокаций, большая деформация кристаллической решетки и значительная сегрегация примесей. Их отличает сильная электрическая активность. Дислокации, присутствующие на таких границах, образуют новые энергетические уровни в результате расширения уровней при увеличении межплоскостных расстояний в решетке или появлении полей деформации, а также в результате образования разорванных связей.

Электрический заряд, присутствующий на таких дефектных или примесных энергетических уровнях, обусловливает ряд взаимосвязанных, но четко различимых дефектов на межзеренной границе раздела:

почти "металлическую" проводимость вдоль границы раздела в некоторых материалах;

заполнение зарядом пограничных состояний и как следствие образование потенциальных барьеров, оказывающих доминирующее влияние на характер проводимости вдоль пленки;

формирование энергетических уровней, проявляющих себя в качестве рекомбинационных центров для неосновных носителей.

Одномерная периодичность вдоль дислокационных ядер обусловливает расширение дислокационных энергетических уровней и как следствие формирование одномерных каналов почти металлической проводимости для носителей заряда. Этот эффект был отмечен в ряде работ [Elbaum, 1974; Kamienieski, 1976] и подтвержден наблюдениями сильной анизотропии проводимости в пластически деформированных образцах CdS [Elbaum, 1974] и полос аномального оптического поглощения, приписываемого винтовым дислокациям, соответствующих энергетическим уровням, расположенным на 0,04 и 0,27 эВ выше валентной зоны CdS [Merchant, Elbaum, 1976, 1979]. При наличии двумерной дислокационной сетки на межзеренной границе эффект расширения энергетических уровней может обусловить высокую двумерную проводимость вдоль нее. Так в образцах $n$-Ge наблюдали высокую проводимость вдоль межзеренных границ, характер которой соответствовал проводимости в вырожденном полупроводнике $p$-типа [Matare, 1971]. Этот эффект, однако, в других материалах не наблюдали.

Если, например, на границе раздела слоя $n$-типа имеются акцепторноподобные поверхностные состояния[1], компенсирующие области пространственного заряда распространяются в соседние зерна и формируется потенциальный барьер высотой $\varphi_{gb}$ (рис. 6.2). Эта ситуация напоминает

[1] В CdS подобные электронные ловушки образуются в результате адсорбции кислорода на границах зерен [Wu, Bube, 1974].

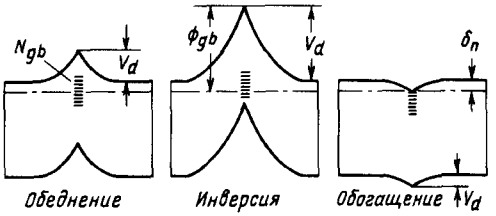



Рис. 6.2. Три различных типа потенциальных барьеров на границе зерна. Обратите внимание, что высота потенциального барьера обозначена символом $V_d$, а не $\Phi_b$, как общепринято в работах, посвященных исследованию потенциальных барьеров на границах зерен. Это сделано с целью устранения путаницы, поскольку барьер Шоттки также принято обозначать символом $\Phi_b$. Высота барьера относительно уровня Ферми обозначена $\Phi_b$

эффект фиксации уровня Ферми на поверхностях полупроводников. В принципе, в области полупроводника вблизи границы зерна могут образовываться слои обеднения, инверсии или обогащения в зависимости от природы поверхностных состояний и распределения поверхностных уровней по энергиям $dN_{gb}/dE$. В большинстве случаев обедненная область формируется на нелегированных границах зерен с собственной проводимостью. На легированных же с несобственной проводимостью, как правило, образуются обогащенные области.

Существование потенциальных барьеров на границах зерен – доказанный факт; подробнейшее исследование барьеров в бикристаллах было выполнено Матаре [Mataré, 1971]. Электрофизические свойства границ зерен в Si исследовали методами сканирования световым зондом и потенциального зондирования, при этом получили убедительные свидетельства образования изотипного гомоперехода и увеличения рекомбинации носителей заряда на межзеренных границах [Sosnowski, 1959; Leamy e. a., 1982].

Связь контактной разности потенциалов $V_d$ с зарядом на границе зерна и концентрацией основных носителей заряда в его объеме можно получить исходя из условия сохранения заряда

$$N^*_{gb} = 2N_D W_D, \tag{6.4}$$

где $N^*_{gb}$ – число заряженных поверхностных состояний на единице площади; $N_D$ – эффективная концентрация доноров в объеме зерна; $W_D$ – ширина обедненной области на каждой стороне от границы зерна.

Из решения уравнения Пуассона следует, что

$$V_d = qN_D W_D^2/(2\epsilon_s) = qN^*_{gb}/(8\epsilon_s N_D) = \Phi_{gb} - \delta_n/q, \tag{6.5}$$

где $\epsilon_s$ – диэлектрическая проницаемость полупроводника и $\delta_n = E_c - E_F$. Ширину области обеднения в бикристалле можно определить исходя из емкостных измерений, что обеспечивает и удобный способ нахождения $N^*_{gb}$ и $\Phi_{gb}$. Если внутренняя область зерна целиком обеднена свободными носителями заряда, то вместо $W_d$ в (6.5) нужно подставить половинный

размер зерна[1] $\gamma/2$, и тогда

$$V_d = q\gamma^2 N_D/(8\epsilon_s). \qquad (6.5а)$$

В этом случае отсутствует область квазинейтральности, определяющая положение уровней Ферми, которые еще дальше удаляются от зоны проводимости (для определенности – полупроводника $n$-типа), занимая положение, соответствующее характеру заполнения зарядом поверхностных уровней с концентрацией $N_{gb}$ (т.е. высота потенциального барьера[2] $\varphi_{gb}$ такова, что $N^*_{gb} = N_D\gamma$).

Значение $N_{gb}$ зависит от $\Phi_{gb}$ и $dN_{gb}/dE$ – распределения поверхностных состояний на границе зерна от энергии. Предложено большое количество различных аппроксимаций этого распределения, среди них – линейная аппроксимация, экспоненциально возрастающие и убывающие функции, дискретные распределения. На рис. 6.3 приведено соотношение между $N_D$ и $V_d$ в случае материала Si с большим размером зерна ($W_D \ll \gamma$). Ход теоретических кривых слабо зависит от вида функции $dN_{gb}/dE$ [Seager, Castner, 1978]. При дальнейших исследованиях был экспериментально установлен вид энергетического распределения поверхностных состояний на границе зерна Si [Seager, Pike, 1979] (рис. 6.4).

Рассматривали более сложный случай, включающий возможность полного обеднения всего зерна. Расчетные соотношения между $V_d$ и $N_D$ в темновых условиях показаны на графике рис. 6.5,*а*. Максимальной высоте потенциального барьера соответствует полное обеднение зерен (предполагается, что все они имеют одинаковый размер) [Baccarani e. a., 1978]. Экспериментальным результатам наилучшим образом отвечала модель, в которой распределение поверхностных состояний по энергиям имело вид дельта-функции с максимальной концентрацией ловушек $4\cdot10^{12}$ см$^{-2}$ в середине запрещенной зоны. Моменту полного обеднения зерна соответствует также почти скачкообразный рост отношения концентрации свободных носителей к концентрации легирующей примеси. Для малых значений $N_D$ это отношение может стать на несколько порядков меньше единицы, для больших $N_D$ оно стремится к единице.

Различие между измеряемыми концентрациями свободных носителей и введенной легирующей примесью первоначально объяснялось сегрегацией примеси на межзеренных границах, где она пассивирует разорванные межатомные связи. Справедливость этой модели подверглась сомнению после анализа результатов измерений энергии активации проводимости [Rai-Choudhury, Hower, 1973].

В общем случае высота потенциального барьера $V_d$ зависит от $dN_{gb}/dE$, температуры, концентрации донорной или акцепторной примеси внутри

---

[1] С точностью до близкой к единице для коэффициента, зависящего от геометрической формы зерна.

[2] Следует отметить, что о характере потенциального барьера судят по значениям $\varphi_{gb}$ и (или) $V_d$. Тогда как $V_d$ непосредственно зависит от объемной концентрации свободных носителей заряда $n \simeq N_D$, связь между $\varphi_{gb}$ и $N_D$ более сложна, а в ряде случаев при варьировании $N_D$ изменения $\varphi_{gb}$ практически не происходит.

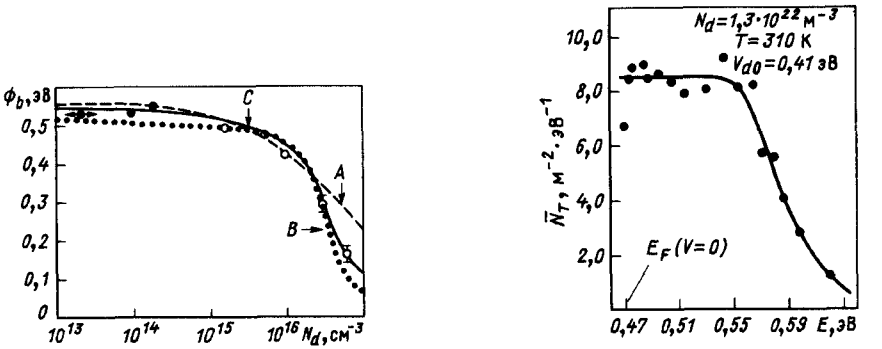



Рис. 6.3. Зависимость максимальных экспериментальных значений высот потенциальных барьеров $V_d$ на границе зерна (экстраполированных к температуре $T = 0$ К) от концентрации легирующей примеси. Легирование кремния $n$-типа с большим размером зерна ($\gamma \simeq 25$ мкм) осуществляли фосфором методом нейтронно-трансмутационной ядерной реакции:

○ – результаты, полученные путем микрозондовых измерений профиля потенциала; ● – данные, полученные из четырехзоидовых измерений удельного объемного сопротивления при $T \simeq 270$ К в темноте. При уровне легирования $1{,}67 \times 10^{15}$ см$^{-3}$ оба метода дают идентичные результаты, при меньших концентрациях примеси зондирование потенциала затруднено из-за высокого сопротивления образца; поэтому приведены только результаты четырехзондовых измерений. Три кривые отвечают различным модельным представлениям: $A$ – равномерная плотность поверхностных состояний; $B$ – одиночный уровень захвата; $C$ – экспоненциальное распределение плотности состояний по энергиям

Рис. 6.4. Распределение поверхностных состояний на границе зерна по энергиям в бикристалле $n$-Si: P (легирование методом ядерной трансмутации). Плотность состояний найдена исходя из измерений вольт-амперных характеристик на постоянном сигнале; энергия отсчитывается от потолка валентной зоны. Информация о значении $dN_{gb}/dE$ имеется только для энергий, превышающих равновесный уровень Ферми (при 0,47 эВ) [Seager, Pike, Appl. Phys. Lett. 35, 1979; Appl. Phys. Lett. 37, 1980]

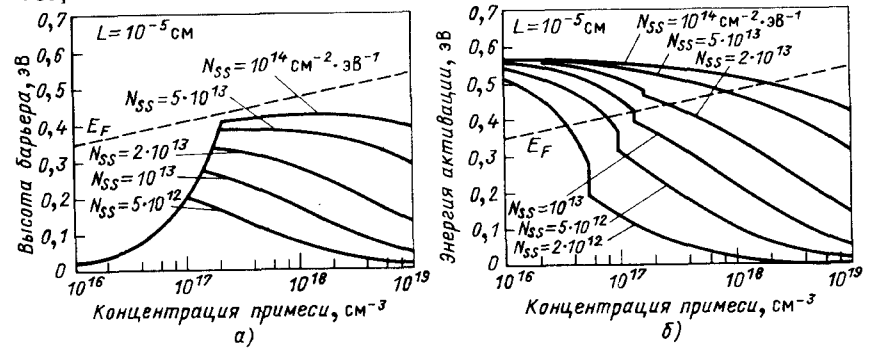



Рис. 6.5. Расчетные зависимости высоты барьера $V_d$ ($а$) и энергии активации проводимости $\Delta E_\sigma$ ($б$) от концентрации донорной примеси, полученные на основе одномерной модели поликристаллического слоя Si с малым размером зерна ($\gamma \sim \sim 10^{-5}$ см). Изменяемым параметром является плотность поверхностных состояний $N_{ss}$, которая линейно зависит от энергии при ее значениях, превышающих уровень Ферми $E_i$ для материала с собственной проводимостью. Пунктирной линией показано положение уровня Ферми $E_F$ по отношению к $E_i$ [Baccarani, Ricco, Spadini, J. Appl. Phys. 49, 1978]

Таблица 6.1. *Параметры потенциальных барьеров на межзеренных границах некоторых полупроводниковых материалов*

| Материал | Тип межзеренной границы | $N_{gb}$, эВ$^{-1}$·см$^{-2}$ | $n_n$; $p_p$, см$^{-3}$ | $\Delta E_\sigma$, эВ*1 | $V_d$, В | Примечания и ссылки*2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Любой | Малоугловая | $10^{11}$ | – | – | – | – |
| | Среднеугловая | $10^{11}$–$10^{13}$ | – | – | – | – |
| | Высокоугловая | $>10^{13}$ | – | – | – | – |
| $n$-Ge | ” | $\sim 10^{12}$ | – | 0,52 | 0,29 | 273 K*3 |
| $n$-Ge | – | – | – | – | 0,31 | *4 |
| $n$-Ge | – | $10^{13}$ | – | 0,71 | – | *5 |
| $p$-Ge | – | – | – | $\sim 0$ | $\sim 0$ | $p^+$-тип проводимости*5 |
| $n$-Si | Высокоугловая | $7\cdot 10^{12}$ | $10^{16}$ | 0,62 | 0,41 | 310 K*6 |
| $n$-Si | Поликристалл | – | $2{,}3\cdot 10^{19}$ | 0,56 | 0,44 | Зерна полностью обеднены*7 |
| $n$-Si | ” | – | – | – | 0,22 | Большие размеры зерен*8 |
| $p$-Si | ” | – | $10^{16}$ | 0,52 | – | *9 |
| | | – | $5\cdot 10^{17}$ | 0,42 | – | *9, *10 |
| | | $3{,}4\cdot 10^{12}$ | $10^{19}$ | 0,025 | – | *9 |
| $n$-CdS | ” | – | – | 0,3 | 0,11–0,22 | *11 |
| $n$-CdS | ” | – | – | – | 0,07–0,13 | *12 |
| $n$-$CuInTe_2$ | ” | – | $4\cdot 10^{17}$ | 0,16 | 0,055 | *13 |
| $p$-$CuInTe_2$ | ” | – | $5\cdot 10^{16}$ | 0,12 | 0,031 | *13 |
| $p$-CdTe | ” | – | $5\cdot 10^{15}$ | – | 0,6 | Размер зерна 5 мкм*14 |
| $n$-InP | ” | – | $4\cdot 10^{15}$ | – | 0,08 | Эпитаксиальная пленка*15 |
| $n$-InSb | ” | – | $10^{17}$ | 0,11 | 0,04 | *16 |
| $n$-GaAs | ” | – | $10^{17}$ | 0,4 | 0,4 | *17 |
| $p$-GaAs | ” | – | $10^{17}$ | 0,4 | 0,4 | *18 |

*1 $\Delta E_\sigma = qU_d + \delta_n + kT - qT(d\Phi_{gb}/dT)$, как в (6.15).

*2 За исключением указанных случаев, все измерения проведены в темноте при $T = 100$ K.

*3 Taylor W. E., Odell N. H., Fan H. Y.// Phys. Rev., 1952, vol. 88.

*4 Hamakawa Y., Yamaguchi J.// J. Appl. Phys., 1962, vol. 1.

*5 Mueller R. K.// J. Appl. Phys. 1962, vol. 32.

*6 Seager C. H., Pike G. E.// Appl. Phys. Lett., 1979, vol. 35, Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37.

*7 Tarng M. L.// J. Appl. Phys., 1978, vol. 49.

*8 Maruska H. P., Ghosh A. K., Rose A. e. a.// Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 36.

*9 Seto J. Y.// J. Appl. Phys., 1975, vol. 46.

*10 Seto*9 and Baccarani e. a. (Baccarani G., Ricco B., Spadini G.// J. Appl. Phys., 1978, vol. 49).

*Продолжение табл. 6.1*

*[11] Wu C., Bube R. H.// J. Appl. Phys., 1974, vol. 45.
*[12] Kazmerski L. L., Berry W. B., Allen C. W.// J. Appl. Phys., 1972, vol. 43.
*[13] Kazmerski L. L., Juang Y. J.// J. Vac. Sci. Technol., 1977, vol. 14.
*[14] Mitchell K. W., Fahrenbruch A. L., Bube R. H.// J. Vac. Sci. Technol., 1975, vol. 12. Baccarani G., Ricco B., Spadini G.// J. Appl. Phys., 1978, vol. 49.
*[15] См. рис. 6.17.
*[16] Green J. E., Wickersham C. E.// J. Appl. Phys., 1976, vol. 47.
*[17] Yang J. J. J., Dapkus P. D., Dapkus R. D. e. a.// J. Appl. Phys., 1980, vol. 51.

зерен и интенсивности освещения. Вследствие этого при определении $V_d$ следует учитывать кинетику рекомбинации. Согласно одной из моделей [Card, Yang, 1977] захват носителей заряда при освещении увеличивает скорость поверхностной рекомбинации на межзеренной границе, что приводит, как правило, к значительному снижению высоты потенциального барьера. Например, в материале проводимости $n$-типа при заполнении ловушек на границе зерна они заряжаются отрицательно.

При освещении неосновные носители (дырки) притягиваются к границам электрическими полями, существующими в обедненной области, нейтрализуют ловушки и тем самым значительно понижают высоту потенциального барьера, при этом дополнительно повышается концентрация свободных электронов. Высота потенциального барьера при $N_{gb}^* = 10^{13}$ см$^{-2}$ и $N_D = 10^{16}$ см$^{-3}$ снижается примерно с 0,5 до 0,07 эВ соответственно в темноте и при интенсивности освещения, эквивалентной однократной солнечной облученности [Card, Yang, 1977]. Установлено, что потенциальные барьеры на границе зерен перестают влиять на проводимость поликристаллических образцов $n$-Si при освещении, эквивалентном однократной солнечной облученности.

Перечень значений потенциальных барьеров для наиболее распространенных полупроводниковых материалов приведен в табл. 6.1.

Потенциальные профили на границах раздела могут быть непосредственно определены с помощью механических потенциальных ультрамикрозондов, а косвенным образом – исходя из емкостных измерений или регистрации наведенных токов. Один из интересных бесконтактных методов определения потенциала – измерение абсолютного сдвига энергетического положения Оже-пика примеси (углерода) на поверхности [Cohen e. a., 1979]. Этим методом установлен потенциальный профиль на межзеренной границе в бикристалле GaAs.

### 6.2.3. Электропроводность поликристаллических материалов

Межкристаллитные потенциальные барьеры являются препятствием для прохождения носителей заряда в поликристаллических слоях и в ряде случаев значительно снижают подвижность носителей по сравнению с монокристаллическими материалами. В пленках, толщина которых сравнима с размером зерен, межзеренные потенциальные барьеры оказывают более существенное влияние на проводимость в плоскости, параллельной пленке, чем поперек нее. Если тонкая пленка, входящая в состав гетероперехода солнечного элемента, покрыта проводящим слоем и, следова-

тельно, электрический ток может проходить поперек нее вдоль столбчатых кристаллитов, поликристалличность в этом случае не играет существенной роли. Однако если линии собираемого тока проходят вдоль пленки, вклад межзеренных барьеров в последовательное сопротивление солнечного элемента становится весьма существенным.

Даже когда высота потенциального барьера на границе зерен практически равна нулю (как, например, на границе когерентных двойников), такая граница тем не менее может оказаться диффузно рассеивающей поверхностью. Для невырожденного полупроводника справедлива следующая упрощенная модель. Если длина свободного пробега носителей заряда между столкновениями с границами зерен равна $\gamma$, тогда время между ними составляет примерно $\tau = \gamma/v$, где $v = (2kT/m^*)^{1/2}$. Поскольку $\mu = q\tau/m^*$, то в итоге для подвижности носителей заряда получается выражение

$$\mu = q\gamma/(2kTm^*)^{1/2}. \tag{6.6}$$

Таким образом, подвижность должна зависеть от температуры по закону $\sim T^{-1/2}$. При $\gamma = 0{,}1$ мкм и $m^* = 0{,}1m$ из (6.6) следует, что $\mu = 5800$ см$^2$/(В·с). Таким образом, при средних размерах зерен их границы с нулевым потенциальным барьером практически не влияют на проводимость.

Однако в большинстве поликристаллических материалов потенциальные барьеры на межзеренных границах достаточно велики и оказывают существенное, а во многих случаях доминирующее влияние на перенос носителей заряда. В качестве иллюстрации будет рассмотрен перенос носителей заряда вдоль пленки с поперечными межзеренными границами. При этом предположим, что: 1) обедненная область не захватывает целиком зерна; 2) рассеянием в этой области можно пренебречь (приближение Бете в диодной теории Шоттки); 3) перенос заряда вдоль межзеренных границ можно не учитывать, и задача поэтому сводится к одномерному случаю[1]; 4) значение $V_d$ остается постоянным при подаче внешнего смещения. Падение напряжения $\Delta V'$ на каждом зерне определяется из соотношения

$$\Delta V' = \Delta V + J\rho_g(\gamma - 2W_d),$$

где $\rho_g = 1/(qn\mu_g)$ – удельное объемное сопротивление зерна (рис. 6.6). Падение напряжения на всей пленке (длина которой $y$)

$$V = \sum^{m} \Delta V' = \sum^{m} [\Delta V + J\rho_g(\gamma - 2W_d)] = m\Delta V + J\rho_g y[1 - 2W_d/\gamma],$$

где $m = y/\gamma$ – число зерен вдоль пленки. Если ввести понятие об эффективной подвижности носителей $\mu_{eff}$ в пленке, то выражение для падения напряжения на всей пленке можно переписать в виде

$$V = Jy/(qn\mu_{eff}) = y\Delta V/(\gamma) + Jy[1 - 2W_d/\gamma]/(qn\mu_g), \tag{6.7}$$

---

[1] В любом реальном поликристаллическом материале необходимо учитывать проводимость вдоль межзеренных границ, и проблема сводится уже к решению двумерной или трехмерной задачи [Blount e. a., 1970; Ghosh e. a., 1980a].

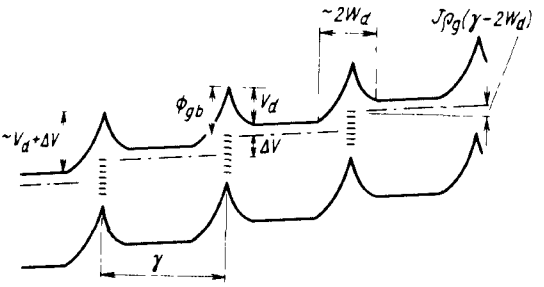



Рис. 6.6. Одномерная зонная энергетическая модель поликристаллического материала при подаче на него внешнего электрического смещения. Показан случай, когда большая часть падения напряжения $\Delta V$ на отдельной межкристаллитной границе приходится на обратносмещенную (левую) сторону каждого барьера

и, следовательно,

$$\mu_{eff} = 1/\{(qn\Delta V/(\gamma)) + [1 - (2W_d/\gamma)]/\mu_g\}. \qquad (6.8)$$

При анализе падения напряжения $\Delta V$ на межзеренной границе используют диаметрально противоположные модели. В первой из них плотность поверхностных состояний $N_{gb}^*$ не изменяется при приложении относительно небольших напряжений смещения, а во второй предполагаемое увеличение $N_{gb}^*$ с ростом внешнего напряжения, при котором высота потенциального барьера остается фиксированной вблизи значения, соответствует нулевому смещению, вплоть до невысоких значений напряжений. При малом падении напряжения ($\Delta V \lesssim kT/q$) на каждой отдельной межзеренной границе обе модели дают одинаковые результаты. Этому случаю отвечает режим работы высокоэффективного солнечного элемента с очень низким последовательным сопротивлением. Ввиду информативной ценности исследований проводимости через межзеренную границу при более высоких напряжениях далее будут кратко рассмотрены обе модели.

