

А.В. САЧЕНКО, В.П. КОСТИЛЬОВ, В.М. ВЛАСЮК, Р.М. КОРКІШКО,
І.О. СОКОЛОВСЬКИЙ, В.В. ЧЕРНЕНКО

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680; e-mail: sach@isp.kiev.ua)

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ РЕКОМБІНАЦІЙНОГО СТРУМУ В ОБЛАСТІ ПРОСТОРОВОГО ЗАРЯДУ КРЕМНІЄВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

УДК 621.315.592

Досліджено темнові ВАХ кремнієвих сонячних елементів з різними часами життя Шоклі-Ріда-Холла, які визначались з спектральних залежностей внутрішнього квантового виходу струму короткого замикання. Встановлено, що рекомбінаційні струми в області просторового заряду (ОПЗ) формуються на основі часів життя, менших, принаймні на порядок, за об'ємні часи життя. Це пояснено великою концентрацією дефектів, які приводять до появи глибоких рівнів, в ОПЗ досліджуваних структур кремнію. Оцінено параметри глибоких рівнів, відповідальних за рекомбінацію в ОПЗ.

Ключові слова: рекомбінаційний струм, область просторового заряду, кремнієві сонячні елементи, глибокий рекомбінаційний рівень.

1. Вступ

Дослідження випрямляючих властивостей напівпровідників, пов'язаних з наявністю областей просторового заряду (ОПЗ), розпочалися в Інституті фізики АН УРСР ще в довоєнний час [1]. В повоєнний час вони були суттєво розширені, зокрема на випадок великих рівнів збудження [2, 3]. Тоді ж було встановлено, що при достатньо малих рівнях збудження рекомбінаційні струми в кремнієвих діодах визначаються рекомбінацією, яка відбувається в ОПЗ [4]. В кремнієвих сонячних елементах (СЕ) з дифузійними p - n -переходами, які працюють в умовах АМ1,5, впливом рекомбінації в ОПЗ на характеристики СЕ можна знехтувати. Проте її внесок суттєвий в кремнієвих порогових фотодіодах, які працюють в області низьких освітленостей [5, 6]. Окрім цього, її врахування досить часто виявляється важливим при вимірах малосигнальних значень фото-ерс. В СЕ з тиловою металізацією рекомбінація в ОПЗ може суттєво обмежувати і струм короткого замикання, який вимірюється при малих освітленнях [7, 8]. Свого часу нами, зокрема, була звернута увага на те, що в СЕ з тиловою металізацією при низьких рівнях освітлення величини швидкості рекомбінації в ОПЗ за-

великі та не корелюють з великими об'ємними часами життя.

В даній роботі, по-перше, в припущенні, що рекомбінація в ОПЗ визначається одним глибоким рівнем, розрахована її залежність від часу життя τ_{SC} , який реалізується у вузькій ділянці ОПЗ, де, власне кажучи, і формується рекомбінація в ОПЗ.

По-друге, з вимірів темнових ВАХ кремнієвих СЕ з дифузійними p - n -переходами з базами n та p -типу, визначено значення величини τ_{SC} та проведено його порівняння з часом життя в квазінейтральній області бази τ_b . Останній знаходився з вимірів спектральних залежностей внутрішнього квантового виходу струму короткого замикання.

По-третє, з вимірів темнових ВАХ кремнієвих СЕ оцінено характеристики глибоких центрів, які визначають швидкість рекомбінації в ОПЗ, зокрема, енергетичну глибину їх залягання, концентрацію та перерізи захоплення електронів та дірок цими центрами.

2. Моделювання швидкості рекомбінації в ОПЗ

Дане моделювання, як було сказано вище, виконано в припущенні, що швидкість рекомбінації в ОПЗ V_{SC} визначається одним глибоким рівнем з концентрацією N_t^* , енергетичним положенням від-