*Модель, предполагающая постоянство* $N_{gb}^*$. Если плотность заполненных зарядом поверхностных состояний $N_{gb}^*$ не зависит от приложенного напряжения, из условия сохранения заряда следует, что падение напряжения $V$ является суммой $V_1$ и $V_2$ по обе стороны потенциального межзеренного барьера, причем

$$V_2 = 4V_d\{1 - [1 - (V_1/V_d)]^{1/2}\} - V_1. \qquad (6.9)$$

При $V \geqslant 4V_d$ барьер полностью пропадает ($V_1 = V_d$, условие плоских зон); $\mu_{eff}$ определяется в этом случае подвижностью носителей заряда внутри зерна. При внешних напряжениях, соответствующих условию $V_1/V_d \leqslant 0{,}4$; $V_1 \simeq V_2 \simeq V/2$, и учитывая термоэмиссионный механизм прохождения носителей заряда через барьер, получим вольт-амперную характеристику межзеренной границы в виде [Taylor e. a., 1952; Tarng, 1978; Korsh, Muller, 1978]

$$J = A^*T^2 \exp(-q\Phi_{gb}/(kT))\,[2\sin h(qV/(2kT))]. \qquad (6.10)$$

При выводе этого выражения сделано предположение, что носители заряда проходят через границу без рассеяния и, в частности, не вступают в равновесное взаимодействие с поверхностными состояниями на меж-

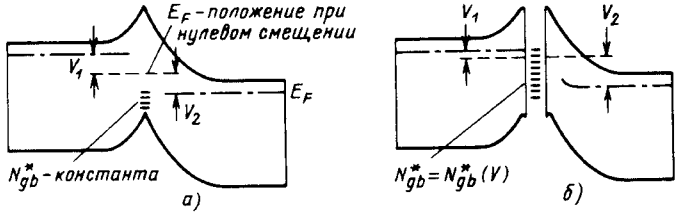



Рис. 6.7. Потенциальные барьеры на отдельной межкристаллитной границе в случае приложения внешнего смещения $V = V_1 + V_2$:

*а* – $N_{gb}^*$ - константа и отсутствует рассеяние заряда на межкристаллитной границе; *б* – $N_{gb}^* = N_{gb}^*(V)$ и носители заряда термализуются на межкристаллитных состояниях

зеренной границе[1]. В поликристаллическом материале с большим числом межкристаллитных границ падение напряжения на одной границе мало, $q\Delta V/(kT) \lesssim 1$; $\sin hx \simeq x$ и, следовательно,

$$J \simeq A^*T^2 \exp(-q\Phi_{gb}/(kT))[q\Delta V/(kT)]. \qquad (6.11)$$

*Модель, допускающая рост $N_{gb}^*$ при увеличении напряжения смещения.* Согласно этой модели [Mueller, 1961; Pike, Seager, 1979; Seager, Castner, 1978; Baccarani e. a., 1978] носители заряда проходят через первую часть барьера, термализуются на поверхностных состояниях на границе зерна[2], а затем по термоэмиссионному механизму преодолевают вторую часть обратносмещенного барьера (рис. 6.7,*б*). В этом случае значение $N_{gb}^*$, определяющее высоту барьера, возрастает при увеличении смещения, и большая часть напряжения падает на обратносмещенном барьере. Учитывая относительные падения напряжения на встречновключенных диодах Шоттки при прохождении через них одинакового тока, легко показать, что $V_1 \gtrsim (kT/q)\ln 2$ и $V_2 \simeq V$ при средних значениях смещений.

Точное соотношение между $V$, $V_1$ и $V_2$ можно получить, решив уравнение Пуассона с учетом вида функции заполнения зарядом поверхностных состояний $dN_{gb}^*/dE$, зависящей от $V_1$. При малых смещениях $\Delta V < kT/q$ ток снова определяется по (6.11). При средних смещениях высоту барьера определяет возросшее значение $N_{gb}^*$ и ток становится равным току насыщения обратносмещенного диода или сублинейно зависит от напряжения смещения. В ряде случаев барьеры выдерживают напряжения до 100 В. При достаточно высоких напряжениях потенциальный барьер исчезает и наблюдается экспоненциальная зависимость тока от напряжения. С помощью указанной модели по зависимости $J(V, T)$ удалось определить распределение состояний на границе зерен (рис. 6.4) для бикристалла $n$-Si.

---

[1] Вольт-амперная характеристика (6.10) соответствует бикристаллу. При числе $m$ потенциальных барьеров $J \simeq A^*T^2 \exp(-\Phi_{gb}/(kT))[2\sin h(qV/(2mkT))]$.

[2] Большинством авторов толщина высокоугловых границ принимается равной от 5 до 10 нм. Поэтому вероятность термализации проходящих через эту границу носителей заряда с состояниями на этой границе относительно высока.

Вновь возвращаясь к расчету подвижности носителей заряда при слабых полях в поликристаллических слоях с зернами, частично обедненными носителями, подставим (6.11) в (6.8) и, предполагая, что $W_d \ll \gamma$, получим

$$\mu_{eff} = \{1/\mu_g + [nk/(\gamma A^* T)] \exp(q\Phi_{gb}/(kT))\}^{-1}. \quad (6.12)$$

Если подвижность определяется главным образом барьерами на границе зерен, тогда

$$\mu_{eff} \simeq [\gamma A^* T/(nk)] \exp(-q\Phi_{gb}/(kT)). \quad (6.13)$$

Наконец, если подставить значение $A^*$ и учесть, что $N_c/n = \exp(\delta_n/(kT))$ и $\Phi_{gb} = V_d + \delta_n/q$, то выражение для $\mu_{eff}$ примет вид

$$\mu_{eff} = [(q\gamma/(kT))(kT/(2\pi m^*))^{1/2}] \exp(-qV_d/(kT)) =$$
$$= \mu_0 \exp(-qV_d/(kT)), \quad (6.14)$$

соответствующий выражению для подвижности в поликристаллических материалах в теории Петрица [Petritz, 1956, 1958].

При больших концентрациях носителей заряда высота и ширина барьеров снижаются и необходимо учитывать эффект туннелирования, в особенности при низких температурах. Относительный вклад механизмов термоэлектронной эмиссии и туннелирования в подвижность зарядов в поликристаллических слоях был рассмотрен в ряде работ [Martinez, Piqueras, 1980; Wu, Bube, 1974].

Исходя из измерений температурной зависимости проводимости поликристаллических слоев по наклону графика $\ln\sigma$ от $1/T$ можно определить значение энергии активации $\Delta E_\sigma$, связанной с высотой потенциального барьера между кристаллитами. Полагая, что $\sigma = qn\mu_{eff}$ и высота $\Phi_{gb}$ потенциального барьера фиксирована состояниями на границе зерна, (6.13) легко преобразуется к виду

$$-d(\ln\sigma)/d(1/T) = \Delta E_v/k = (q\Phi_{gb}/k) + T - qT(d\Phi_{gb}/dT),$$

и, следовательно, для частично обедненных зерен[1]

$$\Delta E_\sigma \simeq q\Phi_{gb} + kT - qT(d\Phi_{gb}/dT) =$$
$$= qV_d + \delta_n + kT + qT(d\Phi_{gb}/dT). \quad (6.15)$$

При отсутствии сведений о виде функции $d\Phi_{gb}/dT$ в ряде случаев предполагают ее равной нулю или аналогичной температурной зависимости ширины запрещенной зоны полупроводника [Mueller, 1961]. Различие между энергией активации и высотой барьера показано на рис. 6.5.

---

[1] В частном случае, когда все заполненные зарядами состояния $N^*_{gb}$ ниже уровня Ферми $E_F$ (в материале $n$-типа проводимости), $N^*_{gb}$ не зависит от смещения и температуры. Поэтому $V_d$ и высота барьера $\Phi_{gb}$ изменяются в зависимости от положения уровня Ферми, при этом $d\Phi_{gb}/dT = (1/q)\,d\delta_n/dT$. В этом случае согласно (6.15) $\Delta E_\sigma = qV_d + kT$.

Результаты экспериментальных измерений эффективных подвижностей в поликристаллических образцах соответствуют экспоненциальной зависимости (6.13) или (6.14), однако, как правило, значения $A^*$ в $10^2$–$10^3$ раз меньше, чем в случае переходов монокристаллический полупроводник–металл[1].

Значение холловских измерений в поликристаллических пленках можно показать, обратившись к основным соотношениям. При $W_d \ll \gamma$ (пренебрегая эффектами рассеяния носителей заряда на границах зерен) индуцированное холловское поле $\mathcal{E}_y$ направлено противоположно силе магнитной индукции $B_z$, действующей на движущиеся основные носители заряда,

$$q\mathcal{E}_y \simeq 10^{-8} q B_z v_x,$$

где напряженность поля $\mathcal{E}_y$ в В/см, $B_z$ в Тл и $v_x$ в см/с. Дрейфовая скорость носителей заряда $v_x = \mu \mathcal{E}_x = 1/(qn\mu)$. Поскольку $\mathcal{E}_x$ определяется главным образом потенциальными барьерами на границе зерен, не влияющими на подвижность $\mu_g$ внутри зерна, соотношение $v_x = \mu_g \mathcal{E}_x$ не является адекватным описанием происходящих процессов. Плотность тока $J$ одинакова во всем слое (проводимостью вдоль границ зерен пренебрегаем), поэтому соотношение $v_x = J_x/(nq)$ удобнее и из него следует, что

$$R_h = 10^{-8}\, \mathcal{E}_y/(B_z J_x) = 1/(qn), \tag{6.16}$$

где $n$ – концентрация носителей заряда внутри зерен. Тогда подвижность, найденная из соотношения $\rho = J_x\, \mathcal{E}_x = 1/(qn\mu)$, является эффективной подвижностью $\mu_{eff}$, соответствующей (6.14).

При холловских измерениях в поликристаллических образцах $n$-Si в условиях интенсивного солнечного освещения, устраняющего влияние межкристаллических барьеров на проводимость, установлено, что концентрация $n$ основных носителей заряда, вычисленная по (6.16), совпадает со значением, полученным при темновых холловских измерениях [Maruska e. a., 1980] *, что указывает на возможность использования этой процедуры нахождения эффективной подвижности, по крайней мере в указанных режимах. Когда толщина обедненной области сравнима с размером зерна, полезность холловских измерений сомнительна [Volger, 1950; Petritz, 1958; Blount e. a., 1970; Kamins, 1971].

Ряд авторов предлагали более полные модели переноса заряда в тонких поликристаллических слоях, однако в последние годы большинство из них относилось к исследованиям варисторов, электролюминесцентных устройств и фоторезисторов.

---

[1] В случае глубокого обеднения правильнее использовать теорию Шоттки, в соответствии с которой в предэкспоненциальном множителе в формуле (6.14) фигурирует дрейфовая подвижность $\mu_g\, \mathcal{E}\, max$ [т. е. вместо $(kT/(2\pi m^*))^{1/2}$ входит член $\mu_g\, \mathcal{E}\, max$, где $\mathcal{E}\, max$ – максимальное электрическое поле барьера и $\mu_g$ – подвижность внутри зерна] [Taylor, 1952; Stratton, 1956].

* Энергия активации проводимости в исследовавшихся слоях составляла 0,216 эВ, поэтому при температурах ниже 200 К темновая проводимость была на несколько порядков меньше, чем на свету (см. также [Ghosh e. a., 1980]).

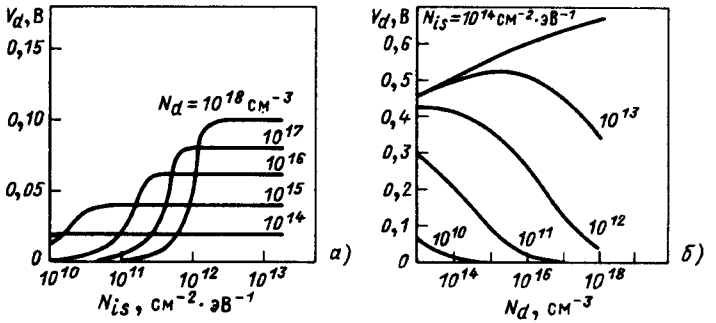



Рис. 6.8. Расчетные зависимости контактной разности потенциалов $V_d$ на межкристаллитных границах в $n$-Si от плотности состояний $N_{is}$ на границе и концентрации легирования $N_D$ (при 300 К):

*а* – при солнечном освещении (100 мВт/см$^2$); насыщение связано с условием $p(0) = n(0)$ на межзеренной границе ($x = 0$); *б* – темновые условия [Card Yang// IEEE Trans. on Electron Devices, 1977, vol. 24]

Была развита модель темновой проводимости, рассматривающая движение носителей заряда с тепловыми скоростями и учитывающая различные распределения ловушек (рис. 6.3) [Seager, Castner, 1978; Pike, Seager, 1979]. Было установлено соответствие между расчетом и измерениями в бикристаллах Si и крупнозернистых поликристаллических пластинах. Рассмотрен случай, при котором область обеднения целиком заполняет зерно [Baccarani e. a., 1978; Seto, 1975]. В рамках этой модели предсказано скачкообразное изменение энергии активации проводимости от условия частичного обеднения к полному обеднению кристаллита (рис. 6.5,*б*).

При концентрациях легирования, соответствующих переходу от условия частичного обеднения к полному обеднению кристаллита свободными носителями заряда, наблюдался резкий минимум эффективной подвижности (см. рис. 6.14,*а*) [Seto, 1975; Cowher, Sedgwick, 1972], непосредственно связанный с максимальным значением высоты барьера $V_d$ (рис. 6.5,*а*). Модель Бакарани и Сето [Baccarani e. a., 1978; Seto, 1975] была успешно применена для объяснения экспериментальных результатов в случае поликристаллических слоев $p$-Si, выращенных методом химического осаждения из паровой фазы, исходя из наличия непрерывного распределения ловушек в запрещенной зоне. Все измерения проводились на свету.

При интерпретации измерений на свету в рамках рекомбинационной модели Шокли–Рида–Холла контактная разность потенциалов $V_d$ снижается до значений (рис. 6.8), при которых ее влияние на проводимость значительно ослабляется [Card, Yang, 1977]. Это и другие исследования поликристаллических образцов в условиях освещения будут рассмотрены далее, поскольку высота потенциальных барьеров существенным образом зависит от характера рекомбинационных процессов.

При особых обстоятельствах могут оказаться существенными другие источники эффектов рассеяния в поликристаллических тонких пленках. Среди них деформация [Dexter, Seitz, 1952] и (или) рассеяние на заряжен-

ных дефектах, например дислокациях; рассеяние, обусловленное механическими напряжениями, возникающими из-за различия коэффициентов теплового расширения пленки и подложки и дефектами упаковки [Kazmerski, 1972], которые можно рассматривать как потенциальные барьеры наподобие межкристаллитных барьеров.

В темновых условиях проводимость поликристаллических пленок ограничивается в большинстве случаев барьерами на межкристаллитных границах. Освещение снижает потенциалы границ и приводит к существенному увеличению проводимости образцов Si, иногда сводя на нет влияние барьеров между зернами. При освещении определяющим становится механизм рекомбинации, однако в общем случае учет влияния рекомбинации на перенос носителей заряда требует решения трехмерной задачи.

### 6.2.4. Электропроводность различных поликристаллических пленок

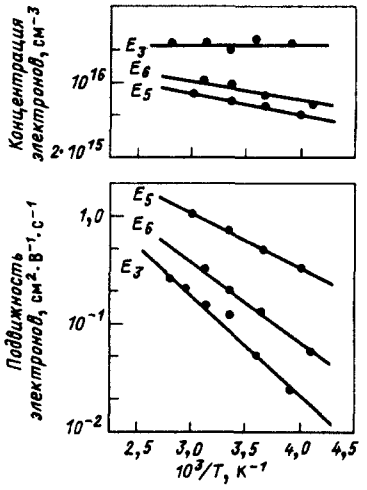
Прежде чем приступить к обсуждению рекомбинационных процессов в поликристаллических пленках, рассмотрим экспериментальные результаты исследований электропроводности различных поликристаллических пленок.

Пленки CdS вне зависимости от метода получения (термического испарения в вакууме, пиролиза и т.д.) всегда имеют $n$-тип проводимости. На рис. 6.9 показаны температурные зависимости концентрации и подвижности электронов в пленках CdS, полученных методом термического испарения в вакууме. Они построены исходя из измерений термо-ЭДС и проводимости пленок.

Зависнмость подвижности от температуры описывается (6.14); для трех исследовавшихся пленок энергии активации подвижности составляли 0,11; 0,15 и 0,19 эВ соответственно. Концентрация электронов в пленках $10^{16}$ см$^{-3}$ обусловлена избытком Cd. Рост $V_d$ при увеличении концентрации связан с почти полным обеднением зерен свободными электронами и соответствует оценочным значениям размера зерен и ширины области обеднения. В результате исследований, проведенных с 1964 по 1973 г., оказалось, что в пленках CdS, полученных различными способами, высоты межкристаллитных барьеров меняются от 0,07 до 0,5 эВ, причем в большинстве случаев этот диапазон оказывается еще уже, т.е. 0,1–0,2 эВ. Подвижности, как правило, меняются в интервале от 1 до $10^5$ см$^2$/(В·с).

Высоту барьеров в свежеприготовленных пленках можно изменять различными способами, например путем освещения или приложения электрического поля, приводящими к обратимым изменениям, а также отжигом в различных средах ($O_2$, $H_2$), вызывающим квазистабильность.

Влияние фотовозбуждения на концентрацию и подвижность электронов в пленках CdS, осажденных методом пиролиза, показано на рис. 6.10. Поскольку большинство пленок CdS, полученных таким образом, имеют высокие темновые концентрации электронов, фотовозбуждение увеличивает главным образом подвижность, в особенности при низких температурах, где доминирует туннельный механизм переноса заряда через барьер.



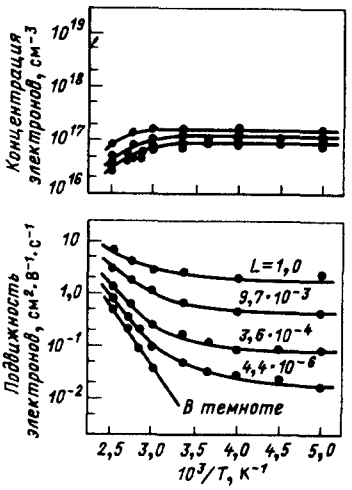



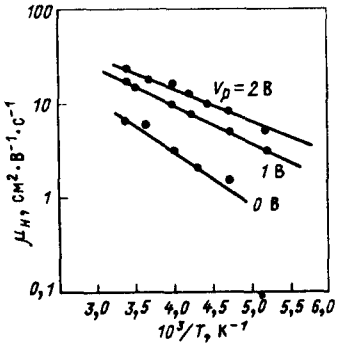

Рис. 6.9. Темновые зависимости концентрации и подвижности свободных электронов от температуры трех пленок CdS, осажденных методом термического испарения в вакууме на подложке из рутила при различных температурах $T_S$ в процессе осаждения:

$E_3$ – $T_S$ = 200°C; $E_6$ – $T_S$ = 220°C и $E_5$ – $T$ = 260°C. Размер зерна не менее 0,1 мкм [Wu Bube.// J. Appl. Phys., 1974, vol. 45]

Рис. 6.10. Температурные зависимости концентрации и подвижности электронов в пленке CdS, полученной методом пиролиза, при различных освещенностях $L$ ($L$ = 1 соответствует освещению вольфрамовой лампой при 50 мВт/см$^2$). Подвижность при низкой температуре соответствует туннельному механизму прохождения через потенциальный межкристаллитный барьер [Wu C., Bube R. H.// J. Appl. Phys, 1974, vol. 45]

Подвижность электронов в поликристаллических пленках CdS изменяется при положении электрического поля. Под воздействием напряжения значение $V_d$ на межкристаллитных границах существенно снижается за счет взаимодействия индуцированного заряда с зарядом на барьерах. На рис. 6.11 приведены температурные зависимости подвижностей электронов в пленках CdS, полученных методом термического испарения в вакууме, при различных значениях приложенного напряжения. С увеличением напряжения от 0 до 2 В $V_d$ уменьшается от 0,095 до 0,069 эВ. Это потенциально важный эффект, когда границы зерен проходят через обедненные слои в $p$–$n$-переходах солнечных элементов.

Термоотжиг вызывает долговременные изменения свойств пленок. Так кислород, адсорбированный на поверхности и границах зерен пленки CdS, при образовании химических связей удаляет электрон из зоны проводимости, тем самым приводя к появлению обедненных слоев на поверхности и границах зерен. Адсорбированный кислород легко удалить путем низкотемпературного отжига в вакууме. При удалении кислорода $V_d$ снижается от 0,22 до 0,15 эВ и слегка увеличивается средняя концентрация свободных электронов (рис. 6.12).



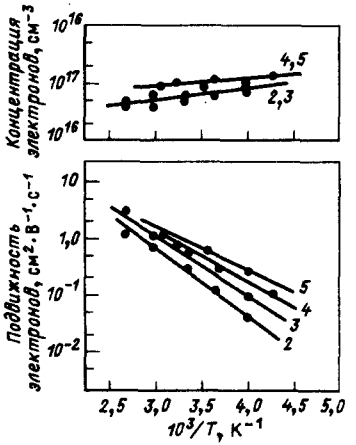




Рис. 6.11. Температурные зависимости холловской подвижности поликристаллической пленки CdS, полученной методом термического испарения в вакууме, при трех значениях приложенного к пленке напряжения $V_p$

Рис. 6.12. Темновые температурные зависимости концентрации и подвижности электронов в поликристаллических пленках CdS, полученных методом пиролиза, после отжига в вакууме при 120°С в течение 18 ч. Для инициирования адсорбции кислорода пленки предварительно отжигались на воздухе при 100°С в течение 18 ч [Wu C., Bube R. H.// J. Appl. Phys., 1974, vol. 45]

При высокотемпературном отжиге поликристаллических пленок CdS в различных средах резко изменяется удельное электрическое сопротивление (рис. 6.13). При больших удельных сопротивлениях пленок CdS, подвергшихся отжигу, наблюдают нестабильность при адсорбции кислорода; отожженные пленки с низким удельным сопротивлением (не более 1 Ом·см), наоборот, стабильны. Эффекты, наблюдаемые при высокотемпературном отжиге, можно объяснить, во-первых, уменьшением количества кислорода, адсорбированного на границах зерен; во-вторых, адсорбцией водорода на границах зерен, приводящей к аннигиляции поверхностных состояний на границах зерен (т. е. к пассивации разорванных связей); в-третьих, частичной рекристаллизацией зерен с увеличением их размера или отжигом дислокационных дефектов; в-четвертых, диффузией атомов S из объема кристаллита, приводящей к росту $N_D$ (междоузельные атомы Cd и S являются донорами).

Влияние границ зерен на подвижность электронов в пленке Si, полученной термическим испарением в вакууме, показано на рис. 6.14, где приведена также зависимость удельного сопротивления, измеренного в плоскости, параллельной поверхности пленки Si, от концентрации носителей заряда. Только при высоких концентрациях подвижность носителей в этих пленках приближается к значениям, характерным для массивных материалов. Холловская подвижность проходит через минимум ($\sim$ 1 см$^2 \cdot$В$^{-1} \cdot$с$^{-1}$) при уровне легирования, немного превышающем $10^{18}$ см$^{-3}$, при котором высота барьера $V_d$ максимальна. Интересные результаты по изменению удельного сопротивления поликристаллических

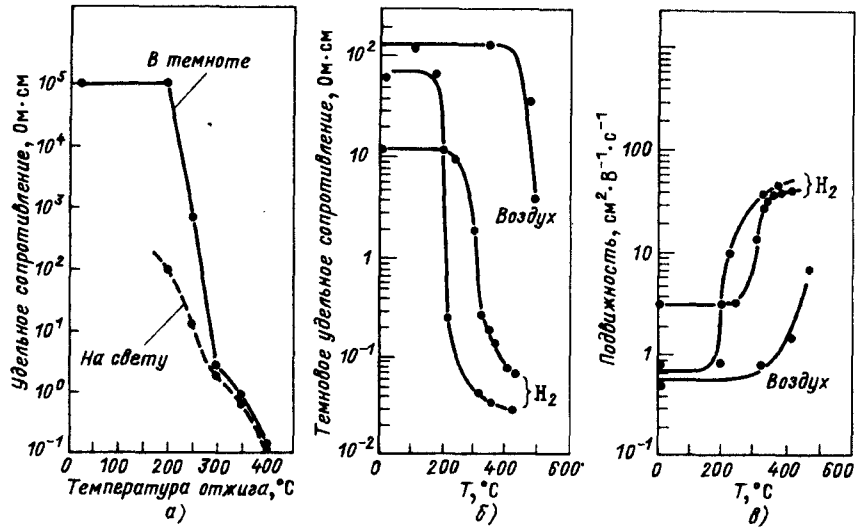



Рис. 6.13. Влияние отжига в различных средах на электрнческие свойства пленок CdS: завнсимости удельного сопротивления пленки CdS, осажденной методом термического испарения в вакууме прн температуре подложки 300°С, от температуры отжига в среде $H_2$ (*а*); удельного сопротивления (*б*) н подвнжности (прн комнатиой температуре) (*в*) пленок CdS от температуры отжига в среде $H_2$ и на воздухе

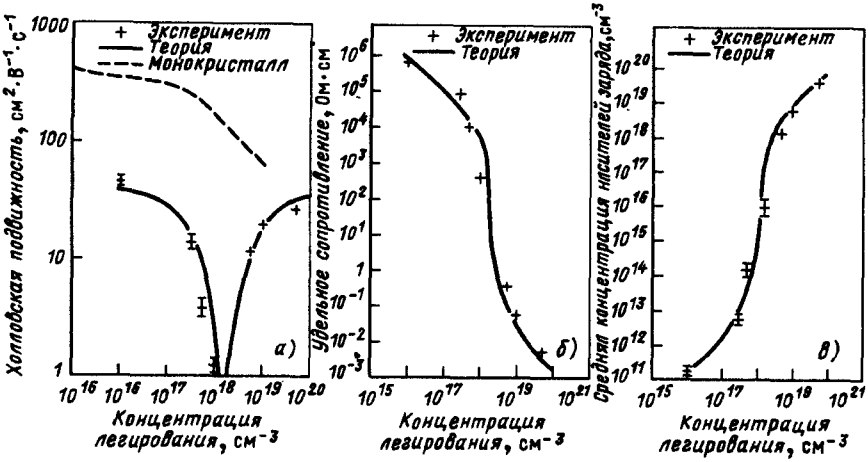



Рис. 6.14. Зависимости холловской подвижности (*а*), удельного сопротивления (*б*) и концентрации носителей заряда (*в*) от концентрации легирующей примеси в пленках Si, выращенных методом химического осаждения нз паровой фазы на подложках $SiO_2$ и легированных методом ионной имплантации с последующим отжигом при 1100°С. Толщина слоев 1 мкм, средний размер зерна по данным просвечивающей электронной микроскопии 320 им. Все нзмерения проводились прн комнатной температуре [Seto J. Y. W.// J. Appl. Phys., 1975, vol. 46]

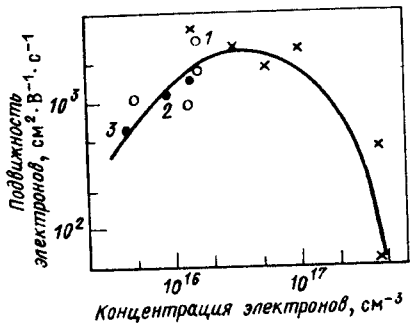



Рис. 6.15. Зависимость подвижности электроиов от их концентрации в нелегированных пленках $n$-InP, полученных путем химического осаждения из паров металлоорганических соединений на изолирующих подложках:

○ – (100) GaAs:Cr; ● – (111) GaAs:Cr; × – (100) InP:Fe; *1–3* – номера образцов, данные для которых приведены на рис. 6.16

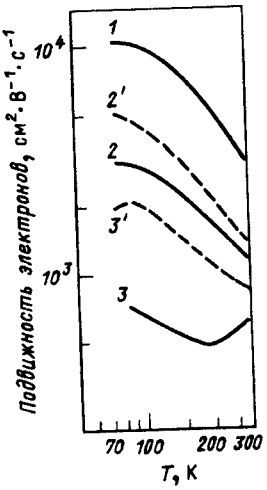



Рис. 6.16. Температурная зависимость подвижности электронов в трех нелегированных пленках $n$-InP:

*1–3* – номера образцов, результаты для которых приведены на рис. 6.15; *2'* и *3'* соответствуют подвижностям электронов при освещенни

пленок GaAs ($n$ – и $p$-типа), полученных методом химического газофазного осаждения из металлоорганических соединений, содержатся в [Yang e.a., 1980].

В большинстве рассмотренных до сих пор пленок размер зерен был мал и основное влияние на перенос носителей заряда оказывали границы, а не сам их объем. Аналогичные результаты, однако менее ярко выраженные, наблюдают даже в эпитаксиальных слоях, например в пленках $n$ – InP, осажденных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках GaAs и InP [Tsai, Bube, 1978]. Зависимость подвижности в этих пленках при комнатной температуре от концентрации свободных электронов показана на рис. 6.15. При значении концентрации около $3 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ и выше подвижность растет, а при больших концентрациях – спадает с ростом концентрации свободных электронов. При высоких концентрациях преобладает механизм рассеяния на заряженных примесях и температурная зависимость подвижности совпадает с аналогичной зависимостью для монокристаллов. Однако при низких значениях концентраций свободных электронов, по-видимому, включается барьерный механим, причем высоты потенциальных барьеров в обедненной области вблизи них обратно пропорциональны концентрации электронов.

На рис. 6.16 показаны температурные зависимости подвижностей трех пленочных образцов, данные о которых измерены в широком диапазоне температур. Для двух из них показаны соответствующие зависимости при освещении. Подвижность электронов в монокристалле

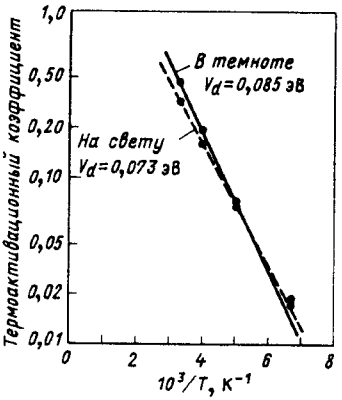



Рис. 6.17. Температурная зависимость активационного коэффициента $(\gamma q \mathcal{E}_{max}/(kT)) \times \exp(-qV_d/(kT))$ для образца $n$-InP *3* (см. рис. 6.16), построенная в соответствии с формулой (6.18), учитывающей доминирующее влияние границ зерен на прохождение тока. Для построения расчетных зависимостей брали значения отношений $\mu_{tun}/\mu_1$ при 150 К т. е. 0,075 в темноте и 0,223 на свету

InP при температурах ниже комнатной, определяется рассеянием на оптических фононах, поэтому она быстро возрастает при уменьшении температуры. Подвижность электронов в образце *1* близка к подвижности в монокристалле InP, однако в *2*, и в особенности в *3* (с наименьшей концентрацией электронов) перенос заряда определяется механизмами туннельного и термоактивационного прохождения носителей заряда через потенциальные барьеры на границах зерен. Эти результаты можно проанализировать с помощью модифицированного соотношения (6.12), учитывая помимо барьерной теории Шоттки механизм туннелирования, преобладающий при низких температурах, и считая, что большая часть объема зерна не обеднена носителями:

$$\mu_{eff} = 1/\left\{ \mu_g^{-1} + [(\mu_g \mathcal{E}_{max} \gamma q/(kT)) \times \right.$$
$$\left. \times \exp(-qV_d/(kT)) + \mu_{tun}]^{-1} \right\}, \qquad (6.17)$$

где $\mu_g$ — подвижность носителей заряда внутри зерна и $\mu_{tun}$ — подвижность, лимитированная процессами туннелирования через границы зерен. Соотношение (6.17) было использовано для расчета энергии активации подвижности для образца *3*, при этом предполагали, что отношение $\mu_{tun}/\mu_g$ не зависит от температуры, а $\mu_g$ равна подвижности образца *1* (т.е. $\mu_{g\,3} \simeq \mu_1$). В результате было получено соотношение

$$\mu_{eff,3} = \mu_1/\{1 + \{(\gamma q \mathcal{E}_{max}/(kT)) \times$$
$$\times \exp(-qV_d/(kT)) + [\mu_{tun}/\mu_1]_{150K}\}^{-1}\}, \qquad (6.18)$$

на основе которого построены активационные зависимости (рис. 6.17), откуда следовало, что высота барьера в темноте равна 0,085 эВ и слегка уменьшается при освещении. Теоретические и экспериментальные результаты почти совпали, причем оказалось, что освещение увеличивает вклад туннельного механизма. Тем не менее влияние потенциальных барьеров в этих пленках сказывается значительно меньше, чем в поликристаллических, что позволяет сделать вывод об относительно небольшой роли, которую играют потенциальные барьеры в эпитаксиальных слоях.

## 6.3. ВЛИЯНИЕ МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ГРАНИЦ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ

Из-за большой концентрации дефектов и сегрегированных примесей на границе зерен и наличия локальных электрических полей, собирающих неосновные носители, межзеренные границы являются областями повышенной рекомбинации. Снижение значений основных характеристик солнечного элемента $J_{sc}$, $V_{oc}$ и $ff$ за счет рекомбинации на этих границах сильно зависит от размера кристаллитов в поликристаллических слоях. Это особенно ярко проявляется при исследованиях методом тока, наведенного электронным пучком (рис. 6.18). На фотографии, полученной в режиме наведенного тока, электрически активные границы зерен выглядят темными.

Рассмотрим работу солнечного элемента с поликристаллическими слоями на простом примере $p$–$n$-перехода в поликристаллическом материале со столбчатыми кристаллами, ориентированными по нормали к плоскости перехода (рис. 6.19,*а* и 6.20). Предположим сначала, что напряжение смещения равно нулю. При освещении концентрация $n_p$ фотогенерированных носителей заряда максимальна вдоль оси столбчатых кристаллитов и спадает к их границам, характеризующимся высоким темпом рекомбинации. В направлении, перпендикулярном плоскости перехода, наблюдается обычное изменение концентрации фотогенерированных носителей заряда в соответствии с граничными условиями и пространст-



Рис. 6.18. Изображение участка солнечного элемента ITO – Si, полученное в растровом электронном микроскопе в режиме тока, наведенного электронным пучком. Поликристаллические слои Si изготовлены методом зонной очистки по способу Монсанто. Под оптическим микроскопом этот участок выглядит бесструктурным. При травлении выявляются ямки травления, которым на микрофотографии соответствуют темные точки на участке *B*. Появление черных точек обусловлено наличием электрически активных дислокаций в межкристаллитной области. Длинная сторона фотографии соответствует длине 1,1 мм на образце [фото с разрешения Inoue N., Wilmsen C. W., Jones K. A.// Solar Cells, 1981, vol. 3]

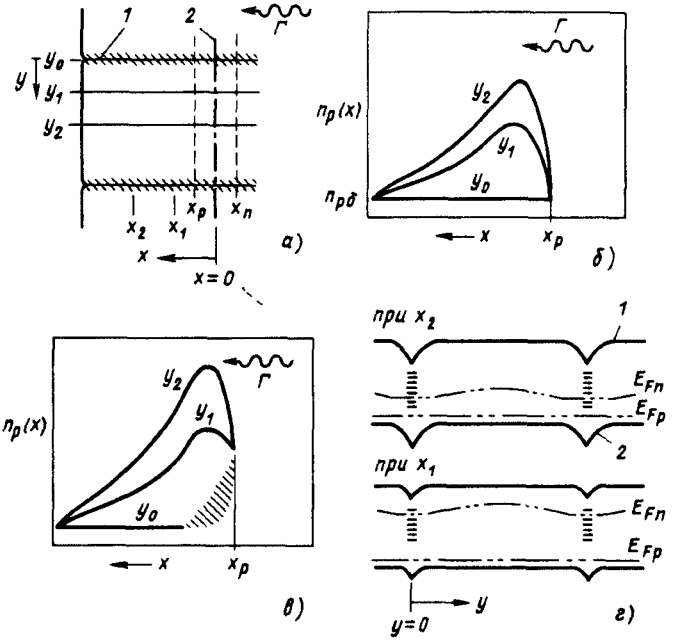



Рис. 6.19. Пересеченне границы зерна с $p-n$-переходом:

*а* – вид образца в поперечном разрезе; граница $p-n$-перехода находится при $x = 0$, края обедненного слоя – при $x_p$ и $x_n$: *1* – граница зерна; *2* – плоскость $p-n$-перехода; *б* – концентрация $n_p(x, y)$ неосиовных носителей при освещении и нулевом смещении. Показаны значения $n_p(x, y)$ для двух линий $y_1$ и $y_2$ внутри зерна и для его границы $y_0$ при $S_{gb} \to \infty$; *в* – концентрации $n_p(x, y)$ неосновных носителей заряда при освещении и инжекции при приложении прямого смещения. Заштрихованному участку соответствует область неопределеиных значений $n_p(x, y)$ вблизи $x_p$; *г* – сечения зонных диаграмм параллельны плоскости $p-n$-перехода при $x_1$ и $x_2$ в условии освещения при $S_{gb} < v_{th}/4$: *1* – зона проводимостн; *2* – валентная зона

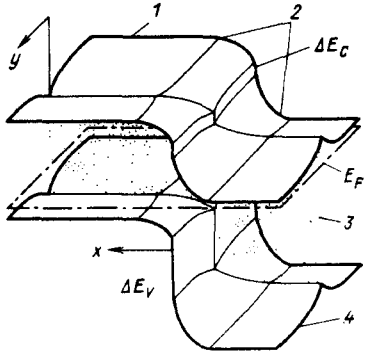



Рис. 6.20. Двумерная диаграмма гетеропереходного солнечного элемента, в котором межкристаллитная граница проходит через обедненные слои $p-n$-перехода. Область межкристаллитной границы имеет участки $n$- и $p$-типов проводимости:

*1* – зона проводимости; *2* – границы обедненного слоя; *3* – поверхностные состояния на монокристаллитной границе; *4* – валентная зона

венным распределением фотогенерации (рис. 6.19, *б*). Таким образом, для определения распределения концентрации неосновных носителей заряда внутри кристаллита требуется решение трехмерного дифференциального уравнения.

Обратимся теперь к граничным условиям. Поскольку высота потенциального барьера $\Phi_{gb}$, эффективная скорость поверхностной рекомбинации $S_{gb}$ и концентрация избыточных носителей $n_p(x, y)$ взаимозависимы, исчезновение фотогенерированных носителей уже нельзя описать простым введением одной постоянной – времени жизни неосновных носителей заряда. В рассматриваемом случае $x$ – расстояние от плоскости $p$–$n$-перехода, $y$ – от границы зерна. Вместо этого имеет место сложная зависимость

$$S_{gb} = S_{gb}\,[n_p(x, y), p_p(x, y), dN_{gb}/(dE, \tau_g, x)\,], \qquad (6.19)$$

где символы имеют общепринятые значения, а $\tau_g$ – время жизни неосновных носителей заряда в материале зерна.

Область проявления рекомбинационного влияния межзеренной границы приближенно равна большему из двух параметров: диффузионной длине $L_g$ неосновных носителей заряда или толщине $W_{dgb}$ обедненного слоя вблизи границы зерна. Таким образом, задача не только трехмерна, но и имеет нелинейные граничные условия, различные у границ [Lindholm, Fossum, 1981]. Если известны рекомбинационные параметры, ее в принципе можно решить с помощью ЭВМ. Трехмерный характер задачи, строго говоря, не позволяет приписать зерну какое-либо одно среднее теоретическое значение времени жизни неосновных носителей или одну диффузионную длину, поскольку крайне существенно, как и в каком месте зерна определяется это среднее значение.

Ситуация еще более усложняется при прямом смещении. С целью упрощения дальнейших рассуждений предположим, что значение $S_{gb}$ очень велико, а зависимость $n_p(x, 0)$ вдоль гарницы зерна сводится к виду $y = y_0$ (рис. 6.19, *а*) и стремится к $n_{p0}$, однако это противоречит обычному граничному условию обедненной области, а именно $n_p(x_p, y) = n_{p0} \exp(qV/(kT))$.

Носители, инжектированные при прямом смещении, туннелируют в межкристаллитные области через слои обеднения, образующиеся в местах пересечения границ зерен и $p$–$n$-переходов. Распределение концентрации носителей заряда в этих областях (заштрихованы на рис. 3.19, *в*) с трудом поддается расчету. Полное решение должно учитывать перенос заряда как внутри зерна, так и вдоль границы обедненной области за счет диффузии (а возможно, и за счет дрейфа в электрическом поле). Впервые эту проблему обсуждал еще Шокли [Shockley, 1949], однако полного решения задачи им не было дано.

В ряде случаев предполагалось упростить задачу и ввести средние значения времени жизни $\bar{\tau}$ и диффузионной длины $\bar{L}$, характеризующие поликристаллические агрегаты, однако этой концепцией можно пользоваться лишь крайне осмотрительно, так как вероятность рекомбинации фотогенерированных носителей выше в глубине поглощающего слоя и (или) вблизи межзеренных границ. Поскольку скорость поверхностей реком-

бинации на границе зерна зависит нелинейно от $n_p$, $\bar{L}$ зависит от уровня инжекции, определяемого прямым смещением и интенсивностью освещения в каждой точке поглощающего слоя. Таким образом, $\bar{L} = \bar{L}[\gamma, \alpha(\lambda), d\Gamma/(d\lambda, V, x)]$ и рекомбинация носителей заряда в элементарном объеме $dxdydz$ зависит от уровня возбуждения и положения этого объема в зерне.

### 6.3.1. Исследования рекомбинации на межкристаллитных границах в бикристалле и поликристалле с большим размером кристаллитов

При освещении фотогенерированные неосновные носители увлекаются к межкристаллитным границам электрическими полями в обедненных областях, окружающих эти границы. Поскольку в начальный момент времени избыточное число основных носителей в области максимума потенциального барьера на межкристаллитной границе мало, неосновные захватываются на пограничных состояниях, тем самым уменьшая полный заряд и снижая высоту потенциальных барьеров.

Стационарное состояние достигается тогда, когда концентрация основных носителей на участке максимума потенциального барьера становится настолько большой, что выполняется соотношение $n_p S_{gbn} \simeq p_p S_{gbp}$ (в случае полупроводникового материала $p$-типа проводимости, где $S_{gbn}$ и $S_{gbp}$ – скорости поверхностной рекомбинации электронов и дырок на межкристаллитной границе). Число заполненных зарядами пограничных состояний $N_{gb}^{*}$ и, следовательно, $\Phi_{gb}$ резко изменяется при солнечном освещении.

Безотносительно к солнечным элемеитам рекомбинационные процессы на межкристаллитных границах исследовали в течение продолжительного периода. Шокли провел расчет времени спада избыточной концентрации носителей заряда после выключения светового источника однородной генерации в случае нитевидного полупроводникового кристалла, имеющего скорость поверхностной рекомбинации $S_{gb}$, коэффициент диффузии $D$ и время жизни $\tau$ [Shockley, 1950].

Рассматривая фактически случай прямоугольного бруска с размерами сечения $y = \pm A$ и $z = +B$ и бесконечной длиной $x$. Решением двумерного кинетического уравнения является сумма собственных функций, каждый последующий член которой имеет меньшее значение характеристического времени жизни. После выключения источника, вызывающего фотогенерацию, слагаемые с большими номерами быстро уменьшаются и остается лишь член с наибольшим характеристическим временем, соответствующий собственным значениям $\eta_0$ и $\upsilon_0$, которые приближенно можно считать "временем жизни" фотогенерированных носителей в нитевидном кристалле[1]:

$$1/\tau_{fil} = D[(\eta_0^2/A^2) + (\xi_0^2/B^2)] + 1/\tau_g, \qquad (6.20)$$

---

[1] Для стационарного состояния в условиях однородного фотовозбуждения в общем случае нельзя отбрасывать члены суммы с большими порядковыми номерами, поскольку они соответствуют рекомбинации носителей, рожденных вблизи границы зерна.

где

$$\eta_0 \operatorname{tg} \eta_0 = S_{gb} A/D \quad \text{и} \quad \zeta_0 \operatorname{tg} \zeta_0 = S_{gb} B/D.$$

Если $S_{gb} \to \infty$, тогда

$$1/\tau_{fil} \simeq \pi^2 D/4 [A^{-2} + B^{-2}] + 1/\tau_g. \tag{6.21}$$

При малых $S_{gb} \operatorname{tg} \eta_0 \simeq \eta_0$ и

$$1/\tau_{fil} \simeq \pi^2 D/4 [A^{-2} + B^{-2}] + 1/\tau_g. \tag{6.22}$$

Из этих соотношений следует, что время жизни $\tau_{fil}$ определяется наименьшим размером нитевидного кристаллита. Поскольку эти формулы соответствуют не начальным участкам переходного процесса после выключения однородного светового возбуждения, значения $\tau_{fil}$, определенные таким способом, могут не совпадать со значениями $\bar{\tau}$ и $L$ для стационарного случая с неоднородным возбуждением.

Шокли выполнил аналогичные расчеты при анализе прохождения тока через смещенный $p$–$n$-переход в нитевидном кристалле (с инжекцией в направлении $x$ с одного конца кристаллита) и установил, что подстановка значения $\tau_{fil}$ из (6.22) в обычное диодное уравнение [например, (2.13)] дает разумные результаты при условии, что $S_{gb} A/D$ мало, т.е. $\operatorname{tg} \eta_0 \simeq \eta_0$ и $\eta_0^2 \simeq (S_{gb} A)/D$ [Shockley, 1949]. В поликристаллических солнечных элементах это условие, как правило, невыполнимо. При больших значениях $S_{gb} A/D$ решение представляет собой полную сумму членов ряда, поскольку они медленно спадают со временем. Слой обеднения, примыкающий к границе кристаллита, в обоих случаях не учитывают.

В других работах основное внимание уделялось экспериментальному определению свойств межкристаллитных границ в бикристаллах [Vogel e.a., 1954; Pearson, 1949; Morrison, 1956; Werthiem, Pearson, 1957]. В одной из моделей [Vogel e.a., 1954] близко расположенные дислокационные ядра на малоугловых межзеренных границах рассматривали как слой рекомбинации $S_{gb}$. В экспериментах с линеариэованными границами (т.е. с границами с настолько малыми углами, что расстояния между дислокациями составляют около микрометра) в $n$-Ge с помощью оптического зондирования (в условиях, близких к тепловым) было обнаружено, что $S_{gb} = 1200 \div 2600$ см/с.

Обзор ранних работ [Sosnowski, 1959], посвященных бикристаллам Si и Ge, показал, что высокоугловые межзеренные границы имеют значительно большие высоты барьеров $\Phi_{gb}$ и повышенную фотоэлектрическую активность и вместе с тем, как ни странно, меньшие скорости поверхностной рекомбинации. По сравнению с малоугловыми вдоль высокоугловых границ в Ge сильнее проводимость, и концентрация заряда на них такова, что пограничная область $p$-типа становится вырожденной. Для объяснения экспериментально наблюдавшихся значений $S_{gb}$ была предложена модель рекомбинации на линеариэованных и двойниковых границах в Ge [McKelvey, 1957, 1961], не учитывающая, однако никаких эффектов, связанных с электрическими полями вблизи потенциальных барьеров. Полный теоретический анализ всех типов межзеренных границ был проведен Матаре [Mataré, 1971] как со структурной, так и с электронной то-

чек зрения. Экспериментальные результаты, в особенности по электронным свойствам, относятся главным образом к Ge.

Рекомбинацию в $p$–$n$-переходах, изготовленных в бикристаллах Si, исследовали на шлифах методом тока, наведенного электронным пучком [Daud e.a., 1978]. Эффективная диффузионная длина $L_{eff}$ вблизи межкристаллитной границы составляла около 2 мкм и почти линейно возрастала при удалении от нее, пока не становилась постоянной и равной по значению для монокристалла $L_g \simeq 12$ мкм. Протяженность области по обе стороны от межкристаллитной границы, в которой $L_{eff} < L_g$, примерно $L_g$, т.е. значительно превосходит ширину обедненной области ($W_{dgb} \leqslant 1$ мкм).

Рекомбинацию на границах зерен в крупнозеренных поликристаллических материалах изучали методами оптического и электронно-лучевого сканирования [Inoue e.a., 1981; Hanoka, 1980H; Itoh e.a., 1978]. Например, в Si была установлена связь между кристаллографической ориентацией границ зерен и их рекомбинационными свойствами.