© А.В. САЧЕНКО, В.П. КОСТИЛЬОВ, В.М. ВЛАСЮК,
Р.М. КОРКІШКО, І.О. СОКОЛОВСЬКИЙ,
В.В. ЧЕРНЕНКО, 2016

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2016. Т. 61, № 10

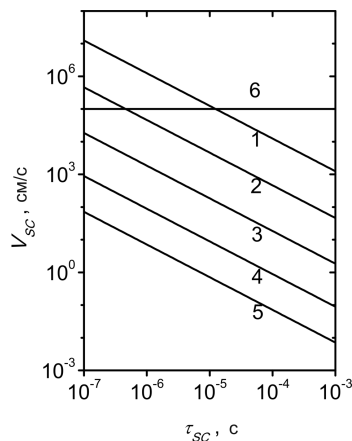


Рис. 1. Залежності швидкості рекомбінації в ОПЗ V_{SC} від часу життя Шоклі-Ріда-Холла в ОПЗ τ_{SC} . Використані параметри: $n_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $b = 1$, $E_t = 0$. Величина Δn , см^{-3} : 1 – 10^4 , 2 – 10^7 ; 3 – 10^{10} ; 4 – 10^{13} ; 5 – 10^{16} . Крива 6 відповідає значенню $V_{SC} 10^5 \text{ см}^{-3}/\text{с}$

носно середини забороненої зони E_t , та перерізами захоплення електронів і дірок σ_n та σ_p . В цих припущеннях вираз для швидкості рекомбінації в ОПЗ в базі n типу має вигляд:

$$V_{SC} = \int_{y_{pn}}^{y_w} \frac{L_D C_n C_p N_t^* (n_0 + \Delta n) dy}{(R_n + R_p)(-y)^{1/2}}, \quad (1)$$

де

$$R_n = C_n ((n_0 + \Delta n) \exp(y) + n_i(T) \exp(E_t/kT)),$$

$$R_p = C_p ((p_0 + \Delta n) \exp(-y) + n_i(T) \exp(-E_t/kT)),$$

y_w та y_{pn} – відповідно безрозмірні вигини зон на межах ОПЗ з квазінейтральним об’ємом та емітером, L_D – дебаївська довжина екранування, $C_n = V_{nT} \sigma_n$, $C_p = V_{pT} \sigma_p$, V_{nT} та V_{pT} – середні теплові швидкості електронів та дірок, n_0 та p_0 – рівноважні об’ємні концентрації електронів та дірок, Δn – надлишкова концентрація електронно-діркових пар, y – безрозмірний електростатичний потенціал в ОПЗ, $n_i(T)$ – концентрація власних носіїв заряду в кремнії, k – константа Больцмана, T – температура в градусах Кельвіна.

Відзначимо, що вираз (1) буде справедливим не лише за умови, коли величина N_t^* постійна в ОПЗ, а й тоді, коли вона мало змінюється в околі енергій порядку kT поблизу площини, в якій підінтегральна функція в рівнянні (1) має максимум. Останню умову ми будемо вважати виконаною.

Тоді, як звичайно, можна вважати, що величина τ_{SC} в базі n -типу визначається як $(C_p N_t^*)^{-1}$, а в базі p -типу як $(C_n N_t^*)^{-1}$.

На рис. 1 наведено розрахункові залежності швидкості рекомбінації в ОПЗ V_{SC} від величини τ_{SC} . Параметром кривих є значення Δn . Як видно з рис. 1, для того, щоб величина V_{SC} була не меншою від $10^5 \text{ см}^{-3}/\text{с}$, при типових рівнях легування бази порядку $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ необхідно виконання двох умов. По-перше, значення τ_{SC} повинно бути не більшим за 10^{-5} с . По-друге, рівень збудження повинен бути достатньо малим, меншим за 10^{10} см^{-3} .

Зазначимо, що в роботах [7, 8] спостерігалися значення $V_{SC} \geq 10^5 \text{ см}^{-3}/\text{с}$, що не узгоджується із значенням $\tau_b \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, яке відповідає об’ємній довжині дифузії.

Щоб проаналізувати вплив нерівномірного розподілу концентрації глибокого рівня в ОПЗ на темновий струм, пов’язаний з рекомбінацією в ОПЗ більш детально, розглянемо далі ситуацію, коли величина N_t змінюється в залежності від координати x , перпендикулярної площині переходу, за законом:

$$N_t(x) = N_1 \exp\left(-\frac{x}{r}\right) + N_0, \quad (2)$$

де N_1 – концентрація глибокого рекомбінаційного рівня, який розташований посередині забороненої зони, в площині p - n -переходу, r – характерна відстань, на якій величина N_t спадає в e разів, а N_0 – концентрація глибокого рівня в нейтральному об’ємі бази. Вважаючи, що база n -типу має рівень легування $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, нехтуючи для простоти послідовним опором, запишемо вираз для темнового струму, пов’язаного з рекомбінацією в ОПЗ, для випадку, коли $T = 300 \text{ К}$, в такому вигляді:

$$I(V) = \frac{q}{\tau_b} \int_0^w \frac{N_t(x)}{N_0} \times \frac{(n_0 + \Delta n(V)) \Delta n(V) dx}{(n_0 + \Delta n(V)) \exp(y(x)) + \Delta n(V) \exp(-y(x))}, \quad (3)$$