До сих пор обсуждали исследования, проводимые в темновых условиях (или в условиях локального светового зондирования), когда рекомбинационные свойства, как правило, можно описать с помощью постоянного параметра $S_{gb}$, на зависящего от концентрации носителей заряда. Влияние освещения на потенциальный барьер и рекомбинации на межкристаллитной границе учитывали в рамках модели Шокли–Рида–Холла [Card, Yang, 1977]. При освещении материала $n$-типа фотогенерированные дырки нейтрализуют отрицательно заряженные состояния на межзеренной границе и снижают высоту потенциального барьера до тех пор, пока не уравновесятся рекомбинационные токи электронов и дырок. В приближении постоянства $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ во всем обедненном слое и равенства рекомбинационных сечений захвата электронов и дырок $\sigma_n = \sigma_p = \sigma$ – равновесие наступает, когда неравновесные концентрации $n_p(x, 0)$ и $p_p(x, 0)$ на межкристаллитной границе становятся равны друг другу.

При этом темп рекомбинации максимален. Основной вклад в рекомбинационный ток дают состояния, находящиеся между уровнями $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$, поэтому для темпа рекомбинации справедливо соотношение

$$U_{gb} \simeq q\,(dN_{gb}/dE)\,(E_{Fn} - E_{Fp})\,\sigma v_{th}\; p_p(x, 0)/2, \qquad (6.23)$$

где $v_{th}$ – тепловая скорость; $dN_{gb}/dE$ – плотность распределения поверхностных состояний на межзеренной границе, $см^{-2} \cdot эВ^{-1}$. На основе этого получена связь между $V_{dgb}$, $N_D$ и $dN_{gb}/dE$ в условиях освещения AM1 (рис. 6.8)* [см. также Hwang e.a., 1981].

Концентрация дырок на межкристаллитной границе увеличивается в присутствии остаточного барьера, поэтому скорость поверхностной рекомбинации $S_{gb}(W_{dgb})$ на краю обедненного слоя вблизи границы зерна

$$S_{gb}(W_{dgb}) \simeq (\sigma v_{th}/4)\,(dN_{gb}/dE)\,(E_{Fn} - E_{Fp}) \exp(qV_{dgb}/(kT)). \qquad (6.24)$$

---

* На рис. 6.8 $N_{is}$ эквивалентно используемому здесь обозначению $dN_{gb}/dE$; $N_{is}$ – константа.

В результате темп рекомбинации на межзеренной границе

$$U_{gb} \simeq 2q\,[p_n(x, W_{dgb}) - p_{n0}]\; S_{gb}(W_{dgb}) \qquad (6.25)$$

нелинейно зависит от $p_n(x, W_{dgb})$. Член $(dN_{gb}/dE)\,(E_{Fn} - E_{Fp})$ в рассматриваемом случае почти не влияет на линейность. Однако экспоненциальная зависимость высоты барьера от интенсивности облучения может обусловить более высокую степень нелинейности, поскольку $V_{dgb}$ также зависит от $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$. Таким образом, в области солнечного элемента с более высоким уровнем возбуждения [большая концентрация $p_n(x, W_{dgb})$ и малое значение $V_{dgb}$] темп рекомбинации меньше, чем на участках, где этот уровень ниже [малая концентрация $p_n(x, W_{dgb})$, большое значение $W_{dqb}]^{-1}$. Поскольку $W_{dgb}$ зависит от уровня легирования $N_D$ (рис. 6.3 и 6.8,*а*), существует связь между $S_{gb}$ и $N_D$ при больших значениях $dN_{gb}/dE$.

Кардом и Янгом [Card, Yang, 1977], был проведен расчет среднего времени жизни $\bar{\tau}$ неосновных носителей заряда для столбчатых кристаллитов с квадратным поперечным сечением $(\gamma \times \gamma)$ в предположении однородной генерации вдоль сечения и длины кристаллитов. Предполагали также, что рекомбинационные центры однородно распределены по всему объему поликристаллического материала, причем их эффективность увеличивается пропорционально напряженности электрического поля обедненного слоя вблизи межкристаллитной границы. В этом случае для $\bar{\tau}$ получается выражение

$$\bar{\tau} = 1/(N_{gb}\,\sigma v_{th}) = [\gamma \exp(-qV_{dgb}/(kT))]\,/\,[\sigma v_{th} \times$$
$$\times\,(dN_{gb}/dE)\,(E_{Fn} - E_{Fp})]\,. \qquad (6.26)$$

Для материала *n*-типа проводимости связь между $\bar{\tau}$, $\gamma$, $dN_{qb}/dE$ и $N_D$ показана на рис. 6.21.

Глубокий теоретический анализ солнечных элементов с поликристаллическими слоями дан в работе Фоссума и Линдхольма [Fossum, Lindholm, 1980a]. В работе отмечен ряд важных обстоятельств, касающихся зависимости $S_{gb}$ от освещения. Для малых занчений $S_{gb}$, когда $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ постоянны во всей обедненной области, окружающей границу зерен, для темпа рекомбинации получено выражение

$$U_{gb} \simeq (S_p S_n)^{1/2}\,(n_i/2)\,\exp[(E_{Fn} - E_{Fp})/(2kT)]\,, \qquad (6.27)$$

где $S_p = \sigma_p v_{th}$; $S_n = \sigma_n v_{th} N_{gb}$ и $\sigma_n$, $\sigma_p$ – рекомбинационные сечения захвата электронов и дырок пустыми рекомбинационными центрами.

Этот результат справедлив лишь при условии достаточно высокого уровня возбуждения, при котором $(E_{Fn} - E_{Fp}) > 4\,kT$ и тем самым обоснованы некоторые допущения в модели Шокли–Рида–Холла. Результат аналогичен (6.23), в нем лишь фигурируют $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$, а не $V_{dgb}$.

---

[1] Например, взяв параметры из [Card, Yang, 1977], в случае $p_n(x, W_{dgb}) \simeq$ $\simeq 1{,}6\cdot10^{10}$ см$^{-3}$ получаем, что скорость поверхностной рекомбинации $S_{gb}(W_{dgb}) \simeq$ $\simeq 5\cdot10^{6}$ см·с$^{-1}$, а при $p_n(x, W_{dgb}) \simeq 1{,}6\cdot10^{12}$ см$^{-3}$ – $S_{gb}(W_{dgb}) \simeq 0{,}7\cdot10^{6}$ см·с$^{-1}$.

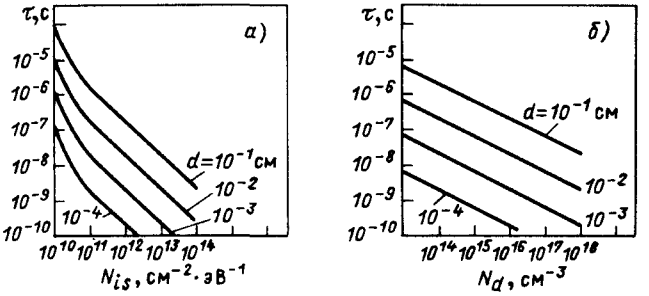



Рис. 6.21. Расчетные зависимости среднего времени жизни $\bar{\tau}$ неосновных носителей заряда в поликристалле Si от размера $d$ кристаллитов и плотности пограничных состояний $N_{is}(\equiv dN_{gb}/dE)$ при $N_D = 10^{16}$ см$^{-3}$ (*а*). Резкий начальный спад $\bar{\tau}$ связан с увеличением $V_d$ (на свету) при росте $N_{is}$ (*а*) и среднего времени жизни $\bar{\tau}$ неосновных носителей заряда от $N_D$ и размера кристаллитов при $N_{is} = 10^{12}$ см$^{-2}\cdot$эВ$^{-1}$ (*б*) [Card H. C., Yang E. S.// IEEE Trans on Electron. Devices, 1977, vol. 24]

При высокой интенсивности освещения результаты совпадают, так как $n_i \exp[(E_{Fn} - E_{Fp})/(2kT)] \simeq p_p(x, 0) \simeq n_p(x, 0)$. Из (6.27) следует, что темп рекомбинации при сильном освещении слабо или вовсе не зависит от высоты потенциального барьера $\Phi_{qb}$.

При низком уровне инжекции в поглощающем слое $p$-типа $p_p(x, y) \simeq$ $\simeq N_A$ внутри зерна, поэтому $E_{Fp} \simeq E_F$, и выражение для эффективной скорости поверхностной рекомбинации на границе зерна можно переписать в виде

$$S_{gb}^{eff} = 1/4 (S_n S_p)^{1/2} [N_A/(n_p(x, W_{dgb}))]^{1/2}, \qquad (6.28)$$

где $n_p(x, W_{dgb})$ – концентрация носителей на границе обедненного слоя при освещении. В этом случае, как и в модели Карда и Янга, значение $S_{gb}^{eff}$ уменьшается с ростом уровня возбуждения и увеличивается с ростом уровня легирования.

При решении уравнения переноса заряда (6.28) представляет собой нелинейное граничное условие, зависящее от уровня инжекции. Однако при ее высоких уровнях $S_{gb}^{eff} \to (S_n S_p)^{1/2}/4$.

Кроме того, когда произведение $(S_n S_p)^{1/2}$ настолько велико, что в обедненной области $E_{Fn} - E_{Fp} \simeq 0$, высота потенциального барьера фиксируется при темновом значении, а $S_{gb}^{eff} \to v_{th}/4$. В обоих случаях граничное условие становится линейным. Выражения (6.24) и (6.28) в значительной степени уменьшают неопределенность в описании переноса заряда на пересечении межкристаллитной границы и границы обедненной области (рис. 6.19,*в*), пренебрегая проводимостью вдоль межкристаллитной границы.

Теория рекомбинации на одиночной межкристаллитной границе в бикристалле $n$-Si в широком диапазоне интенсивностей освещения предложена Сигером [Seager, 1981]. Основываясь на принципе детального равновесия [Hall, 1952; Shockley, Read, 1952] при рассмотрении поверхностной рекомбинации, Сигер объединил полученные результаты с выводa-

ми предложенной им ранее модели проводимости и емкости межзеренных границ в Si [Pike, Seager, 1979].

При этом предполагали [Seager, 1981], что: концентрации носителей заряда и токи лимитируются механизмами термоэлектронной эмиссии через межкристаллитные барьеры; в рекомбинационных процессах участвуют те же состояния, которые ответственны за захват заряда, контролирующий $V_{dgb}$; все состояния на межкристаллитной границе имеют одиночный энергетический уровень; соблюдено условие однородного возбуждения и низкого уровня инжекции ($\Delta n \ll n$); захват и эмиссия носителей заряда не зависят от интенсивности освещения.

Одно из основных отличий теории Сигера от ранее рассмотренных [Card, Yang, 1977; Fossum, Lindholm, 1980 a,b] – возможность изменения квазиуровней Ферми в объединенном слое межкристаллитной области. При не сильно ограничивающих предположениях с помощью этой теории удалось получить соотношение между высотой барьера $V_{gb}$ при освещении, интенсивностью освещения Г, концентрацией доноров $N_D$, сечением рекомбинации $\sigma$ для дырок и высотой барьера $V_{dgb}$ в темноте. На основании решения трансцендентного уравнения были сделаны следующие выводы:

1. Высокие потенциальные барьеры на межкристаллитных границах чувствительны даже к очень слабым интенсивностям освещения, в то время как барьеры с малым значением $V_{dgbd}$ практически не зависят от освещенности.

2. При больших $V_{dgb}$ (около 0,4 эВ) освещение приводит к значительному изменению высоты барьера, в первом приближении не зависящему от рекомбинационного сечения захвата $\sigma_p$ дырок при $\sigma_p < 10^{-18}$ см$^2$.

3. При малых $V_{dgb}$ (не более 0,25 эВ) выражение для эффективной скорости поверхностной рекомбинации имеет вид

$$S_{gb}^{eff} \simeq q^{-1} v_{th}\ \sigma_p (2 V_{dgb}\, \epsilon_s N_D)^{1/2} \exp(q V_{dgb}/(kT)), \qquad (9.30a)$$

из которого следует, что $S_{gb}^{eff}$ быстро уменьшается при уменьшении $V_{dgb}$. Например, при $N_D = 10^{16}$ см$^{-3}$, $\sigma_p = 2{,}5 \cdot 10^{-16}$ см$^2$ и Г = 0,3 солнца $S_{gb}^{eff} = 1{,}5 \cdot 10^6$ см·с$^{-1}$ в случае $V_{dgb} = 0{,}25$ эВ.

4. Значение $S_{gb}^{eff}$ не зависит от интенсивности освещения при малых $V_{dgb}$ (не более 0,25 эВ), однако при $V_{dgb} \geqslant 0{,}25$ эВ $S_{gb}^{eff}$ уменьшается, если освещенность выше уровня примерно 0,3 солнца.

5. При малых $V_{dgb}$ и высоких уровнях освещения (более 3 солнц). квазиуровень Ферми дырок становится практически одинаковым во всем обедненном слое, как и предполагалось в ранее рассмотренных работах [Card, Yang, 1977; Fossum, Lindholm, 1980 a, b].

Расчеты Сигера хорошо согласуются с измерениями на образцах $n$-Si, легированных нейтронно-трансмутационным методом, во всем исследовавшемся диапазоне интенсивностей света (от темновых до световых измерений при интенсивностях до 0,3 солнца).

### 6.3.2. Теоретические исследования поликристаллических солнечных элементов

Ввиду сложности решения трехмерного уравнения переноса заряда в поликристаллическом материале для оценки связи КПД солнечного элемента с размером зерна и другими параметрами материала в расчетных моделях осуществляют различные упрощения. На рис. 6.22 оценки по различным упрощенным моделям сравнены с экспериментальными результатами. В большинстве случаев объем зерна не обеднен свободными носителями заряда ($2W_{dgb} \ll \gamma$).

В одной из моделей [Soclof, Iles, 1975] предполагают, что $S_{gb} \to \infty$ и все фотогенерированные носители, попавшие в обедненную область (шириной $W_{dgb}$), не дают существенного вклада в ток во внешней цепи. Поэтому эффективный размер зерна $\gamma_{eff} = \gamma - 2W_{dgb}$. Средняя диффузионная длина $\bar{L} = (D\tau_{fil})^{1/2}$ вычислена аналогично (6.21) и подставлена в соотношение [типа (1.19)] для оценки $J_{sc}$. Значения $V_{oc}$ и $ff$ брали из данных для монокристаллических солнечных элементов. Полученная таким образом зависимость $\eta_s$ от $\gamma$ показана на рис. 6.22.

При решении трехмерных уравнений переноса заряда в случае зерен цилиндрической формы использовали численные методы [Lanza, Hovel, 1977]. Значение $J_L$ солнечного элемента подсчитывали как сумму токов в квазинейтральной области зерна, где $S_{gb} \to \infty$, и в обедненной области $p$–$n$-перехода, где $S_{gb} = 0$. Элементы на основе Si и GaAs с барьерами Шоттки моделировали при спектральном составе освещения, соответствующем условиям AM1. Пример получаемого в результате расчета распределения концентрации избыточных носителей заряда приведен на рис. 6.23. Согласно модели прямое смещение на $p$–$n$-переходе не сказывается на значении $S_{gb}$, хотя $J_L$ может немного меняться при варьировании смещения. Для элементов с барьером Шоттки $V_{oc}$ и $ff$ рассчитывали в предположении, что на свойства этих барьеров не влияет наличие межкристаллитных границ. Один из результатов для кремниевого солнечного элемента приведен на рис. 6.23*.

В другой модели [Koliward, Daud, 1980; Koliward e.a., 1979] для суммирования вкладов в общий ток фотогенерированных носителей заряда во всей области зерна прямоугольного сечения использовали эмпирическое выражение для распределения внутри зерна [Daud e.a., 1978]. Интегрирование было проведено также с учетом спектрального состава освещения и с использованием выражений, подобных (1.19) и (1.26). С помощью этой умозрительной модели оценивали зависимость $J_{sc}$ от размера зерна. Последующие измерения $J_{sc}$ в поликристаллических кремниевых солнечных элементах, в которых размер зерна $\gamma > 100$ мкм, подтвердили правильность теоретических выводов. Попыток моделирования зависимости $V_{oc}$ и $ff$ от $L_{eff}$ не предпринимали, кроме изменений этих параметров, связанных с зависимостью $J_{sc}$ от $L_{eff}$. Из экспериментальных результатов следовало, что увеличение размера зерна от 100 до 1000 мкм приводит к заметному росту выходных характеристик солнечных эле-

* Аналогичный результат получен теми же авторами и в случае солнечных элементов с гомогенным $p$–$n$-переходом.

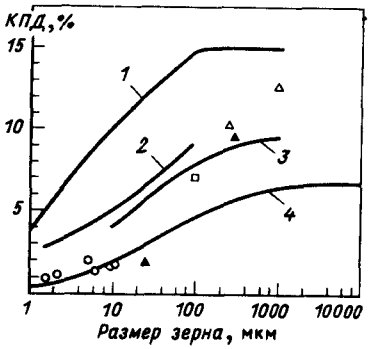



Рис. 6.22. Зависимость КПД солнечных элементов от размера зерна: Кривые – результат теоретических расчетов, *1* – Hilborn, Lin, 1976; *2* – Lanza, Hovel, 1977; *3* – Soclof, Iles, 1975; *4* – Card, Yang, 1977. Символами обозначены экспернментальные результаты:

○ – Feldman e. a., 1978; ▲ – Chu e. a., 1975; Chu, 1978; △– Fisher, Pshunder, 1976; □ – Zook e. a., 1977; Ghosh A. K., Fishmann C.; Feng T.// J. Appl. Phys., 1980

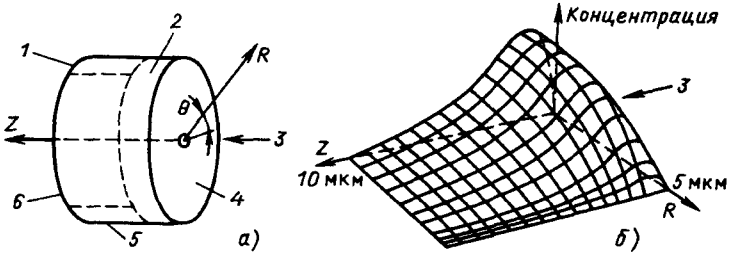



Рис. 6.23. Результаты расчета распределения концентрации избыточных носителей заряда:

*а* – модель зерна в расчетах Ланзы и Ховела; *б* – концентрация избыточных носителей заряда в зависимости от положения в зерне GaAs толщиной 10 мкм, она стремится к нулю на краю обедненной области перехода [Lanza C. Hovel H. J.// IEEE Trans on Electron Devices, 1977, vol. 24]; *1* – область обеднения вблизи межзеренной границы; *2* – обедненная область барьера Шоттки; *3* – поток фотонов; *4* – барьер Шоттки; *5* – граница зерна; *6* – тыльный контакт

ментов: $J_{sc}$ примерно на 8, $V_{oc}$ – на 6–7, $ff$ – на 12–13 и $\eta_s$ – на 30 – 32 % соответственно.

Эти относительные изменения типичны для поликристаллических солнечных элементов. В частности, близки изменения $J_{sc}$ и $V_{oc}$. Установлено также, что с уменьшением размера зерна резко увеличивается вклад в диодный ток механизма, соответствующего диодному козффициенту $A \simeq 2$, однако при этом с условиях AM1 значение $V_{oc}$ остается практически постоянным.

Ряд новых положений в теорию поликристаллических солнечных элементов ввели Кард и Янг [Card, Yang, 1977]. Они фиксировали $S_{gb}$ и учитывали влияние освещения на высоту потенциальных межкристаллитных барьеров и рекомбинацию при вычислении среднего времени жизни $\bar{\tau}$ в поликристаллическом поглощающем слое Si. Оценку значений $J_{sc}$ и $V_{oc}$ осуществляли, подставляя $\bar{\tau}$ из (9.26) в обычные выражения $\bar{L} = (D\bar{\tau})^{1/2}$, $J_{sc} = qG\bar{L}$, где $G$ – темп однородной генерации, и в (2.12) и (3.2а). По-видимому, основной недостаток этой модели – предположение об однородной генерации во всем объеме зерна. По этой причине

теоретические и экспериментальные результаты совпадают при малых размерах зерен (когда активный вклад дают тонкие слои с малым $x$), а при больших значениях $\eta_s$ получаются заниженными (рис. 6.22).

В модели [Ghosh e.a., 1980b], так же как и в предыдущей, процедура усреднения рекомбинационных центров, сосредоточенных у межкристалитных границ, была эквивалентна рассредоточению их по всему объему полупроводника. Однако при этом не учитывали влияние обедненных слоев межзереннных границ и воздействие освещения на рекомбинацию на границах. Для зерен кубической формы с размером ребра $\gamma$ имело место следующее выражение для среднего времени жизни неосновных носителей:

$$\overline{\tau} = \gamma / (6\sigma v_{th} N_g b). \qquad (6.29)$$

Соответствующее эмпирическое соотношение $\overline{\tau} \simeq 5 \cdot 10^{-6} \gamma$ (с), где $\gamma$ выражено в сантиметрах, выполняется в большинстве экспериментальных измерений кремниевых материалов при $0{,}2 < \gamma < 10^3$ мкм. Для оценки $J_L$ было использовано выражение для $\overline{\tau}$, полуэмпирическая зависимость подвижности носителей заряда от $\gamma$ и обычные решения диффузионного уравнения (1.22) при бесконечной скорости поверхностной рекомбинации на тыльной поверхности. Вклад в $J_L$ тока из обедненного слоя (около 8 мА/см$^2$) можно оценить из соотношения

$$J_{L,dl} \simeq q\Gamma_0 [1 - \exp(-\alpha W_d)] M, \qquad (9.30)$$

где $M = 1$ при $\overline{\tau} \geqslant \tau_t$; $M = \overline{\tau}/\tau_1$ при $\overline{\tau} < \tau_t$; $\tau_t$ – время пролета носителей заряда через обедненный слой ($\tau_t \simeq W_d^2/(V_d \mu)$).

Зависимость полного тока $J_{sc}$ от $\gamma$ показана на рис. 6.24,*а*. С целью объяснения различия между экспериментальными и расчетными зависи-

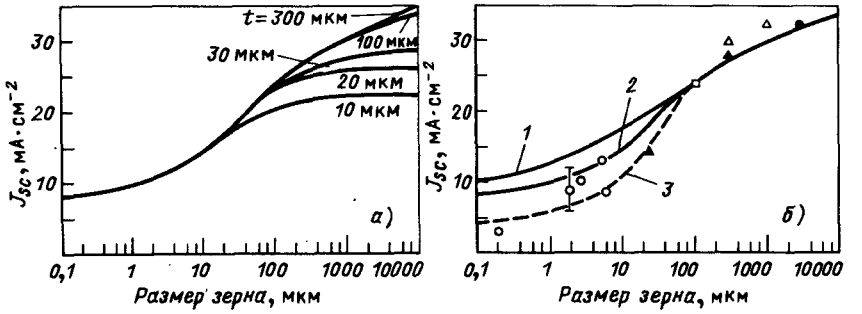



Рис. 6.24. Зависимость $J_{sc}$ от размера зерна $\gamma$ при различных толщинах поликристаллической пленки Si (*а*); влияние на $J_{sc}$ изменения высоты барьера и подвижности (*б*). Символы, обозначающие экспериментальные результаты, соответствуют рис. 6.22, кроме ●, отвечающего темновым измерениям. Все результаты нормированы к условиям освещения AM1 с необходимой поправкой на отражение и затенение контактной сеткой. При $\gamma < 10$ мкм предполагали уменьшение $W_d$ от 0,75 до 0,05 мкм с ростом интенсивности освещения [Ghosh A. K., Fishman C., Feng T.// J. Appl. Phys., 1980, vol. 51]:

*1* – подвижность постоянна; *2* – подвижность изменена; *3* – снижение высоты барьера

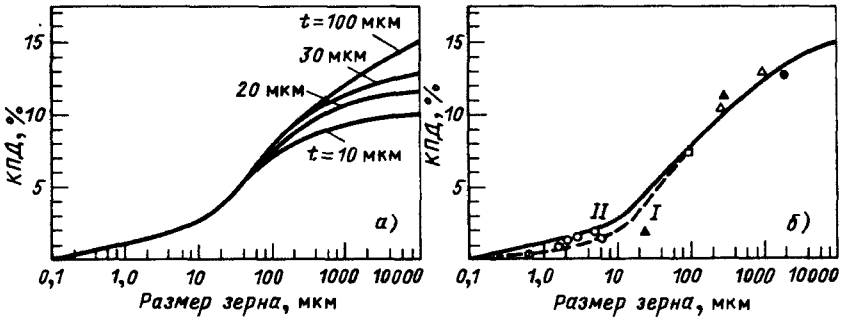



Рис. 6.25. Влияние размера зерна на КПД кремниевого солнечного элемента, при: *а* – различных толщинах поликристаллических слоев Si; *б* – наличии (*I*) и в отсутствие (*II*) эффекта снижения высоты потенциального барьера на $p-n$-переходе. Символы, обозначающие экспериментальные результаты, соответствуют рис. 6.24 [Ghosh A. K., Fishman C., Feng T. // J. Appl. Phys., 1980, vol. 51]

мостями при малых $\gamma$ предложено существенное уменьшение обедненной области $p$–$n$-перехода при освещении ($W_d \simeq W_d(\Gamma)$) из-за захвата носителей на дефектных уровнях в этой области (рис. 6.24, *б*). Расчет проводили с помощью обычных выражений для диодов [типа (2.12) и (2.27)], в которые подставляли значения $\overline{\tau}$ из (6.29).