де q – елементарний заряд,

$$\Delta n(V) = \frac{n_i(300)^2}{n_0} \left(\exp\left(\frac{qV}{0,0259}\right) - 1 \right),$$

$$w = 1,15 \cdot 10^{-5} (-y_{pn} - V/0,0259)^{1/2}$$

– товщина ОПЗ (в см),

$$y(x) = (y_{pn} + V/0,0259) \left(1 - \frac{x}{w} \right)^2$$

– безрозмірний вигин зон в шарі виснаження, V – прикладена напруга.

За подальших обчисленнях вважалось, що $y_{pn} = -26$.

На рис. 2 побудовано теоретичні залежності та нормовані підінтегральні функції в рівнянні (3), які визначають просторову залежність рекомбінації в ОПЗ при різних значеннях прикладеної напруги, для випадку, коли $N_1 = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а $N_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Криві 1, 2, 3 та 4 побудовані для випадку, коли значення r відповідно становлять 10^{-4} , $6 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$ та 10^{-5} см, а значення V на кривих 1'–3' дорівнюють 0,1, 0,2 та 0,3 В. З рисунку видно, що найсильніше зменшення $N_t(x)$ в межах $0 \leq x \leq w$ відбувається при $r = 10^{-5}$ см. Видно також, що із зростанням V максимуми залежностей швидкості рекомбінації в ОПЗ зміщуються в сторону менших значень x . Це й викликає врешті-решт зростання темнового рекомбінаційного струму.

На рис. 3 наведені залежності $I(V)$, розраховані за формулою (3), при побудові яких варіювалися значення r та N_1 .

Крива 1 на рис. 3 відповідає випадку, коли $N_1 = 0$, концентрація глибокого рівня скрізь постійна та дорівнює 10^{13} см^{-3} , а $\tau_{SC} = \tau_b$. У цьому випадку рекомбінаційний струм, пов'язаний з рекомбінацією в ОПЗ, найменший, а в діапазоні прикладених напруг від 0,1 до 0,4 В коефіцієнт неідеальності ВАХ близький до 2. Це видно з підгонки розрахованого струму за формулою:

$$I_k(V) = I_0 \left(\exp \left(\frac{V}{0,0259 \cdot 2} \right) - 1 \right), \quad (4)$$

де I_0 – струм насичення (крива 7).

Проте при $V \geq 0,4$ В нахил $I(V)$ зростає, тобто величина n стає менше 2.

Криві 2, 3, 4 та 5 побудовані для випадку, коли величина $N_1 = 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Значення r відповідно становлять 10^{-5} , $3 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$ та 10^{-4} см. Як видно з рисунка, криві 4 та 5 практично збігаються, а крива 3 досить близька до них. При $r = 10^{-5}$ см струм менший, ніж у попередньому випадку, менша також протяжність ділянки з $n \approx 2$. Нарешті, крива 6 відповідає випадку, коли $N_1 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а $r = 10^{-5}$ см. В цьому випадку струм найбільший, але протяжність ділянки з $n \approx 2$ менша, ніж у випадку, коли $r = 10^{-4}$ см.

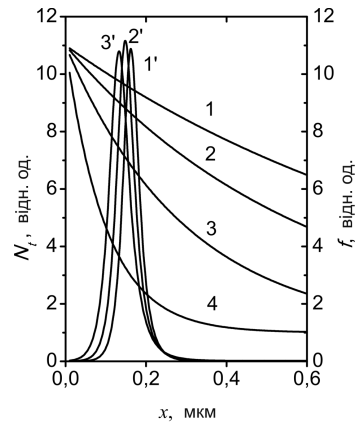


Рис. 2. Залежності $N_t(x)$ та нормовані залежності $f(x)$. Використані параметри: V , В: 1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,3

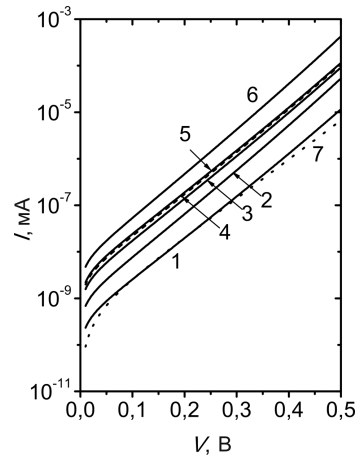


Рис. 3. Залежності рекомбінаційного струму в ОПЗ від прикладеної напруги для значень r та N_1 , вказаних в тексті роботи

Звертає на себе увагу та обставина, що для всіх побудованих на рис. 3 кривих рано чи пізно величина $I(V)$ починає зростати сильніше, ніж $\exp(V/(0,0259 \cdot 2))$. Причому нахил кривих збільшується тим більше, чим менше значення r . Як показує аналіз, це за умови, коли величина N_1 значно перевищує N_0 , пов'язано з тим, що площина, де швидкість рекомбінації найбільша, тобто точка x_m , з ростом прикладеної напруги V зміщується до площини p - n -переходу, при цьому величина $N_t(x_m)$ зростає, тому зростає і темновий струм. Чим менше значення r , тим цей ефект сильніший (див. криві 2 та 4).

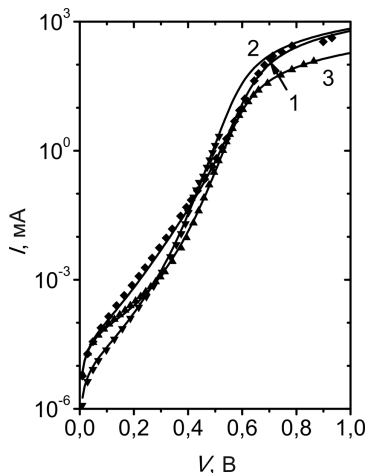


Рис. 4. Залежності темного струму в кремнієвих СЕ з базою *n*-типу. Лінії – теорія, точки – експеримент

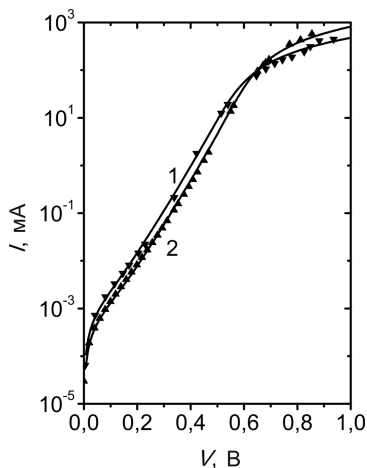


Рис. 5. Залежності темного струму в кремнієвих СЕ з базою *p*-типу. Лінії – теорія, точки – експеримент

Що стосується умови слабого градієнта величини $N_t(x)$ в областях максимуму підінтегральної функції рекомбінації в ОПЗ, то вона виконується для двох випадків, коли значення r складають $6 \cdot 10^{-5}$ та 10^{-4} см (див. криві 4 та 5). Для кривих 2, 3, та 6 ця умова не виконується.

Таким чином, виконаний аналіз показав, що припущення про можливість реалізації слабого градієнта розподілу $N_t(x)$, що дозволяє скористатись при розрахунку значенням N_1 , виконується для розглянутого вище випадку експоненціального спаду величини $N_t(x)$ за умови, коли $r \geq w$. В

той же час при $x \geq 3 \cdot 10^{-4}$ см величина $N_t(x)$ вже практично спадає до значення N_0 , яке визначає об'ємний час життя.

3. Дослідження темнових ВАХ та їх моделювання

Експериментальні зразки були виготовлені на основі пластин кремнію *n*- та *p*-типу провідності та мали структуру p^+-n-n^+ і n^+-p-p^+ відповідно. Фронтальні p^+-n - та ізотипні тиллові $n-n^+$ -переходи формувалися дифузією бору в пластини, леговані фосфором, тоді як n^+-p - та $p-p^+$ -переходи – дифузією фосфора в пластини, леговані бором. В ролі антивідбиваючого покриття використовувались шари термічного двоокису кремнію товщиною близько 110 нм.