Значение $ff$ оценивали исходя из вычисленных $J_{sc}$ и $J_0$. При этом предполагали, что при малых размерах зерен доминирующее влияние на вольт-амперные характеристики оказывает рекомбинационно-генерационный, а при больших $\gamma$ – инжекционно-диффузионный механизм, и в соответствующие выражения для $J_0$ подставляли расчетные значения $\overline{\tau}$. Полученные результаты представлены на рис. 6.25.

В модели Фоссума и Линдхольма [Fossum, Lindholm, 1980a] учитывается влияние межкристаллитных границ в обедненной области $p$–$n$-переходов. Если $E_{Fn}$ и $E_{Fp}$ почти постоянны во всей обедненной области, включая ту ее часть, через которую проходит межкристаллитная граница, то для вычисления рекомбинационного тока можно непосредственно воспользоваться (6.28). Необходимо учитывать трехмерность потока носителей заряда во всей области шириной $W_d$, однако при наличии больших электрических полей и диффузионных потоков квазиуровни Ферми можно считать плоскозоиными, и тогда $(E_{Fn} - E_{Fp}) = qV$.

Темп рекомбинации на поверхности (6.27)* нужно умножить на площадь $A_{gb}$ поверхности межкристаллитной гарницы в обедненном слое $p$–$n$-перехода, "воспринимающей" носители заряда, равную $4\gamma W_d$ в случае столбчатых кристаллитов с квадратным сечением $\gamma \times \gamma$. Плотность тока каждого зерна, пересекающего обедненную область $p$–$n$-перехода, определяется с помощью выражения

$$J = I/\text{площадь} = (U_{gb}/2)\,(4\gamma W_d)/\gamma^2 =$$

$$= q\,(S_n\,S_p)^{1/2}\,(W_d n_i/\gamma)\exp(qV/(2kT)). \qquad (6.31)$$

---

* Поскольку рассматривается рекомбинация только с одной стороны межкристаллитной границы, $U_{gb}$ нужно разделить на 2.

При расчете рекомбинацией в объеме зерен пренебрегали. Диодный коэффициент был равен двум, поскольку для максимального темпа рекомбинации $U_{gb}$ на межзеренной границе предполагались квазиравновесные стационарные условия [Lindholm, Fossum, 1981; Fossum e.a., 1980; Henry e.a., 1977, 1978]*; используя другие, но весьма похожие аргументы, получили выражение для рекомбинации на периферии монокристаллических гетеропереходов с $Al_xGa_{1-x}As$, в которое входит член $\exp(qV/(2kT))$. При оценке площади рекомбинационной поверхности использовали не значение $W_d$, а "длину взаимодействия".

При анализе на основе (6.31) экспериментальных результатов, полученных в случае поликристаллических солнечных элементов с $p$–$n$-переходом, в которых размер зерен варьировался в диапазоне $0{,}2 \leqslant \gamma \leqslant 6$ мкм [Feldman e.a., 1978], было получено полное соответствие между расчетными и экспериментальными значениями $J_0$, измеренными на ветви темновой вольт-амперной характеристики, где $A = 2$.

Хотя, как правило, анализируют зависимости характеристик солнечного элемента от среднего размера зерна, очевидно, что другим важным параметром является площадь поверхности межзеренной границы. Так, в материале, характеризующемся некоторым распределением зерен по размерам, более мелкие из них, имеющие высокое отношение поверхности к объему, могут стать причиной значительного увеличения параметра, называемого средним размером зерна.

С помощью ЭВМ пытались решить двумерную задачу переноса заряда в поликристаллических кремниевых солнечных элементах [Makram-Ebeid, 1979; Belovet e.a., 1979]. Для учета рекомбинации на межкристаллитной границе использовали упрощенное выражение Шокли–Рида–Холла. Помимо рекомбинации на межзеренных границах рассматривали ее в $n$- и $p$-слоях на лицевой и тыльной поверхностях солнечного элемента. Кроме ясной интерпретации температурных изменений достоинством работы явились полученные зависимости при варьировании угла между плоскостями межкристаллитных границ и плоскостью $p$–$n$-перехода, а также учет пуассоновского распределения расстояний между межкристаллитными границами. Предсказывавшаяся спектральная зависимость $\eta_Q(\lambda)$ оказалась близкой к измеренной в солнечных элементах с поликристаллическими слоями Si**. Более того, вид $\eta_Q(\lambda)$ зависит от интенсивности освещения. Этот вывод качественно соответствует экспериментальному наблюдению 18 %-ного роста $\eta_Q$ для $\lambda = 0{,}875$ мкм при повышении интенсивности освещения при AM1.

Отметим другие теоретические работы, представляющие определенный интерес.

В темновых и световых условиях подробно были рассмотерны рекомбинационные эффекты на межзеренных границах, параллельных плоскости $p$–$n$-перехода [Card, Hwang, 1980; E.S. Yang e.a., 1981]. Эти барьеры препятствуют также прохождению основных носителей заряда.

---

*Настоятельно рекомендуем ознакомиться с работой 1978 г.

**Слои Si были получены путем нанесения расплавленных капель Si на движущуюся ленту из пиролитического углерода [Belouet, 1980].

Казмерский [Kazmerski, 1978, 1980a] применил теорию Карда и Янга [Kard, Yang, 1977] к прямозонным широкозонным материалам, в частности к $CuInSe_2$. Этим же автором дан подробный обзор состояния исследований и перспектив дальнейшего совершенствования поликристаллических солнечных элементов [Kazmerski, 1980b].

Грин [Green, 1978], используя эквивалентную схему, описывающую трехмерное протекание тока, сосредоточил внимание на роли межзеренных границ в обедненной области $p$–$n$-перехода.

При оценке $J_{sc}$ в $Cu_xS$–CdS солнечных элементах сделано предположение о том, что все избыточные носители заряда, рожденные в местах, расстояние от которых до цилиндрической межкристаллитной границы меньше, чем до $p$–$n$-перехода, не дают вклада в $J_{sc}$ [Rothwarf, 1976]. Несмотря на это упрощающее предположение, в теории учитывалась неоднородность темпа генерации $d\Gamma/d\lambda$ и $\alpha(\lambda)$ в реальном солнечном элементе, которая в большинстве теорий игнорировалась.

Трехмерная задача переноса заряда в поликристаллическом материале настолько сложна, что практически не допускает точного решения[1] Поскольку рассмотренные до сих пор модели включают ряд допущений, следует охарактеризовать свойственные этим моделям ограничения.

1. По самой своей природе процедура усреднения времени жизни и диффузионной длины неосновных носителей заряда обусловливает невозможность в дальнейшем оценить ряд важных аспектов процесса переноса заряда.

2. Как правило, условия работы солнечных элементов таковы, что их анализ на основе (6.21) для времени жизни носителей заряда в нитевидных кристаллитах вряд ли может привести к получению точных результатов.

3. Во многих моделях пренебрегают влиянием прямого смещения на инжекцию в квазинейтральную область и, в частности, на границе обедненного слоя $p$–$n$-перехода.

4. Расчет $V_{oc}$ и $ff$ (включая зависимость собирания фотогенерированных носителей заряда от смещения) носит крайне приближенный характер.

Эффективную скорость поверхностной рекомбинации $S_{gb}^{eff}$ ($W_{dgb}$) на межкристаллитной границе рассчитывали для двух крайних случаев: темновых условий и условий освещения, когда высота барьера на межкристаллитной границе существенно снижена. В условиях освещения в свою очередь существовало два варианта: использовать либо бесконечное значение $S_{gb}^{eff}$, либо только для случая сильного возбуждения, когда влияние зарядов на пограничных состояниях можно не учитывать. Более строгое рассмотрение промежуточных случаев было бы крайне полезным, в особенности для диагностики поликристаллического материала.

Наблюдают достаточно приемлемое соответствие между теорией и экспериментальными характеристиками солнечных элементов на основе поликрсталлических материалов, в особенности при больших размерах

[1] Обзор этой проблемы дан Линдхольмом и Фоссумом [Lindholm, Fossum, 1981].

кристаллитов. Однако в случае прямозонных широкозонных материалов значения $V_{oc}$ и $ff$ обычно меньше предсказываемых теорией, и поэтому особенно важна задача повышения точности моделей.

Несмотря на указанные недостатки, теоретические модели существенно улучшили наше понимание характеристик поликристаллических солнечных элементов. Например, согласно соотношению $S_{gb}^{eff} \sim [n_p(W_{dgb})]^{-1/2}$ из (6.28) КПД солнечного элемента существенно повышается в условиях концентрированного излучения (при степенях концентрации от 3 до 20). Возможность использования поликристаллических солнечных элементов в сочетании с системами при малых степенях концентрации солнечного излучения до сих пор игнорировали, однако такое применение может оказаться экономически выгодным. Еще из одного соотношения $S_{gb}^{eff} \sim N_A^{1/2}$ следует, что для повышения $J_{sc}$ необходим более низкий уровень легирования поглощающего свет слоя; при этом, конечно, требуется некоторый компромисс с зависимостью $V_{oc}$ от $N_A$.

### 6.3.3. Снижение рекомбинации на межкристаллитной границе

Для снижения потерь, обусловленных наличием межкристаллитных границ в поликристаллических солнечных элементах, существуют три основных способа: 1) нейтрализация электрической активности состояний на межзеренной границе путем введения примесей определенного сорта; 2) преимущественное "обволакивание" участков пересечения границ зерен и $p$–$n$-перехода диэлектриком; 3) включение границы зерна в качестве составной части в $p$–$n$-переход путем локального диффузионного легирования межзеренной границы до приобретения ею противоположного типа проводимости (например, граница приобретает проводимость $n$-типа в поглощающем слое $p$-типа), т.е. путем создания аналога вертикального многопереходного солнечного элемента (см. рис. 4.24).

Нейтрализацию состояний на межкристаллитной границе исследовали во многих работах. Использовали отжиг в среде атомарного водорода в целью увеличения проводимости поперек межзеренных границ в бикристаллах Si [Seager, Ginley, 1979; Seager e.a., 1980]. Этот способ эффективно устранял все поддававшиеся измерению барьеры (при 300 К) на глубинах до 0,2–0,5 мм. В предварительных исследованиях поликристаллических кремниевых солнечных элементов с размером зерен $\gamma = 0{,}1 \div 1$ мм было достигнуто некоторое увеличение $J_{sc}$, $V_{oc}$ и $ff$. Эти элементы с $p$–$n$-переходом изготовляли традиционным методом диффузии и после нанесения контактов отжигали в среде атомарного водорода. Известны и другие работы по пассивации межзеренных границ в среде $H_2$ [Robinson, D'Alello, 1981; Makino e.a., 1980] и Li [Miller, Orr, 1980; Young e.a., 1981].

Установлено, что добавка Cu частично снижает потери на межкристаллитных границах и повышает КПД кремниевых поликристаллических солнечных элементов [Daud, Koliward, 1978]. Медь вводили путем диффузии с поверхности $p$-Si, полученного методом плавки, и в процессе выра-

щивания кристалла методом Чохральского до формирования $p$–$n$-перехода диффузией фосфора. Хотя после введения Cu КПД мелкозернистого материала ($\bar{\gamma} \simeq 0{,}1$ мм) значительно (примерно на 15 %) возрастал, в материале с большими размерами зерен ($\bar{\gamma} \simeq 1$ мм) наблюдали противоположный эффект: КПД снижался примерно на 18 %. Наибольшее влияние оказывала добавка Cu на $ff$ и $V_{oc}$. В частности, максимально изменялся ход темновой вольт-амперной характеристики при низких напряжениях, где $A \simeq 2$, что как раз предсказывалось теорией Фоссума и Линдхольма.

При нанесении субмонослоя Ru на $n$-GaAs скорость поверхностной рекомбинации снижалась не менее чем на порядок [Nelson e.a., 1980]. Можно ожидать аналогичного эффекта на границах зерен в поликристаллических слоях из этого материала.

Способ электрической изоляции межкристаллитных границ с помощью диэлектрика применен в случае солнечного элемента с барьером Шоттки Au–$n$-GaAs–$n^+$-GaAs–Mo [Ghandi e.a., 1979]. Сначала на поверхности $n$–GaAs селективным анодированием выращивали толстый слой оксида, а затем стравливали его в HCl, оставляя тонкий слой (0–20 нм) на открытой поверхности зерен и толстый (не менее 10 нм) на внутренних границах. После этой процедуры осаждался слой Au и формировался барьер Шоттки. Без обволакивания межзеренных границ оксидом они имели $n^+$-тип проводимости (возможно, из-за диффузии примесей из слоя $n^+$-GaAs в процессе его выращивания методом химического осаждения из паровой фазы) и сильно закорачивали солнечный элемент. После пассивации токи утечки снижались в $10^5$–$10^6$ раз.

Третий подход к устранению влияния поликристалличности материалов в солнечных элементах – использование границ столбчатых кристаллитов в качестве составной части $p$–$n$-перехода в вертикальных многопереходных солнечных элементах (см. рис. 4.24). Для его реализации межзеренные границы $p$-Si локально легировали атомами P, диффузионно вводившимися при низких температурах. В результате следующей высокотемпературной диффузии образовывался высоколегированный слой $n$-типа, покрывающий часть поверхности каждого зерна [Di Stefano, Cuomo, 1977].

Переход, образованный вокруг каждого зерна, способствует собиранию носителей заряда, которые прежде рекомбинировали на межзеренной границе. Граница зерна по-прежнему пересекает основной $p$–$n$-переход, однако это пересечение уже не находится в сильно освещенной области. Конечно, требуется ювелирная точность при проведении указанного процесса во избежание закоротки из-за возможного смыкания $p$–$n$-перехода с тыльным контактом.

## 6.4. Заключение

При достижении приемлемых значений КПД и стабильности солнечные элементы с поликристаллическими слоями станут перспективными для широкомасштабного применения. Элементы на основе поликристал-

лических слоев Si с большими размерами кристаллитов[1] продемонстрировали, в отличие от ранее бытовавшего мнения, возможность достижения высоких КПД при наличии межкристаллитных границ. Тем не менее ввиду необходимости резки слитка на пластины этот материал не обеспечивает каких-либо существенных экономических выгод. Реальное достоинство поликристаллических материалов — это возможность использования высокопроизводительных методов получения тонких пленок и снижение толщины активных областей солнечного элемента за счет применения в качестве поддерживающей основы дешевых подложек.

В солнечных элементах на основе поликристаллического кремния с крупным размером зерна значения $J_{sc}$, $ff$ и $V_{oc}$ несколько ниже, чем в изготовленных из монокристалла. На основе поликристаллических слоев прямозонных широкозонных материалов $J_{sc}$ не зависит от размера зерна. Однако там, где размеры зерна малы, наблюдают очень низкие $V_{oc}$ и $ff$, что является основным препятствием в достижении высоких КПД.

Перспективы применения тонкопленочных поликристаллических солнечных элементов зависят от того, насколько удастся снизить влияние межкристаллитных границ. Это можно сделать тремя путями: 1) уменьшением числа границ за счет увеличения размера зерна в процессе и (или) после осаждения слоев; 2) пассивацией границ за счет устранения или уменьшения возможности движения носителей заряда к границам, где они рекомбинируют; 3) применением материалов, в которых межзеренные области не активны.

Высокая квантовая эффективность собирания носителей заряда, наблюдаемая в пленках $Cu_xS$ и $CuInSe_2$ с малыми размерами зерен и (или) малыми толщинами, указывает на присущую этим материалам электрическую пассивность межзеренных границ, по крайней мере проявляемую по отношению к $J_{sc}$, $V_{oc}$ и $ff$. Эти материалы тем не менее могут способствовать разгадке механизмов, ответственных за пассивацию межкристаллитных областей в других полупроводниках и на границах раздела гетеропереходов.

[1] Например, кремний марки Wacker SILSO $^{TM}$.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## Глава 1.


Atwater, H. A. (1961). *Proc. IRE* **49**, 1440.

Baliga, B. J., and Adler, M. S. (1978). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-25**, 817.

Bassett, R. J. (1969). *Solid-State Electron.* **12**, 385.

Berz, F., and Kuiken, H. K. (1976). *Solid-State Electron.* **19**, 437.

Choo, S. C., and Mazur, R. G. (1970). *Solid-State Electron.* **13**, 553.

Choo, S. C., and Sanderson, A. C. (1970). *Solid-State Electron.* **13**, 609.

Dalal, V. L., and Moore, A. R. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 1244.

Davies, E. A. (1964). *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 201.

Davies, L. W. (1963). *Proc. IEEE* **51**, 1637.

Dember, H. (1931). *Phys. Z.* **32**, 554, 856.

Dember, H. (1932). *Phys. Z.* **33**, 209.

Durrant, N. F. (1955). *Proc. Phys. Soc., B* **68**, 562.

Ellis, B., and Moss, T. S. (1970). *Solid-State Electron.* **13**, 1.

Everhart, T. E., and Hoff, P. H. (1971). *J. Appl. Phys.* **42**, 5837.

Fischer, H., and Pschunder, W. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 25.

Fossum, J. G. (1976). *Solid-State Electron.* **19**, 269.

Fossum, J. G., and Burgess, E. L. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, p. 737.

Goodman, A. M. (1961). *J. Appl. Phys.* **32**, 2550.

Gossick, B. R. (1953). *Phys. Rev.* **91**, 1012.

Gossick, B. R. (1955). *J. Appl. Phys.* **26**, 1356.

Graff, K., and Fischer, H. (1979). Carrier lifetime in Si and its impact on solar cell parameters. *In* "Solar Energy Conversion" (B. O. Seraphin, ed.), Topics in Applied Physics, Vol. 31, p. 173. Springer-Verlag, Berlin and New York.

Hackett, W. H., Jr. (1972). *J. Appl. Phys.* **43**, 1649.

Harnick, N. J. (1956). *J. Appl. Phys.* **27**, 1439.

Haynes, J. R., and Shockley, W. (1951). *Phys. Rev.* **81**, 835.

Heiman, F. P. (1967). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-14**, 781.

Hovel, H. J. (1975). "Solar Cells" (R. K. Willardson and A. C. Beer, eds.), Semiconductors and Semimetals, Vol. 11. Academic Press, New York.

Jastrzebski, L., Logowski, J., and Gates, H. C. (1975). *Appl. Phys. Lett.* **27**, 537.

Johnson, E. O. (1957a). *J. Appl. Phys.* **28**, 1349.

Johnson, E. O. (1957b). *RCA Rev.* **18**, 556.

Jonscher, A. K. (1960). "Principles of Semiconductor Device Operation." Wiley, New York.

Kamm, J. D., and Bernt, H. (1978). *Solid-State Electron.* **21**, 957.

Kim, Y. S., Drowley, C. I., and Hu, C. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 596.

Landsberg, P. T. (1975). Solid-State Electron. **18**, 1043.

Larrabee, R. D. (1960). *RCA Rev.* **21**, 124.

Leamy, H. J., Kimmerling, L. C., and Ferris, S. D. (1979). *Semicond. Int.* May, p. 75. Reprinted from *Scanning Electron Microsc.* **1** (1978).

Lindholm, F. A., and Fossum, J. G. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 325.

Lindholm, F. A. and Sah. C.-T. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 4203.

Lindholm, F. A., Fossum, J. G., and Burgess, E. L. (1976a). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 33.
Lindholm, F. A., Neugroschel, A., Sah, C.-T., Godlewski, M. P., and Brandhorst, H. W. (1976b). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1.
Loferski, J. J., and Wysocki, J. J. (1961). *RCA Rev.* **22**, 38.
McQuat, R. F., and Pulfrey, D. L. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 2113.
Mahan, J. E., Ekstedt, T. W., Frank, R. I., and Kaplow, R. (1979). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-26**, 733.
Mallinson, J. R., and Landsberg, P. T. (1978). Proc. *CEC Photovoltaic Sol. Energy Conf., Luxembourg, 1977* p. 1027. Reidel Publ., Boston, Massachusetts.
Mataré, H. F., and Wolff, G. A. (1978). *Appl. Phys.* **17**, 335.
Mitchell, K. W., Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 4365.
Neugroschel, A., Lindholm, F. A., and Sah, C.-T. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 622.
Persky, G., and Bartelink, D. J. (1970). *Phys. Rev. B* **1**, 1640.
*Proc. Int. Conf. Hot Electrons Semicond.* (1978). *Denton, Tex., 1977. Solid State Electron.* **21**.
Rose, A. (1963). "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems." Wiley (Interscience), New York.
Rothwarf, A. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* p. 1312.
Rothwarf, A., Phillips, J., and Wyeth, N. C. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.* p. 399.
Runyan, W. R. (1975). "Semiconductor Measurements and Instrumentation." Texas Instruments Electronics Series. McGraw Hill, New York.
Sah, C.-T. (1976). *Solid-State Electron.* **19**, 975.
Schroder, D. K., and Guldberg, J. (1971). *Solid-State Electron.* **14**, 1285.
Schroder, D. K., and Nathanson, H. C. (1970). *Solid-State Electron.* **13**, 577.
Seeger, K. (1973). "Semiconductor Physics." Springer-Verlag, Berlin and New York.
Shea, S. P., Partain, L. D., and Warter, P. J. (1978). *Scanning Electron Microsc.* **1**, 435.
Shockley, W. (1949). *Bell Tech.* **28**, 335.
Sigmon, T. W., and Gibbons, J. F. (1969). *Appl. Phys. Lett.* **15**, 320.
Smith, R. A. (1968). "Semiconductors." Cambridge Univ. Press, London and New York.
Spitzer, W. G., Firle, T. E., Cutler, M. Schulman, R. G., and Becker, M. (1955). *J. Appl. Phys.* **26**, 414.
Stokes, E. D., and Chu, T. L. (1977). *Appl. Phys. Lett.* **30**, 425.
Stratton, R. (1962). *Phys. Rev.* **126**, 2002.
Stratton, R. (1969). *J. Appl. Phys.* **40**, 4582.
Subhashiev, V. K. (1963). *Sov. Phys.–Solid State* **5**, 405.
Subhashiev, V. K., Dubrovskii, G. B., and Petrusivich, V. A. (1961). *Sov. Phys.—Solid State* **2**, 1781.
Sze, S. M. (1969). "Physics of Semiconductor Devices," p. 70. Wiley (Interscience), New York.
Tarr, N. G., and Pulfrey, D. L. (1979). *Solid-State Electron.* **22**, 265.
Tsaur, S. C., Milnes, A. G., Sahai, R., and Feucht, D. L. (1972). Gallium arsenide and related compounds. *Proc. 4th Int. Symp., Boulder, Colo.* (C. Hilsum, ed.), p. 156. Inst. Phys. Conf. Series, No. 17. Institute of Physics, London and Bristol, 1973.
Urli, N. B., Desnica, U. V., and Coffou, E. (1975). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-22** 1077.
Van Overstraeten, R., and Nyuts, W. (1969). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-16**, 632.
Van Roosbroeck, W. (1955). *J. Appl. Phys.* **26**, 380.

Van Roosbroeck, W. (1960). *Phys. Rev.* **119,** 636.
von Roos, O. (1978). *Solid-State Electron.* **21,** 1063, 1069, and 1101.
von Roos, O. (1979a). *Solid-State Electron.* **22,** 229.
von Roos, O. (1979b). *Solid-State Electron.* **23,** 177.
Vilms, J., and Spicer, W. E. (1965). *J. Appl. Phys.* **36,** 2815.
Viswanethan, C. R., and Takino, T. (1978). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-25,** 817.
Waldner, M. (1959). *Proc. IRE* **47,** 1004.
Wang, E. Y., Baroana, C. R., and Brandhorst, H. W., Jr. (1974). *J. Electrochem. Soc.* **121,** 273.
Weingarten, I. R., and Rothberg, M. (1961). *J. Electrochem. Soc.* **108,** 167.
Wilson, P. G. (1967). *Solid-State Electron.* **10,** 145.
Wolf, M. (1960). *Proc. IRE* **48,** 1246.
Wolf, M. (1963). *Proc. IEEE* **51,** 674.
Wolf, M., and Prince, M. (1958). *J. Br. Inst. Radio Eng.* **18,** 583.
Zerbst, M. (1966). *Z. Angew. Phys.* **22,** 30.

## Глава 2.

Acket, G. A. *et al.* (1975). GaAs and related compounds. *Conf. Ser.—Inst. Phys.* No. 24, p. 181.
Anderson, R. L. (1960). *IBM J. Res. Dev.* **4,** 283.
Anderson, W. W. (1977). *Infrared Phys.* **17,** 147.
Andrews, J. M., Jr., and Lepselter, M. P. (1968). *Tech. Dig.—IEEE Int. Electron Devices Meet., Washington, D.C.* p. 78.
Anthony, T., Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1982). *J. Electronic Matl.* **11,** 89.
Aranovich, J., Golmayo, D., Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1980). *J. Appl. Phys.* **51,** 4260.
Aven, M., and Garwacki, W. (1967). *J. Electrochem. Soc.* **114,** 1063.
Aven, M., and Swank, R. K. (1968). *In* "Ohmic Contacts to Semiconductors" (B. Schwartz, ed.), p. 69. Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey.
Barber, H. D. (1967). *Solid-State Electron.* **10,** 1039.
Bardeen, J. (1947). *Phys. Rev.* **71,** 717.
Berger, H. H. (1972). *J. Electrochem. Soc.* **119,** 507.
Bethe, H. A. (1942). "Theory of the Boundary Layer of Crystal Rectifiers," MIT Radiat. Lab. Rep. 43-12. Mass. Inst. Technol., Cambridge, Massachusetts.
Bickler, D. B., Gallagher, B. D., and Sanchez, L. E. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 241.
Böer, K. W. (1978). *Phys. Status Solidi A* **49,** 455.
Böer, K. W. (1979). *J. Appl. Phys.* **50,** 5356.
Borrego, J. M., Gutmann, R. J., and Ashok, S. (1977). *Solid-State Electron.* **20,** 125.
Brillson, L. J. (1978). *J. Vac. Sci. Technol.* **15,** 1378.
Brillson, L. J. (1979). *J. Vac. Sci. Technol.* **16,** 1137.
Card, H. C., and Rhoderick, E. H. (1971). *J. Phys. D* **4,** 1589.
Card, H. C., and Yang, E. S. (1976). *Appl. Phys. Lett.* **29,** 51.
Chang, C. Y., and Sze, S. M. (1970). *Solid-State Electron.* **13,** 727.
Chang, C. Y., Fang, Y. K., and Sze, S. M. (1971). *Solid-State Electron.* **14,** 541.
Cheung, D., Chiang, S. Y., and Pearson, G. L. (1975). *Solid-State Electron* **18,** 263.
Childs, R., Fortuna, J., Geneczko, J., and Fonash, S. J. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 862.

Childs, R., Ruths, J. M., Sullivan, T. E., and Fonash, S. J. (1978). *J. Vac. Sci. Technol.* **15,** 1397.
Choo, S. C. (1968). *Solid-State Electron.* **11,** 1069.
Chynoweth, A. G., Feldmann, W. L., and Logan, R. A. (1961). *Phys. Rev.* **121,** 684.
Cohen, M. L. (1979). *J. Vac. Sci. Technol.* **16,** 1135.
Coleman, M. G., Pryor, R. A., and Sparks, T. G. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 597.
Cox, R. H., and Hasty, T. E. (1968). *In* "Ohmic Contacts to Semiconductors" (B. Schwartz, ed.), p. 88. Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey.
Cox, R. H., and Strack, H. (1967). *Solid-State Electron.* **10,** 1213.
Crowell, C. R. (1969). *Solid-State Electron.* **12,** 55.
Crowell, C. R., and Rideout, V. L. (1969). *Solid-State Electron.* **12,** 89.
Crowell, C. R., and Sze, S. M. (1966a). *Solid-State Electron.* **9,** 1035.
Crowell, C. R., and Sze, S. M. (1966b). *J. Appl. Phys.* **37,** 2683.
Dean, R. H., and Nuese, C. J. (1971). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-18,** 151.
De Mari, A. (1968). *Solid-State Electron.* **11,** 33.
DeVisschere, P., and Pauwels, H. (1978). *Proc. CEC Photovoltaic Sol. Energy Convers. Conf., 1st, 1977*, p. 330. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Dolega, U. (1963). *Z. Naturforsch., Teil A* **18,** 653. (In German.)
Donnelly, J. P., and Milnes, A. G. (1966). *Solid-State Electron.* **9,** 174.
Donnelly, J. P., and Milnes, A. G. (1967). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-14,** 63.
Ellis, B., and Moss, T. S. (1970). *Solid-State Electron.* **13,** 1.
Eltoukhy, A. H., and Greene, J. E. (1979). *J. Appl. Phys.* **50,** 505.
Ettenberg, M., and Kressel, H. (1976). *J. Appl. Phys.* **47,** 1538.
Ettenberg, M., and Olsen, G. H. (1977). *J. Appl. Phys.* **48,** 4275.
Fahrenbruch, A. L., and Aranovich, J. (1979). Heterojunction phenomena and interfacial defects in photovoltaic converters. *In* "Solar Energy Conversion" (B. O. Seraphin, ed.), Topics in Applied Physics, Vol. 31, p. 257. Springer-Verlag, Berlin and New York.
Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1974). *J. Appl. Phys.* **45,** 1264.
Faith, T. J. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 321.
Fonash, S. J. (1975a). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 376.
Fonash, S. J. (1975b). *J. Appl. Phys.* **46,** 1286.
Fonash, S. J. (1976). *J. Appl. Phys.* **47,** 3597.
Fonash, S. J. (1977). *J. Appl. Phys.* **48,** 3953.
Fonash, S. J., Sullivan, T. I., Childs, R., and Ruths, J. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 645.
Ghosh, A. K., Fishman, C., and Feng, T., (1978). *J. Appl. Phys.* **49,** 3490.
Godfrey, R. B., and Green, M. A. (1979). *Appl. Phys. Lett.* **34,** 790.
Goodman, A. M. (1963). *J. Appl. Phys.* **34,** 329.
Gossick, B. R. (1964). "Potential Barriers in Semiconductors." Academic Press, New York.
Gossick, B. R. (1969a). *Phys. Stat. Solidi* **35,** 997.
Gossick, B. R. (1969b). *Surf. Sci.* **18,** 181.
Gossick, B. R. (1970). *Surf. Sci.* **21,** 123.
Gossick, B. R. (1971a). *Surf. Sci.* **25,** 465.
Gossick, B. R. (1971b). *Surf. Sci.* **28,** 469.
Green, M. A., King, F. D., and Shewchun, J. (1974). *Solid-State Electron.* **17,** 551.
Grove, A. S. (1967). "Physics and Technology of Semiconductor Devices." Wiley, New York.
Gückel, H., Thomas, D. C., Iyengar, S. V., and Demirkol, A. (1977). *Solid-State Electron.* **20,** 647.

Gundlach, K. H., and Simmons, J. G. (1969). *Thin Solid Films* **4**, 61.
Gutai, L., and Mojzes, I. (1975). *Appl. Phys. Lett.* **26**, 325.
Heime, K., König, U., Kohn, E., and Wortmann, A. (1974). *Solid-State Electron.* **17**, 835.
Heine, V. (1965). *Phys. Rev. A* **138**, 1689.
Herrisch, H. K. (1957). "Rectifying Semiconductor Contacts." Oxford Univ. Press (Claredon), London and New York.
Henry, C. H., and Logan, R. A. (1978). *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1471.
Henry, C. H., Logan, R. A., and Merrit, F. R. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 3530.
Hinkley, E. D., and Rediker, R. H. (1967). *Solid-State Electron.* **10**, 671.
Hooper, R. C., Cunningham, J. A., and Harper, J. G. (1965). *Solid-State Electron.* **8**, 831.
Hovel, H. J. (1973). *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 34.
Kar, S. (1977). *Tech. Dig.—IEEE Electron Devices Meet., Washington, D.C.* p. 56A.
Kipperman, A. H. M., Backerra, S. C. M., Maaskamp, H. J., and van Zolingen, R. J. C. (1978). *Proc. CEC Photovoltaic Sol. Energy Convers. Conf., 1st, 1977*, p. 961. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Kroemer, H. (1975). Problems in the theory of heterojunction discontinuities. *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* **5**, 555.
Kukulka, J., Shewchun, J., Kazandjian, A., and Burk, D. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 268.
Kurtin, S., McGill, T. C., and Mead, C. A. (1969). *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1433.
Landsberg, P. T., and Klimpke, C. (1977). *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **354**, 101.
Landsberg, P. T., and Klimpke, C. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Proc.*, p. 665.
Lawrence, H., and Warner, R. M. (1960). *Bell Syst. Tech. J.* **39**, 389.
Lepselter, M. P., and Andrews, J. M. (1968). *In* "Ohmic Contacts to Semiconductors" (B. Schwartz, ed.), p. 159. Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey.
Lillington, D. R., and Townsend, W. G. (1976). *Appl. Phys. Lett.* **28**, 98.
Lindau, I., Chye, P. W., Garner, C. M., Pianetta, P., Su, C. Y., and Spicer, W. E. (1978). *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1332.
Lindholm, F. A., and Fossum, J. G. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 325.
Lindquist, P. F., and Bube, R. H. (1972). *J. Appl. Phys.* **43**, 2839.
Louie, S. G., Chelikowsky, J. R., and Cohen, M. L. (1977). *Phys. Rev. B* **15**, 2154.
Low, G. G. E. (1955). *Proc. Phys. Soc., London, Sect. B* **68**, 310.
McCaldin, J. O., McGill, T. C., and Mead, C. A. (1976). *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 802.
McOuat, R. F., and Pulfrey, D. L. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 2113.
Many, A., Goldstein, Y., and Grover, N. B. (1971). "Semiconductor Surfaces," p. 194. North-Holland Publ., Amsterdam.
Mataré, H. F. (1971). "Defect Electronics in Semiconductors." Wiley (Interscience), New York.
Mead, C. A. (1966). *Solid-State Electron.* **9**, 1023.
Mengali, O. J., and Seiler, M. R. (1962). *Adv. Energy Convers.* **2**, 59.
Middlebrook, R. D. (1957). "An Introduction to Junction Transistor Theory," p. 106. Wiley, New York.
Miller, G. L., Lang, D. V., and Kimmerling, L. C. (1977). Capacitance transient spectroscopy. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 377.
Mills, H. T., and Hartnagel, H. L. (1975). *Electron. Lett.* **10**(25–26), 621.
Milnes, A. G. (1980). "Semiconductor Devices and Integrated Electronics." Van Nostrand Reinhold, New York.
Milnes, A. G., and Feucht, D. L. (1972). "Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions." Academic Press, New York.

Mitchell, K. W., Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 4365.
Nelson, R. J. (1978). *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1475.
Nelson, R. J., Williams, J. S., Leamy, H. J., Miller, B., Casey, H. C., Jr., Parkinson, B. A., and Heller, A. (1980). *Appl. Phys. Lett.* **36**, 76.
Nordheim, L. (1928). *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **121**, 626.
Nussbaum, A. (1962). "Semiconductor Device Physics," p. 129. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
Oldham, W. G., and Milnes, A. G. (1963). *Solid-State Electron.* **6**, 121.
Oldham, W. G., and Milnes, A. G. (1964). *Solid-State Electron.* **7**, 153.
Olsen, G. H., and Ettenberg, M. (1978). Growth effects in the heteroepitaxy of III-V compounds. *In* "Crystal Growth: Theory and Techniques" (C.H.L. Goodman, ed.), Vol. 2, p. 1. Plenum, New York.
Olsen, G. H., Nuese, C. J., and Smith, R. T. (1978). *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1410. *J. Appl. Phys.* **49**, 5523.
Ottaviani, G., Sigurd, D., Marrello, V., Mayer, J. W., and McCaldin, J. O. (1974). *J. Appl. Phys.* **45**, 1730.
Padovani, F. A. (1968). *Solid-State Electron.* **11**, 193.
Padovani, F. A. (1971). The voltage-current characteristics of metal-semiconductor contacts. *In* "Semiconductors and Semimetals" (R. K. Willardson and A. C. Beer, eds.), Vol. 7A, p. 75. Academic Press, New York.
Padovani, F. A., and Stratton, R. (1966). *Solid-State Electron.* **9**, 695.
Parker, G. H., and Mead, C. A. (1969a). *Phys. Rev.* **184**, 780.
Parker, G. H., and Mead, C. A. (1969b). *Appl. Phys. Lett.* **14**, 21.
Parker, G. H., McGill, T. C., Mead, C. A., and Hoffman, D. (1968). *Solid-State Electron.* **11**, 201.
Pellegrini, B., and Salardi, G. (1975). *Solid-State Electron.* **18**, 791.
Ponpon, J. P., and Siffert, P. (1977). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 427.
Ponpon, J. P., and Siffert, P. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists. Conf.*, p. 639.
Popovic, R. S. (1978). *Solid-State Electron.* **21**, 1133.
Pulfrey, D. L. (1976). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-23**, 587.
Pulfrey, D. L. (1978). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-25**, 1308.
Rediker, R. H., Stopek, S., and Ward, J. H. R. (1964). *Solid-State Electron.* **7**, 621.
Rhoderick, E. H. (1974). *Conf. Ser.—Inst. Phys.* No. 22, p. 3.
Riben, A. R. (1965). Thesis, Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pennsylvania.
Riben, A. R., and Feucht, D. L. (1966a). *Int. J. Electron.* **20**, 583.
Riben, A. R., and Fuecht, D. L. (1966b). *Solid-State Electron.* **9**, 1055.
Rideout, V. L. (1975). *Solid-State Electron.* **18**, 541.
Rose, A. (1954). *Onde Electr.* **34**, 645. [Also see Johnson, E. D., and Rose, A., *Proc. IRE* **47**, 407 (1959).]
Rose, A. (1955). *Phys. Rev.* **97**, 1538.
Rose, A. (1965). *J. Appl. Phys.* **35**, 2664.
Rothwarf, A. (1975). *Int. Workshop CdS Sol. Cells Other Abrupt Heterojunctions, Univ. Del.* NSF-RANN AER 75-15858, p. 9.
Rothwarf, A., Burton, L. C., Hadley, H. C., and Stork, G. M. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 476.
Sah, C.-T. (1962). *IRE Trans. Electron Devices* **ED-9**, 94.
Sah, C.-T. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 410.
Sah, C.-T., Noyce, R. N., and Shockley, W. (1957). *Proc. IRE* **45**, 1228.
St. Pierre, J. A., Singh, R., Shewchun, J., and Loferski, J. J. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 847.

Salles, Y., Diguet, D., and Lauvray, H. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 257.
Salter, G. C., and Thomas, R. E. (1976). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 862.
Sarrabayrouse, G., Buxo, J., Myszkowski, A., and Esteve, E. (1977). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 433.
Scharfetter, D. L. (1965). *Solid-State Electron.* **8**, 299.
Scaife, D. E. (1980). *Solar Energy* **25**(1), 41.
Schluter, M. (1978). *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1374.
Schottky, W. (1938). *Naturwissenschaften* **26**, 843.
Schottky, W., and Spenke, E. (1939). *Wiss. Veroeff. Siemens-Werken* **18**, 225.
Schulz, M., and Johnson, N. M. (1977). *Appl. Phys. Lett.* **31**, 622.
Schwartz, B., ed. (1969). "Ohmic Contacts to Semiconductors." Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey.
Schwuttke, G. H. (1974). *Proc. Symp. Mater. Sci. Aspects Thin Film Syst. Sol. Energy Convers.* (NSF—RANN), *Tucson, Ariz.* p. 49.
Seager, C. H., and Ginley, D. S. Barrier heights and passivation of grain boundaries in polycrystalline Si. (1980). *Sol. Cells* **1**, 293.
Sello, H. (1968). Ohmic contacts and integrated circuits. *In* "Ohmic Contacts to Semiconductors" (B. Schwartz, ed.) p. 277. Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey.
Shewchun, J., Green, M. A., and King, F. D. (1974). *Solid-State Electron.* **17**, 551, 563.
Shewchun, J., Dubow, J., Myszkowski, A., and Singh, R. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 855.
Shockley, W., and Queisser, H. J. (1961). *J. Appl. Phys.* **32**, 510.
Smith, D. L. (1977). *Phys. Stat. Sol.* (a) **44**, 381.
Spicer, W. E., Lindau, I., Gregory, P. E., Garner, C. M., Pianetta, P., and Chye, P. W. (1976). *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 780.
Spicer, W. E., Lindau, I., Skeath, P., and Su, C. Y. (1980). *J. Vac. Sci. Technol.* **17**(5), 1019.
Springgate, W. F. (1968). *In* "Ohmic Contacts to Semiconductors" (B. Schwartz, ed.), p. 253. Electrochem. Soc. Pennington, New Jersey.
Stannard, J. (1979). *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1462.
Stirn, R. J., and Yeh, Y. C. M. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 476.
Stratton, R. (1962). *Phys. Rev.* **125**, 67.
Stringfellow, G. B. (1976). *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 908.
Sze, S. M. (1969). "Physics of Semiconductor Devices," Chap. 8. Wiley, New York.
Tansley, T. L. (1968). *Proc. Int. Symp. GaAs, 2nd, Dallas, Tex.* p. 222. IPPS, London.
Tansley, T. L. (1971). Heterojunction properties. *In* "Semiconductors and Semimetals" (R. K. Willardson and A. C. Beer, eds.), Vol. 7A, p. 294. Academic Press, New York.
Tansley, T. L., and Owen, S. J. T. (1976). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-23**, 1123.
TeVelde, T. S. (1973). *Solid-State Electron.* **16**, 1305.
Theil, F. A., Bacon, D. D., Buehler, E., and Bachmann, K. J. (1977). *J. Electrochem. Soc.* **124**, 317.
Thompson, M. J. and Cornwall, M. G. (1972). *Solid-State Electron.* **15**, 861.
Ting, C. Y., and Chen, C. Y. (1971). *Solid-State Electron.* **14**, 433.
Van Opdorp, C., and Vrakking, J. (1967). *Solid-State Electron.* **10**, 955.
Van Ruyven, L. J. (1964). *Phys. Status Solidi* **3**, K109.
Van Ruyven, L. J. (1972). Phenomena at heterojunctions. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2**, 501.
Van Ruyven, L. J., Papenhuijzen, J. M. P., and Verhoeven, A. C. J. (1965). *Solid-State Electron.* **8**, 631.
Van Vliet, K. M., (1966). *Solid-State Electron.* **9**, 185.

Viktorovitch, P., and Kamarinos, G. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 3060.
Wager, J. F., and Wilmsen, C. W. (1980). *J. Appl. Phys.* **51**, 812.
Wagner, C. (1931). *Phys. Z.* **32**, 641.
Weinreich, O., Mataré, H. F., and Reed, B. (1960). "Solid State Physics in Electronics and Telecommunications," Vol. 1, p. 97. Academic Press, New York.
Womac, J. F., and Rediker, R. H. (1972). *J. Appl. Phys.* **43**, 4129.
Wu, C. M., and Yang, E. S. (1979). *Solid-State Electron.* **22**, 241.
Yoder, M. N. (1980). *Solid-State Electron.* **23**, 117.

## Глава 3.

Arora, J. D., and Mathur, P. C. (1981). *J. Appl. Phys.* **52**, 3646.
Berger, H. H. (1972). *J. Electrochem. Soc.* **19**, 507.
Cox, R. H., and Strack, H. (1967). *Solid-State Electron.* **10**, 1213.
DeVos, A. (1980). *J. Phys. D.* **13**, 839.
Dunbar, P. M., and Hauser, J. R. (1976a). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 23.
Dunbar, P. M., and Hauser, J. R. (1976b). *Solid-State Electron.* **19**, 95.
Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1974). *J. Appl. Phys.* **45**, 1264.
Fang, C. R., and Hauser, J. R. (1978). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1306.
Fischer-Colbrie, E., Wichner, R., and Charlson, E. J. (1976). *Proc. 12th Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 40.
Fossum, J. G. (1976). *Solid-State Electron* **19**, 269.
Ghosh, A. K., Fishman, C., and Teng, T. (1980). *J. Appl. Phys.* **51**, 446.
Graff, K., and Fischer, H. (1979). Carrier lifetime in silicon and its impact on solar cell characteristics. *In* "Solar Energy Conversion—Solid State Physics Aspects" (B. O. Seraphin, ed.), Topics in Applied Physics, Vol. 31, p. 173. Springer-Verlag, Berlin and New York.
Handy, R. J. (1967). *Solid-State Electron.* **10**, 765.
Heizer, K. W., and Chu, T. L. (1976). *Solid-State Electron.* **19**, 471.
Ho, C. T., and Mathias, J. D. (1978). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-25**, 1332.
Ho, C. T., Bell, R. O., and Wald, F. V. (1977). *Appl. Phys. Lett.* **31**, 463.
Hutchby, J. A., and Fudurich, R. L. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 3140.
Landsberg, P. (1977). *Photochem. Photobiol.* **26**, 313. [Also see P. Landberg and J. Mallinson, *Proc. CNES-CNRS Int. Conf. Solar Electricity*, Paris: CNRS, 1976, p. 27.]
Lindholm, F. A., Fossum, J. G., and Burgess, E. L. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*; p. 33.
Lindholm, F. A., Fossum, J. G., and Burgess, E. L. (1979). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-26**, 165.
Loferski, J. J. (1956). *J. Appl. Phys.* **27**, 777. [Reprinted *in* "Solar Cells" (C. E. Backus, ed.), p. 96. IEEE Press, New York, 1976.]
Mathers, C. D. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 3181.
Mathur, P. C., Sharma, R. P., Saxena, P., and Arora, J. D. (1981). *J. Appl. Phys.* **52**, 3651.
Mitchell, K. W. (1977). *Tech. Dig. IEEE Int. Electron Devices Meeting, Washington, D.C.*, p. 229.
Mitchell, K. W., Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1976). *Solid-State Electron.* **20**, 559.
Mitchell, K. W., Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 4365.

Othmer, S., and Chen, S. C. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1238.
Prince, M. B. (1955). *J. Appl. Phys.* **26,** 534. [Reprinted *in* "Solar Cells" (C. E. Backus, ed.), p. 89. IEEE Press, New York, 1976.]
Pulfrey, D. L. (1978). *Solid-State Electron.* **21,** 519.
Riemer, D. E. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 603.
Rose, A. (1960). *J. Appl. Phys.* **31,** 1640.
Rose, A. (1964). *J. Appl. Phys.* **35,** 2664.
Rothwarf, A. (1976). "Theoretical Prospects of the CdS/$Cu_2S$ Solar Cell," Tech. Rep. NSF/RANN/AER 72-03478 A04/TR 76/1. Inst. Energy Convers., Newark, Delaware.
Rothwarf, A. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1312.
Sahai, R., and Milnes, A. G. (1970). *Solid-State Electron.* **13,** 1289.
Shockley, W., and Queisser, H. J. (1961). *J. Appl. Phys.* **32,** 510.
Shumka, A. (1970). *Proc. 8th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 96.
Spaderna, D. W., and Navon, D. H. (1978). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-25,** 1290.
Sreedhar, A. K., Sharma, B. L., and Purohit, R. K. (1969). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-16,** 309.
Surreze, H. B. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 609.
Sutherland, J. E., and Hauser, J. R. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 939.
Tarr, N. G., and Pulfrey, D. L. (1979). *Solid-State Electron.* **22,** 265.
Vasil'ev, A. M., Evdokimov, V. M., Landsman, A. P., and Milovanov, A. F. (1975). *Geliotekhnika* **11,** 18. [Engl. transl.: *Appl. Sol. Energy* **11,** (1-2), 72 (1975).]
Wolf, M. (1960). *Proc. IRE* **48,** 1246. [Reprinted *in* "Solar Cells" (C. E. Backus, ed.), p. 118. IEEE Press, New York, 1976.]
Wolf, M. (1971). *Energy Convers.* **11,** 63. [Reprinted *in* "Solar Cells" (C. E. Backus, ed.), p. 191. IEEE Press, New York, 1976.]
Wolf, M., and Rauschenbach, H. (1963). *Adv. Energy Convers.* **3,** 455. [Reprinted *in* "Solar Cells" (C. E. Backus, ed.), p. 146. IEEE Press, New York, 1976.]
Wyeth, N. C. (1977). *Solid-State Electron.* **20,** 629.
Wysocki, J. J. (1961). *RCA Rev.* **22,** 57.
Wysocki, J. J., and Rappaport, P. (1960). *J. Appl. Phys.* **31,** 571.

## Глава 4.

Amantea, R. (1980). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27,** 1231.
Baraona, C. R. and Brandhorst, H. W., Jr. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 9.
Berman, P. A. (1972). *Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 281.
Bernard, J., and Mottet, S. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 262.
Bickler, D. G., Gallagher, B. D., and Sanchez, L. E. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 241.
Blakers, A. W., and Green, M. A. (1981). *Appl. Phys. Lett.* **39,** 483.
Brandhorst, H. W., Jr. (1972). *Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 37.
Brandhorst, H. W., Jr. (1977). *Jpn. J. Appl. Phys.* **16,** Suppl. 16-1, 399.
Cabajal, B. G. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 252.
Chai, A-T. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 156.
Chandler, T. C., Jr., Hillborn, R. B , Jr., and Faust, J. W., Jr. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p 282.

Chapin, D. M., Fuller, C. S., and Pearson, G. L. (1954). *J. Appl. Phys.* **25**, 676.
J.-W. Chen and A. G. Milnes (1980). Energy levels in silicon. *In* "Annual Review of Materials Science" (R. A. Huggins *et al.*, eds.), Vol. 10, p. 157. Annual Reviews, Inc., Palo Alto, Calif.
Chiang, S. Y., Carbajal, B. G., and Wakefield, G. F. (1978a). *Proc. 13th Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1290.
Chiang, S. Y., Carbajal, B. G., and Wakefield, G. F. (1978b). *IEEE Trans Electron Devices* **ED-25**, 1405.
Chu, T. L., Chu, S. S., Duh, K. Y., and Yoo, H. I. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 74.
Chu, T. L., Chu, S. S., Stokes, E. D., Lin, C. L., and Abderrassoul, R. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1106.
Ciszek, T. F. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 731.
Ciszek, T. (1982). *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (to be published).
Ciszek, T. F., and Schwuttke, G. H. (1975). *Phys. Status Solidi A* **27**, 231.
Dale, B., and Rudenberg, H. (1960). *Proc. 14th Annu. Power Sources Conf.*
Davis, J. R., Rai-Choudhury, P., Blais, P. D., Hopkins, R. H., and McCormick, J. R. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 106.
Davis, J. R., Rohatgi, A., Rai-Choudhury, P., Blais, P. D., and Hopkins, R. H. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 490.
Dermatis, S. N., Faust, J. W., Jr., and John, H. F. (1965). *J. Electrochem. Soc.* **112**, 792.
Dunbar, P. M., and Hauser, J. R. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 13.
Dunbar, P. M., and Hauser, J. R. (1977). *Solid-State Electron.* **20**, 697.
Duncan, C. S., Seidensticker, R. G., McHugh, J. P., Hopkins, R. H., Skutch, M. E., Driggers, J. M., and Hill, F. E. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 25.
Fahrenbruch, A., and Bube, R. H. ((1974). *J. Appl. Phys.* **45**, 1264.
Faith, T. J. (1972). *Proc. 9th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 292.
Feldman, C., Blum, N. A., and Satkiewicz, F. G. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 391.
Fischer, H. (1978). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., 1st, Luxembourg, 1977* p. 52. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Fischer, H., and Pschunder, W. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 25.
Fischer, H. and Pschunder, W. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 86.
Fossum, J. G., Lindholm, F. A., and Shibib, M. A. (1979). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-26**, 1294.
Fossum, J. G., Nasby, R. D., and Pao, S. C., (1980). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, 785.
Frank, R. J., and Goodrich, J. L. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 423.
Frisson, L., Lauwers, P., Bulteel, P., De Smet, L., Mertens, R., Govaerts, R., and Van Overstraeten, R. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 590.
Godfrey, R. B., and Green, M. A. (1979). *Appl. Phys. Lett.* **34**, 790.
Godlewski, M., Baraona, C. R., and Brandhorst, H. W., Jr. (1973). *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 40.
Godlewski, M. P., Brandhorst, H. W., Jr., and Baraona, C. R. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 32.

Goradia, C., and Goradia, M. G. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 789.

Graff, K., and Fischer, H. (1979). Carrier lifetime in silicon and its impact on solar cell characteristics. *In* "Solar Energy Conversion—Solid State Physics Aspects" (B. O. Seraphin, ed.), *Topics in Applied Physics*, vol. 31, p. 204. Springer-Verlag, Berlin and New York.

Green, M. A., Godfrey, R. B., and Davies, L. W. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 651.

Grenon, L. A., and Coleman, M. G. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 246.

Grove, A. S. (1967). "Physics and Technology of Semiconductor Devices," p. 25. Wiley, New York.

Hall, R. N. (1981). *Solid-State Electron.* **24**, 595.

Hauser, J. R., and Dunbar, P. M. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 305.

Heaps, J. D., Zook, J. D., Grung, B. L., and Butter, C. D. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 39.

Hill, D. E., Gutsche, H. W., Wang, M. S., Gupta, K. P., Tucker, W. F., Dowdy, J. D., and Crepin, R. J. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 112.

Hoffman, H. (1981). *J. Appl. Phys.* **52**, 4070.

Hu, C. and Drowley, C. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 786.

Hunt, L. P. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 259

Hunt, L. P., Dosaj, W. D., McCormick, J. R., and Crossman, L. D. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 125.

Iles, P. A., and Soclof, S. I. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 19.

Im, H.-B., Matthews, H. E., and Bube, R. H. (1970). *J. Appl. Phys.* **41**, 2581.

Jewett, D. N. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 376.

Kalejs, J. P., Mackintosh, B. H., Sachs, E. M., and Wald, F. V. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 13.

Khattak, C. P., and Schmid, F. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 484.

Kirkpatrick, A. R., Minnucci, J. A., Shaughnessy, T. S., and Greenwald, A. C. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 299.

Kirkpatrick, A. R., Minnucci, J. A., Greenwald, A. C., and Josephs, R. H. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 706.

Kressel, H., D'Aiello, R. V., and Robinson, P. H. (1976). *Appl. Phys. Lett.* **28**, 157.

LaBelle, H. E., Jr., and Mlavsky, A. I. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 571.

Landis, G. A. (1981). *Solar Cells* **3**, 91.

Lanyon, H. P. D. (1981). *Solar Cells* **3**, 289.

Lesk, I. A., Baghdadi, A., Gurtler, R. W., Ellis, R. J., Wise, J. A., and Coleman, M. G. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 173.

Lindholm, F. A., Li, S. S., and Sah, C. T. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 3.

Lindholm, F. A., Neugroschel, A., Pao, S. D., Fossum, J. G., and Sah, C. T. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaics Specialist Conf.*, p. 1300.

Lindmayer, J. (1978a). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1096.

Lindmayer, J. (1978b). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf. 1st, Luxembourg, 1977*, p. 825. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.

Lindmayer, J., and Allison, J. F. (1973). *COMSAT Tech. Rev.* **3**, 1. [Reprinted *in* "Solar Cells" (C. E. Backus, ed.), p. 209. IEEE Press, New York, 1976.]

Lindmayer, J., and Wrigley, C. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 53.

Mandelkorn, J., and Lamneck, J. H. (1972). *Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 66.
Mandelkorn, J., and Lamneck, J. H. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 36.
Mandelkorn, J., Lamneck, J. H., and Scudder, L. R. (1973). *Proc. 10th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 207.
Matlock, J. H. (1979). *Semiconductor International* **2**, 33 (October).
Maycock, P. B., and Wakefield, G. F. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 252.
Mlavsky, A. I., Serreze, H. B., Stormont, R. W., and Taylor, A. S. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 160.
Muller, J. C., Grob, A., Grob, J. J., Stuck, R., and Seffert, P. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 711.
Noel, G. T., Kulkarni, S., Wolf, M., Pope, D. P., and Graham, C. D., Jr. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 168.
O'Donnell, D. T., Robb, S. P., Rule, T. T., Sanderson, R. W., and Backus, C. E. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 804.
Pschunder, W., and Fischer, H. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 270.
Rahilly, W. P., Scott-Monck, J., Anspaugh, B., and Docker, D. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 276.
Ralph, E. L. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 315.
Rasch, K. D., Roy, K., Schilling, R., and Fischer, H. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 141.
Ravi, K. V., Serreze, H. E., Bates, H. E., Morrison, A. D., Jewett, D. N., and Ho, J. C. T. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 280.
Redfield, D. (1980). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, 766.
Redfield, D. (1981). *Solar Cells* **3**, 313.
Riel, R. K. (1973). Status of silicon web solar cells. *In* "Proc. Photovoltaic Conversion of Solar Energy for Terrestrial Applications, Vol. 2," NSF-RANN Workshop, Cherry Hill, New Jersey, NSF-RANN-74-013, p. 36.
Rittner, E. S. (1977). *J. Energy* **1**, 9.
Robinson, P. H., D'Aiello, R. V., Richman, D., and Faughnan, B. W. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1111.
Runyan, W. R. (1965). "Silicon Semiconductor Technology." McGraw-Hill, New York.
Scott-Monck, J. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 421.
Schwuttke, G. H. (1979). *Proc. 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Berlin, 1979 (R. Van Overstraeten and W. Palz, ed.), p. 130. D. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Seidensticker, R. G., Scudder, L., and Brandhorst, H. W., Jr. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 299.
Seidensticker, R. G., Kothmann, R. E., McHugh, J. P., Duncan, C. S., Hopkins, R. H., Blais, P. D., Davis, J. R., and Rohatgi, A. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, p. 358.
Shah, P., and Fuller, C. B. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 286.
Shewmon, P. G. (1963). "Diffusion in Solids." McGraw-Hill, New York.
Shibib, M. A., and Fossum, J. G. (1981). *J. Appl. Phys.* **52**, 1072.
Shibib, M. A., Lindholm, F. A., and Therez, F. (1979). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-26**, 959.
Siekhaus, W. (1976). Personal communication.
Smits, F. M. (1976). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-23**, 640.

Storti, G., Wrigley, C., Wohlgemuth, J., Whitehouse, D., and Scheinine, A. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 137.
Tscholl, E. (1968). *Philips Res. Rep. Suppl.* **6**, 1.
Tsuya, N., *et al.* (1980). *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, Suppl. 19-1, 655. [Also see K. I. Arai, N. Tsuya, and T. Takeuchi, *Proc. 14th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, (1980) p. 31.]
Van Aerschodt, A. E., Capart, J. J., David, K. H., Fabbricotti, M., Heffels, K. H., Loferski, J. J., and Reinhartz, K. K. (1971). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-18**, 471.
Van Overstraeten, R., and Nuyts, W. (1969). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-16**, 632.
Varma, R., and Swerdling, S. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 293.
von Roos, O. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 3510. [Also see *J. Appl. Phys.* **50**, 5371 (1979).]
Wakefield, G. F., Maycock, P. D., and Chu, T. L. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 49.
Weizer, V. G., Brandhorst, H. W., Broder, J. D., Hart, R. E., and Lamneck, J. H. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1327.
Westbrook, R. D., and Polgreen, T. L. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 67.
Wolf, M. (1971). *Energy Convers.* **11**, 63. [Reprinted *in* "Solar Cells" (C. E. Backus, ed.), p. 191. IEEE Press, New York 1976.]
Wolf, M. (1972). *Proc. Annu. Power Sources Symp., 25th*, p. 120. [Reprinted *in* "Solar Cells" (C. E. Backus, ed.), p. 38. Wiley (Interscience), New York, 1976.]
Wolf, M. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 306.
Wolf, M. (1980). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, 751.
Wolf, M., MacDiarmid, A. G., Noel, G. T., and Thallum, K. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 137.
Wrigley, C. (1977). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 343.

## Глава 5.

Alferov, Z. I., Andreev, U. M., Kagan, M. B., Protasov, I. I., and Trofim, V. G. (1971). *Sov. Phys.—Semicond.* **4**, 2047. [*Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **4**, 2378 (1970).]
Bachmann, K. J., Schreiber, H., Jr., Sinclair, W. R., Schmidt, P. H., Thiel, F. A., Spencer, E. G., Pasteur, G. Feldmann, W. L., and Sree Harsha, K. S. (1979). *J. Appl. Phys.* **50**, 3441.
Balch, J. W., and Anderson, W. W. (1972). *Phys. Status Solidi A* **9**, 567.
Bettini, M., Bachmann, K. J., Buehler, E., Shay, J. L., and Wagner, S. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 1603.
Bettini, M., Bachmann, K. J., and Shay, J. L. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 865.
Buch, F., Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 1596.
Bucher, E. (1978). *Appl. Phys.* **17**, 1.
Casey, H. C., Jr., and Panish, M. B. (1978a). "Heterostructure Lasers, Part A." Academic Press, New York.
Casey, H. C., Jr., and Panish, M. B. (1978b). "Heterostructure Lasers, Part B." Academic Press, New York.
Chynoweth, T. A., and Bube, R. H. (1980). *J. Appl. Phys.* **51**, 1844.
Dapkus, P. D., Dupuis, R. D., Yingling, R. D., Yang, J. J., Simpson, W. I., Moudy, L. A., Johnson, R. E., Campbell, A. G., Manasevit, H. M., and Ruth, R. P. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 960.

Dawson, L. R. (1972). *In* "Progress in Solid-State Chemistry (H. Reiss and J. O. McCaldin, eds.), p. 117. Pergamon, Oxford.

Dupuis, R. D., Dapkus, P. D., Yingling, R. D., and Moudy, L. A. (1977). *Appl. Phys. Lett.* **31**, 201.

Ettenberg, M., and Kressel, H. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 1538.

Ewan, J., Knechtli, R. C., Loo, R., and Kamath, G. S. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 941.

Fahrenbruch, A. L. (1977). *J. Cryst. Growth* **39**, 73.

Fahrenbruch, A. L., and Aranovich, J. (1979). Heterojunction phenomena and interfacial defects in photovoltaic converters. *In* "Solar Energy Conversion—Solid State Physics Aspects" (B. O. Seraphin, ed.), Topics in Applied Physics, Vol. 31, p. 257. Springer-Verlag, Berlin and New York.

Fan, J. C.-C., and Bozler, C. O. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 953. [Also see J. C.-C. Fan, C. O. Bozler, and R. L. Chapman, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 390 (1978).]

Feigelsen, R. S., N'Diaye, A., Yin, S.-Y., and Bube, R. H. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 3162.

Galavanov, V. V., Kundukhov, R. M., and Nasledov, D. N. (1967). *Sov. Phys.—Solid State* **8**, 2723.

Gaugash, P. V., Kas'yan, V. A., Kovol'kov, V. I., and Rakhimov, N. R. (1976). *Sov. Phys.—Semicond.* **9**, 1239.

Gobat, A. R., Lamorte, M. F., and McIver, G. W., (1962). *IRE Trans. Mil. Electron.* **6**, 20.

Hovel, H. J. (1973). *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 34.

Hovel, H. J. (1975). "Solar Cells." Semiconductors and Semimetals, Vol. 11. Academic Press, New York.

Hutchby, J. A. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 571.

Hutchby, J. A., and Fudurich, R. L. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 3140, 3152.

James, L. W., and Moon, R. L. (1975). *Appl. Phys. Lett.* **26**, 476.

Jenny, D. A., Loferski, J. J., and Rappaport, P. (1956). *Phys. Rev.* **101**, 1208.

Johnston, W. D., and Callahan, W. M. (1976). *Appl. Phys. Lett.* **28**, 150.

Kordos, P., and Pearson, G. L. (1980). *Solid-State Electron* **23**, 399.

Kordos, P., Powell, R. A., Spicer, W. E., Pearson, G. L., and Panish, M. B. (1979). *Appl. Phys. Lett.* **34**, 366.

Lee, S. C., and Pearson, G. L. (1980). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, 844.

Loo, R., Goldhammer, L., Anspaugh, B., Knechtli, R. C., and Kamuth, G. S. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 562.

Manasevit, H. M., Hess, K. L., Dapkus, P. D., Ruth, R. P., Yang, J. J., Campbell, A. G., Johnson, R. E., Moudy, L. A., Bube, R. H., Fabick, L. B., Fahrenbruch, A. L., and Tsai, M.-J. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 165.

Marfaing, Y., and Chevallier, J. (1971). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-18**, 465.

Milnes, A. G., and Feucht, D. L. (1972). "Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions," p. 8. Academic Press, New York.

Sahai, R., Edwall, D. D., and Harris, J. S., Jr. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 946.

Sekela, A. M., Feucht, D. L., and Milnes, A. G. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 373.

Shay, J. L., Wagner, S., Bachmann, K. J., and Buehler, E. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 614.

Shay, J. L., Wagner, S., Bettini, M., Bachmann, K. J., and Buehler, E. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 483.

Shen, L. C.-C. (1976). Ph.D. Thesis, Dept. Electr. Eng., Stanford Univ., Stanford, California.

Shen, Y. D., and Pearson, G. L. (1979). *Solar Energy Materials* **2**, 31.

Sree Harsha, K. S., Bachmann, K. J., Schmidt, P. H., Spencer, E. G., and Thiel. F. A. (1977). *Appl. Phys. Lett.* **30**, 645.
Tsai, M.-J., Fahrenbruch, A. L., and Bube, R. H. (1980). *J. Appl. Phys.* **51**, 2696.
Tauc, J. (1957). *Rev. Mod. Phys.* **29**, 308.
Van der Plas, H., James, L. W., Moon, R. L., and Nelson, N. J. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 934.
Wagner, S., Shay, J. L., Bachmann, K. J., and Buehler, E. (1975). *Appl. Phys. Lett.* **26**, 229.
Walker, G. H., and Conway, E. J. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 575.
Weider, H. H. (1979). *In* "Insulating Films on Semiconductors, 1979" (G. G. Roberts and M. J. Morant, eds.), p. 234. Inst. Phys. Conf. Series No. 50, Bristol, U.K.
Woodall, J. M., and Hovel, H. J. (1972). *Appl. Phys. Lett.* **21**, 379.
Woodall, J. M., and Hovel, H. J. (1975). *Appl. Phys. Lett.* **27**, 447.
Woodall, J. M., and Hovel, H. J. (1977). *Appl. Phys. Lett.* **30**, 492.
Yang, H. T., Shen, Y.-D., Edwall, D., Miller, D. L., and Harris, J. S. (1980). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, 851.
Yoshikawa, A., and Sakai, Y. (1975). *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**, 1547.
Yoshikawa, A., and Sakai, Y. (1977). *Solid-State Electron.* **20**, 133.

## Глава 6.

Aleksandrov, L. N. (1972). Structure and properties of transition layers formed in the epitaxy process. *Phys. Status Solidi A* **11**, 9.
Aleksandrov, L. N. (1979). Epitaxial interfaces between semiconductors. *Surf. Sci.* **86**, 144.
Amith, A. (1978). *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 353.
Anderson, J. C. (1970). *Adv. Phys.* **19**, 311.
Armstrong, R. W., Taylor, M. E., Storti, G. M., and Johnson, S. M. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 196.
Aspnes, D. E. (1976). "Optical Properties of Solids—New Developments" (B. O. Seriphin, ed.), p. 799. North-Holland Publ., Amsterdam.
Baccarani, G., Ricco, B., and Spadini, G. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 5565.
Bagley, B. G., Aspnes, D. E., and Mogab, C. J. (1979). *Bull. Am. Phys. Soc.* **24**, 363.
Bashara, N. M., and Assam, S. C., eds. (1976). "Ellipsometry," p. 37. North-Holland Publ., Amsterdam.
Belouet, C. (1980). *J. Cryst. Growth* **50**, 279.
Belouet, C., Fabre, E., Makram-Edeid, S. M., Phuoc, N.-T., and Texier, C. (1979). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., 2nd, Berlin* p. 114. D. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Bloem, J., Giling, L. J., Graef, M. W. M., and de Moor, H. H. C. (1979). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., 2nd, Berlin*, p. 759. D. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Blount, G. H., Bube, R. H., and Robinson, A. L. (1970). *J. Appl. Phys.* **41**, 2190.
Brodie, D. E., Singh, R., Morgan, J. H., Leslie, J. D., Moore, C. J., and Dixon, A. E. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 468.
Bube, R. H. (1975). Electronic Transport in polycrystalline films. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **5**, 201.
Bujatti, M., and Marcelja, F. (1972). *Thin Solid Films* **11**, 249.
Card, H. C., and Hwang, W. (1980). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, 700.
Card, H. C., and Yang, E. S. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 397.
Casey, H. C., Jr., and Panish, M. B. (1978). "Heterostructure Lasers, Part B." Academic Press, New York.

Chopra, K. L., and Kahn, I. H. (1967). *Surf. Sci.* **6**, 33.
Chu, T. L. (1978). "SERI Semi-Annual Silicon Project Review Meeting." Unpublished.
Chu, T. L. Mollenkopf, H. C., Singh, K. N., Chu, S. S., and Wu, I. C. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 303.
Clark, A. H. (1980). Optical properties of polycrystalline semiconductor films. *In* "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices" (L. L. Kazmerski, ed.), p. 135. Academic Press, New York.
Cohen, M. J., Paul, M. D., Miller, D. L., Waldrop, J. R., and Harris, J. S., Jr. (1980). *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 899.
Cowher, M. E., and Sedgwick, T. O. (1972). *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1565.
Daud, T., and Koliwad, K. M. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 503.
Daud, T., Koliwad, K. M., and Allen, F. G. (1978). *Appl. Phys. Lett.* **33**, 1009.
Dexter, D. L., and Seitz, F. (1952). *Phys. Rev.* **86**, 964.
DiStefano, T. H., and Cuomo, J. J. (1977). *Appl. Phys. Lett.* **30**, 351.
Dow, J. D., and Redfield, D. (1972). *Phys. Rev. B* **5**, 594.
Dresner, J., and Stringfellow, G. B. (1968). *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 303.
Elbaum, C. (1974). *Phys. Rev. Lett.* **32**, 376.
Fagen, E. A. (1979). *J. Appl. Phys.* **50**, 6505.
Feldman, C., Blum, N. A., Charles, H. K., Jr., and Satkiewicz, F. G. (1978). *J. Electron. Mater.* **7**, 309.
Filinsky, I. (1972). *Phys. Status. Solidi B* **49**, 577.
Fischer, H., and Pschunder, W. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 86.
Fossum, J. G., and Lindholm, F. A. (1980a). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, 692.
Fossum, J. G., and Lindholm, F. A. (1980b). *IEEE Electron Device Lett.* **EDL-1**, 267.
Fossum, J. G., Neugroschel, A., Lindholm, F. A., and Mazer, J. A. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 184.
Fraas, L. M. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 871.
Fraas, L. M. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1316.
Fraas, L. M., and Zonio, K. (1980). The electronic structure of grain boundaries in polycrystalline semiconductor thin films. *In* "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices" (L. L. Kazmerski, ed.), p. 153. Academic Press, New York.
Fraas, L. M., Bleha, W., P., and Braatz, P. (1975). *J. Appl. Phys.* **46**, 491.
Fripp, A. L., Jr. (1975a). *IEEE Trans. Parts. Hybrids Packag.* **PHP-11**, 239.
Fripp, A. L., Jr. (1975b). *J. Appl. Phys.* **46**, 1240.
Ghandi, S. K., Borrego, J. M., Reep, D., Hsu, Y.-S., and Pande, K. P. (1979). *Appl. Phys Lett.* **34**, 699.
Ghosh, A. K., Rose, A., Maruska, H. P., Eustace, D., and Feng, T. (1980a). *Appl. Phys Lett.* **37**, 544.
Ghosh, A. K., Fishman, C., and Feng, T. (1980b). *J. Appl. Phys.* **51**, 446.
Gilles, J., and Van Cakenberghe, J. (1958). *Nature (London)* **182**, 862.
Gold, R. B. (1980). Ph. D. Thesis, Stanford Univ., Stanford Calif.
Graef, M. W. M., Giling, L. J., and Bloem, J. (1977). *J. Appl. Phys.* **48**, 3937.
Graef, M. W. M., Bloem, J., Giling, L. J., Monkowski, J. R., and Maes, J. W. C *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., 2nd. Berlin*, p. 65. D. Reidel Pub drecht, Netherlands.
Green, M. A. (1978). *Solid-State Electron.* **21**, 1139.
Guenther, R. G. (1966). "The Use of Thin Films in Physical Investigations" derson, ed.), p. 213. Academic Press, New York.
Hall, R. N. (1952). *Phys. Rev.* **87**, 387.

Hanoka, J. I. (1980). *Solar Cells* **1**, 123.
Hasson, G., Boos, J.-Y., Herbeuval, I., Biscondi, M., and Goux, C. (1972). *Surf. Sci.* **31**, 115.
Heavens, O. S. (1965). "Optical Properties of Thin Solid Films." Dover, New York.
Helmreich, D., and Seiter, H. (1979). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., 2nd. Berlin*, p. 742. D. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Henry, C. H., Logan, R. A., and Merrit, F. R. (1977). *Appl. Phys. Lett.* **31**, 454.
Henry, C. H., Logan, R. A., and Merrit, F. R. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 3530.
Hilborn, R. B., Jr., and Lin, T. (1976). *Proc. National Workshop on Low Cost Solar Cells*. Unpublished.
Holt, D. B. (1974). The growth and structure of epitaxial films and heterojunctions of II–VI compounds, *Thin Solid Films* **24**, 1.
Hwang, W., Panayotatos, P., Poon, E., and Card, H. C. (1981). *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 871.
Inoue, N., Wilmsen, C. W., and Jones, K. A. (1981). *Solar Cells* **3**, 35.

Itoh, H., Saitoh, T., Nakamura, N., Matsubara, S., Warabisako, T., and Tokuyama, T. (1978). *J. Cryst. Growth* **45**, 446.
Juruzik, J., and Zdanowicz, L. (1980). *Thin Solid Films* **67**, 285.
Kahle, W., and Berger, H. (1970). *Phys. Status Solidi A* **2**, 717.
Kamieniecki, E. (1976). *J. Phys. C.* **9**, 1211.
Kamins, T. I. (1971). *J. Appl. Phys.* **42**, 4357.
Kamins, T. I., Manoliu, J., and Tucker, R. N. (1972). Diffusion of impurities in polycrystalline Si. *J. Appl. Phys.* **43**, 83.
Kazmerski, L. L. (1978). *Solid-State Electron.* **21**, 1545.
Kazmerski, L. L. (1980a). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 281.
Kazmerski, L. L. (1980b). Electrical properties of polycrystalline semiconductor thin films. *In* "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices" (L. L. Kazmerski, ed.), p. 59. Academic Press, New York.
Kazmerski, L. L., and Juang, Y. I. (1977). *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 769.
Kazmerski, L. L., Berry, W. B., and Allen, C. W. (1972). *J. Appl. Phys.* **43**, 3515.
Kazmerski, L. L., Ireland, P. J., and Sheldon, P. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1311.
Kim, K. M., Cullen, G. W., Berkman, S., and Bell, A. E. (1977). "Silicon Ribbon Growth by the Inverted Stepanov Technique." Final Report, DOE/JPL-954465. (Available from National Technical Information Service, Springfield, Virginia.)
Koliwad, K. M., and Daud, T. (1980). *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1204.
Koliwad, K. M., Daud, T., and Liu, J. K. (1979). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., 2nd. Berlin*, p. 710. D. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Korsh, G. J., and Muller, R. S. (1978). *Solid-State Electron.* **21**, 1045.
Krajenbrink, F., Hoberg, P., Montano, H., and Zonio, K. (1981). *J. Appl. Phys.* **52**, 1524.
Kumagawa, M., Sinami, H., Terasaki, T., and Nishizawa, J. (1968). *Jpn. J. Appl. Phys.* **7**, 1332.
Lanza, C., and Hovel, H. J. (1977). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-24**, 392.
Lanza, C., and Hovel, H. J. (1980). *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-27**, 2085.
Leamy, H. J., Pike, G. E., and Seager, C. H., eds. (1982). "Grain Boundaries in Semiconductors" (*Proc. Mater. Res. Soc. Meet., Boston, 1981*). North-Holland Publ., Amsterdam.
Lesk, I. A., Baghdadi, A., Gurtler, R. W., Ellis, R. J., Wise, J. A., and Coleman, M. G. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 173.

Lindholm, F. A., and Fossum, J. G. (1981). *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 422.
Lopez-Otero, A. (1977). *J. Cryst. Growth* **42**, 157.
Lopez-Otero, A. (1978). *Thin Solid Films* **49**, 3.
Maissel, L. and Glang, R. (1970). "Handbook of Thin Film Technology." McGraw-Hill, New York.
Makino, T., Nakamura, H., and Nakashita, T. (1980). *J. Appl. Phys.* **51**, 5868.
Makram-Ebeid, S. M. (1979). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., 2nd. Berlin*, p. 792. D. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Manasevit, H. M. (1974). A survey of the heteroepitaxial growth of semiconductor films on insulating substrates. *J. Cryst. Growth* **22**, 125.
Martinez, J., and Piqueras, J. (1980). *Solid-State Electron.* **23**, 297.
Maruska, H. P., Ghosh, A. K., Rose, A., and Feng, T. (1980). *Appl. Phys. Lett.* **36**, 381.
Mataré, H. F. (1971). "Defect Electronics in Semiconductors." Wiley (Interscience), New York.

McKelvey, J. P. (1957). *Phys. Rev.* **106**, 910.
McKelvey, J. P. (1961). *J. Appl. Phys.* **32**, 442.
Merchant, P., and Elbaum, C. (1976). *Solid State Commun.* **20**, 775.
Merchant, P., and Elbaum, C. (1979). *Phys. Rev. B* **19**, 2992.
Miller, G. L., and Orr, W. A. (1980). *Appl. Phys. Lett.* **37**, 1100.
Milnes, A. G., and Feucht, D. L. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 997.
Morrison, S. R. (1956). *Phys. Rev.* **104**, 619.
Movchan, B. A., and Demchishin, A. V. (1969). *Fiz. Metal. Metalloved.* **28**, 653. (In Russian.)
Mueller, R. K. (1961). *J. Appl. Phys.* **32**, 635, 640.
Nelson, R. J., Williams, J. S., Leamy, H. J., Miller, B., Casey, H. C., Jr., Parkinson, B. A., and Heller, A. (1980). *Appl. Phys. Lett.* **36**, 76.
Pearson, G. L. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 459.
Petritz, R. L. (1956). *Phys. Rev.* **104**, 1508.
Petritz, R. L. (1958). *Phys. Rev.* **110**, 1254.
Pike, G. E., and Seager, C. H. (1979). *J. Appl. Phys.* **50**, 3414.
Raghuran, A. C., and Bunshah, R. F. (1972). *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 1385.
Rai-Choudhury, P., and Hower, P. L. (1973). *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1761.
Rasmanis, E. (1963). *Semicond. Prod. Solid State Technol.* June, p. 30.
Rasminis, E. (1964). U.S. Patent No. 3,139,361.
Redfield, D. (1981). *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 1179.
Robinson, P. H., and D'Aiello, R. V. (1981). *Appl. Phys. Lett.* **39**, 63.
Romeo, N. (1981). *J. Cryst. Growth* **52**, 692.
Rothwarf, A. (1976). *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 488.
Sato, H. (1972). Film growth. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2**, 217.
Schins, W. J. H., Bezemer, J., and Radelaar, S. (1979). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf. 2nd, Berlin*, p. 734. D. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Scholz, H., and Kluckhow, R. (1967). *In* "Crystal Growth" (H. S. Peiser, ed.), Proc. Inter. Conf. Cryst. Growth, Boston, p. 475. Pergamon, Oxford.
Schwuttke, G. H. (1979). *Proc. EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., 2nd, Berlin*, pp. 123, 130. D. Reidel Publ., Dordrecht, Netherlands.
Seager, C. H. (1981). *J. Appl. Phys.* **52**, 3960.
Seager, C. H., and Castner, T. G. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 3879.
Seager, C. H., and Ginley, D. S. (1979). *Appl. Phys. Lett.* 34, 337.

Seager, C. H., and Pike, G. E. (1979). *Appl. Phys. Lett.* **35**, 709; errata, *Appl. Phys. Lett.* **37** 251 (1980).
Seager, C. H., Ginley, D. S., and Zook, J. D. (1980). *Appl. Phys. Lett.* **36**, 831.
Seto, J. Y. (1975). *J. Appl. Phys.* **46**, 5247.
Shigeta, J., Kotera, N., and Oi, T. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 621.
Shockley, W. (1949). *Bell Syst. Tech. J.*, **28**, 435.
Shockley, W. (1950). "Electrons and Holes in Semiconductors." Van Nostrand, Princeton, New Jersey.
Shockley, W., and Read, W. T. (1952). *Phys. Rev.* **87**, 835.
Siekhaus, W. (1976). Personal communication.
Soclof, S. I., and Iles, P. A. (1975). *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 56.
Sosnowski, L. (1959). *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 142.
Stratton, R. (1956). *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **69**, 513.
Szczyrbowski, J., and Czapla, A. (1977). *Thin Solid Films* **46**, 127.
Tarng, M. L. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 4069.
Taylor, W. E., Odell, N. H., and Fan, H. Y. (1952). *Phys. Rev.* **88**, 867.
Thornton, J. A. (1974). *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 666.
Tsai, M.-J., and Bube, R. H. (1978). *J. Appl. Phys.* **49**, 3397.
Vogel, F. L., Read, W. T., and Lovell, L. C. (1954). *Phys. Rev.* **94**, 1791.
Volger, J. (1950). *Phys. Rev.* **79**, 1023.
Wertheim, G. K., and Pearson, G. L. (1957). *Phys. Rev.* **107**, 694.
Wu, C., and Bube, R. H. (1974). *J. Appl. Phys.* **45**, 648.
Yang, E. S., Poon, E. K., Wu, C. M., Hwang, W., and Card, H. C. (1981). *IEEE Trans. Electron Devices.* **ED-28**, 1131.
Yang, J. J. J., Dapkus, P. D., Dupuis, R. D., and Yingling, R. D. (1980). *J. Appl. Phys.* **51**, 3795.
Yeh, Y. C. M., Ernest, F. P., and Stirn, R. J. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 966.
Young, R. T., Lu, M. C., Westbrook, R. D., and Jellison, G. E., Jr. (1981). *Appl. Phys. Lett.* **38**, 628.
Zook, J. D., Schuldt, S. B., Maciolek, R. B., and Heaps, J. D. (1977). "Silicon on Ceramic Process." Annual Report No. 2, ERDA/JPL/954356-77/3. Unpublished
Zook, J. D., Schuldt, S. B., Maciolek, R. B., and Heaps, J. D. (1978). *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, p. 472.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. **Алферов Ж.И., Андреев В.М.** Перспективы фотоэлектрического метода преобразования солнечной энергии/ Преобразование солнечной энергии/ Под ред. Н.Н. Семенова. Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1981.

2. **Новые** модели солнечных элементов и перспективы их оптимизации/ Н.С. Лидоренко, В.М. Евдокимов, А.К. Зайцева и др.// Гелиотехника. 1978. № 3. С. 3–17.

3. **Васильев А.М., Ландоман А.П.** Полупроводниковые фотопреобразователи. М.: Сов. радио, 1971.

4. **Колтун М.М.** Оптика и метрология солнечных элементов. М.: Наука, 1985.

5. **Раушенбах Г.** Справочник по проектированию солнечных батарей: Пер. с англ./ Под ред. М.М. Колтуна. М.: Энергоатомиздат, 1983.

6. **Фистуль В.И.** Введение в физику полупроводников. М.: Высшая школа, 1975.

7. **Глиберман А.Я., Ковалев И.И., Четверикова Г.А.** Фотопреобразователи в науке и технике// Итоги науки и техники. Сер. Электроника и ее применение. М.: ВИНИТИ, 1980. Т. 12.

8. **Солнечные** батареи/ В.М. Евдокимов, М.Б. Каган, М.М. Колтун, А.Х. Черкасский// Итоги науки и техники. Сер. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. М.: ВИНИТИ, 1977. Т. 3.

9. **Крейнин Л.Б., Гвгорьева Г.М.** Солнечные батареи в условиях воздействия космической радиации// Итоги науки и техники. Сер. Исследование космического пространства. М.: ВИНИТИ, 1979. Т. 13. С. 128.

10. **Разработка** солнечных батарей для межпланетных автоматических станций "Венера-9", "Венера-10" и для программы "Луноход"/ Г.С. Далецкий, М.Б. Каган, М.М. Колтун, В.М. Кузнецов// Гелиотехника. 1979. №4.

11. **Исследованвя** по высокоэффектнвиым гетерофотопреобразователям в системе GaAs–AlAs/ Н.С. Лидоренко, В.М. Тучкевич, Ж.И. Алферов и др.// Тр. Всемирного электротехнического конгресса, 1977.

12. **Солнечные** преобразователи на основе гетеропереходов $p$-$Al_xGa_{1-x}$ – $n$-GaAs/ Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, М.Б. Каган и др.// Физика и техника полупроводников, 1970. Т. 4.

13. **Кремниевые** фотопреобразователи для наземной солнечной энергетики. Проблемы и пути создания крупномасштабного производства/ А.С. Арджанов, М.Б. Закс, В.В. Касаткн и др.// Тезисы докладов II Всесоюзной конференции "Возобновляемые источники энергии". Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1985.

14. **Чопра К., Дас С.** Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ./ Под ред. М.М. Колтуна. М.: Мир, 1986.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

*Предисловие к русскому изданию* . . . . . 3
*Предисловие* . . . . . 5
*Список обозначений* . . . . . 7
*Глава 1. УРАВНЕНИЕ ПЕРЕНОСА* . . . . . 10

1.1. Обзор . . . . . 10
1.2. Основные составляющие уравнения переноса . . . . . 12
1.3. Вывод уравнения переноса . . . . . 14
1.4. Решение уравнения переноса . . . . . 16
1.4.1. Граничные условия . . . . . 16
1.4.2. Поглощающий слой полубесконечной толщины . . . . . 16
1.4.3. Поглощающий слой конечной толщины при налични рекомбинации носителей на тыльной поверхности . . . . . 19
1.4.4. Генерация фототока в структуре с $p-n$-переходом . . . . . 19
1.5. Специальные вопросы . . . . . 21
1.5.1. Влияние электрического поля . . . . . 21
1.5.2. О постоянстве фототока в области перехода . . . . . 23
1.5.3. Влияние высокого уровня инжекции . . . . . 24
1.5.4. Анализ принятых допущений . . . . . 25
1.6. Измерение времени жизни и диффузионной длины неосновных носителей заряда . . . . . 28
1.6.1. Измерения $\tau$ методом Хайнса–Шокли при наличии электрического поля . . . . . 29
1.6.2. Затухание фотопроводимости . . . . . 30
1.6.3. Поверхностная фото-ЭДС . . . . . 32
1.6.4. Фотоэлектромагнитный эффект . . . . . 33
1.6.5. Ток, возбуждаемый электронным и световым пучками . . . . . 33
1.6.6. Затухание напряжения холостого хода . . . . . 36
1.6.7. Релаксация емкости структуры металл–диэлектрик–полупроводник . . . . . 37

*Глава 2. ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПЕРЕХОДЫ* . . . . . 39

2.1. Введение . . . . . 39
2.2. Гомогенные переходы . . . . . 41
2.2.1. Свойства потенциального барьера в области перехода . . . . . 42
2.2.2. Диффузионный механизм протекания тока в гомопереходах с $p$- и $n$-областями бесконечно большой и конечной толщины 45
2.2.3. Положение квазиуровней Ферми в обедненном слое . . . . . 49
2.2.4. Рекомбинационно-генерационный процесс в обедненном слое 50
2.2.5. Вольт-амперные характеристики элементов с гомогенным переходом при различных механизмах переноса носителей заряда . . . . . 55
2.2.6. Трехмерные объемные эффекты в гомогенных переходах 57
2.2.7. Модификации структуры солнечного элемента с гомогенным переходом . . . . . 59
2.3. Гетеропереходы . . . . . 59
2.3.1. Основная модель . . . . . 61
2.3.2. Сродство к электрону и разрывы энергетических зон . . . . . 64
2.3.3. Справедливость модели резкого перехода . . . . . 64

2.4. Усовершенствованные модели гетероперехода . . . . . 65
2.4.1. Физическая природа энергетических состояний на границе раздела . . . . . 65
2.4.2. Влияние поверхностных состояний на электрические свойства гетеропереходов . . . . . 68
2.4.3. Диполи на границе раздела . . . . . 72
2.5. Модели кинетических явлений в гетеропереходах . . . . . 72
2.5.1. Инжекция и диффузия носителей в квазинейтральных областях . . . . . 73
2.5.2. Рекомбинация и генерация носителей в обедненном слое . . . . 73
2.5.3. Прямая рекомбинация носителей заряда через состояния на граннце раздела, определяемая высотой барьера Шоттки 74
2.5.4. Протекание тока, обусловленное рекомбинацией носителей заряда на границе раздела . . . . . 74
2.5.5. Туннелирование носителей . . . . . 75
2.5.6. Термическая активация и туннелирование . . . . . 77
2.5.7. Гетероструктуры . . . . . 82
2.6. Барьеры Шоттки, структуры металл–диэлектрик полупроводник и полупроводник диэлектрик полупроводник . . . . . 83
2.6.1. Исходная модель барьера Шоттки . . . . . 84
2.6.2. Высота барьера . . . . . 90
2.6.3. Происхождение состояний на поверхности и границе раздела 94
2.6.4. Приборы со структурой металл–диэлектрик полупроводник 100
2.6.5. Структуры полупроводник–диэлектрик полупроводник . . . . 106
2.7. Омические контакты . . . . . 107

*Глава 3. РАСЧЕТ КПД ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ* . . . . . 121
3.1. Идеальный солнечный элемент при наличии освещения . . . . . 123
3.2. Влияние последовательного и шунтирующего сопротивлений . . . . . 128
3.2.1. Оценочный расчет потерь мощности на сопротивлениях $R_S$ и $R_p$ . . . . . 129
3.2.2. Модели с распределенными сопротивлениями . . . . . 131
3.2.3. Физические явления, обусловливающие последовательное и шунтирующее сопротивления . . . . . 134
3.3. Другие способы анализа эффективности преобразования солнечной энергии . . . . . 136
3.3.1. Анализ коэффициента собирания носителей заряда при протекании тока . . . . . 136
3.4. Влияние температуры и облученности на КПД солнечных элементов 137
3.4.1. Зависимость $J_0$ и $A$ от облученности . . . . . 137
3.4.2. Тепловые характеристики . . . . . 139
3.4.3. Эффекты, связанные с высоким уровнем облученности . . . . . 142
3.5. Анализ потерь энергии . . . . . 143

*Глава 4. КРЕМНИЕВЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ* . . . . . 144
4.1. Исторический обзор . . . . . 145
4.2. Выращивание монокристаллического кремния . . . . . 149
4.2.1. Песок для кремния . . . . . 149
4.2.2. Выращивание кристаллов методом Чохральского . . . . . 153
4.2.3. Сегрегация примесей . . . . . 154
4.2.4. Зонная плавка . . . . . 156
4.2.5. Другие методы выращивания . . . . . 157
4.3. Дефектность, легирование и время жизни носителей заряда . . . . . 160
4.3.1. Легирующие примеси . . . . . 161
4.3.2. Примеси, снижающие время жизни носителей заряда . . . . . 162
4.3.3. Введение легирующей примеси путем диффузии . . . . . 164
4.3.4. Другие способы легирования . . . . . 165
4.4. Технология и параметры типичных кремниевых солнечных элементов 166
4.4.1. Конструкция солнечного элемента и его зонная диаграмма 166
4.4.2. Этапы изготовления . . . . . 169

4.4.3. Электрические параметры . . . . . 170
4.4.4. Текстурированный элемент . . . . . 171
4.5. Оптимизация конструкции солнечных элементов . . . . . 172
4.5.1. Радиационные эффекты . . . . . 172
4.5.2. Увеличение КПД с помощью электрических полей . . . . . 177
4.5.3. Оптимизация элементов обычной конструкции . . . . . 179
4.6. Новые пути создания солнечных элементов . . . . . 182
4.6.1. Многопереходные солнечные элементы с вертикальными переходами . . . . . 182
4.6.2. Тандемный солнечный элемент . . . . . 184
4.6.3. Тонкие солнечные элементы . . . . . 185
4.6.4. Другие направления . . . . . 186
4.7. Экономика и новые идеи . . . . . 187

*Глава 5. СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ГЕТЕРОПЕРЕХОДАМИ И ГЕТЕРОСТРУКТУРАМИ* . . . . . 189

5.1. Выбор материалов для создания гетероструктурных солнечных элементов . . . . . 189
5.2. Солнечные элементы на основе структур AlGaAs–GaAs с гетерофазной границей раздела . . . . . 194
5.2.1. Свойства материалов GaAs и AlGaAs . . . . . 195
5.2.2. Изготовление слоев методами жидкофазной эпитаксии и химического осаждения из паровой фазы . . . . . 197
5.2.3. Наиболее распространенная структура солнечного элемента на основе GaAs и ее предварительная оптимизация . . . . . 200
5.2.4. Концентраторные солнечные элементы AlGaAs–GaAs . . . . . 205
5.2.5. Солнечные элементы на основе GaAs для космических энергетических установок . . . . . 207
5.2.6. Арсенид-галлиевые солнечные элементы с переменной шириной зоны и барьерами Шоттки . . . . . 208
5.3. Солнечные элементы на основе InP . . . . . 211
5.4. Заключение . . . . . 214

*Глава 6. ТОНКИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ* . . . . . 215

6.1. Оптические явления в тонких пленках . . . . . 215
6.2. Перенос электрического заряда в поликристаллических пленках 217
6.2.1. Влияние толщины пленок . . . . . 218
6.2.2. Границы между зернами в поликристаллических пленках 219
6.2.3. Электропроводность поликристаллических материалов . . . . . 225
6.2.4. Электропроводность различных поликристаллических пленок 232
6.3. Влияние межкристаллитных границ в солнечных элементах с поликристаллическими слоями . . . . . 238
6.3.1. Исследования рекомбинации на межкристаллитных границах в бикристалле и поликристалле с большим размером кристаллитов . . . . . 241
6.3.2. Теоретические исследования поликристаллических солнечных элементов . . . . . 247
6.3.3. Снижение рекомбинации на межкристаллитной границе . . . . . 253
6.4. Заключение . . . . . 254
Список литературы . . . . . 256
Дополнительный список литературы . . . . . 275

*НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ*

*Алан Л. Фаренбрух, Ричард Х. Бьюб*

**СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ:**
**ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

Редактор издательства *А. А. Устинов*
Переплет художника *А. Т. Кирьянова*
Художественный редактор *А. А. Белоус*
Технический редактор *Н. М. Брудная*
Корректор *С.Ю. Торокина*
Оператор *М. А. Панфилова*
ИБ № 1579

Набор выполнен в Энергоатомиздате на Композере ИБМ-82. Подписано в печать 27.07.87. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная №1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,5. Усл. кр.-отт. 17,5. Уч.-изд. л. 20,82. Тираж 3000 экз. Заказ 609 . Цена 3 р. 40 к.

Энергоатомиздат, 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли,
109088, Москва, Ж 88, Южнопортовая ул., 24.