Три зразки СЕ (два з базою *p*-типу, а третій – з базою *n*-типу) характеризувались малими чи порівняно малими значеннями часів життя Шоклі-Ріда-Холла в емітерах та базах, крім того, достатньо великою глибиною залягання *p-n*-переходів, що й зумовило невелику ефективність фотоперетворення.

Два інші зразки СЕ (з базою *n*-типу) мали великі часи життя Шоклі-Ріда-Холла в базі та достатньо велику ефективність фотоперетворення.

На вказаних зразках СЕ були виміряні спектральні залежності зовнішнього та внутрішнього квантового виходу фотоструму та темнові ВАХ.

Параметри досліджуваних зразків наведено в таблиці.

Темнові ВАХ для трьох зразків СЕ з базою *n*-типу наведено на рис. 4, а для 2 зразків з базою *p*-типу – на рис. 5.

Для моделювання темнових ВАХ СЕ був використаний вираз:

$$I(V) = qA \{ [V_{SC} + D/L_d \tanh(d/L_d) + S] \times \Delta n(V) + (V - IR_S)/R_p \}, \quad (5)$$

де $I(V)$ – темновий струм, V – прикладена напруга, A – площа СЕ, D – коефіцієнт дифузії неосновних носіїв, L_d – об'ємна довжина дифузії неосновних носіїв заряду, S – швидкість поверхневої рекомбінації, R_S – послідовний опір, R_p – шунтуючий опір,

$$\Delta n(V) = \frac{n_i^2(T)}{n_0(p_0)} \left[\exp \left(\frac{qV - IR_S}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (6)$$

Зразок	$n_0, \text{см}^{-3}$	$d, \text{мкм}$	$\tau_b, \text{мкс}$	$\tau_{\text{SC}}, \text{мкс}$	$S, \text{см/с}$	$R_S, \text{Ом}$	$R_p, \text{Ом}$	$\frac{\sigma_p}{\sigma_n}$	$E_t, \text{еВ}$
1	$3,1 \cdot 10^{15}$	380	25	1	$4 \cdot 10^2$	0,5	$2 \cdot 10^6$	0,05	0
2	$3,1 \cdot 10^{15}$	380	400	4	$2,6 \cdot 10^3$	1	$8 \cdot 10^6$	0,05	(-0,05-0,05)
3	$3,1 \cdot 10^{15}$	380	400	4	$5 \cdot 10^2$	1,8	$1,5 \cdot 10^6$	0,07	(-0,05-0,05)
4	$3 \cdot 10^{15}$	350	0,7	0,06	$5 \cdot 10^3$	0,8	$9 \cdot 10^4$	40	0
5	$1,6 \cdot 10^{15}$	380	17	0,3	$3 \cdot 10^2$	0,4	$1,5 \cdot 10^5$	30	0

Як видно з рис. 4, експериментальні залежності для зразків СЕ з базою n -типу добре узгоджуються з теоретичними кривими. Слід відзначити три особливості. Перша з них: для узгодження необхідно врахувати наявність шунтуючого опору, хоча його величини (10^5 Ом) практично ніколи не впливають на світлові ВАХ. Другою, та більш важливою особливістю є те, що величина τ_{SC} , при якій досягається узгодження експериментальних та теоретичних кривих, суттєво менша за значення τ_b . Так, у випадку зразка 1 величина τ_b становить 25 мкс, значення τ_{SC} рівне 1 мкс, але найбільш різюча відмінність має місце для другого та третього зразків з базою n -типу. У цьому випадку величина τ_b становить 400 мкс, в той час як значення τ_{SC} близьке до 4 мкс. Третьою особливістю СЕ з базою n -типу є те, що найкраще узгодження теорії з експериментом досягається тоді, коли переріз захоплення електрона набагато (приблизно в 20 разів) більший за переріз захоплення дірки. Слід також відзначити, що параметри, які визначають рекомбінаційний струм в зразках 2 та 3, виготовлених з використанням однієї технології, практично збігаються.

З рис. 5 видно, що експериментальні залежності для зразків СЕ з базою p -типу також добре узгоджуються з теоретичними кривими. І в цьому випадку для узгодження між теорією та експериментом, необхідно врахувати шунтуючий опір, а значення τ_{SC} на порядок та більше менше за τ_b . Проте для зразків СЕ з базою p -типу найкраще узгодження між експериментом та теорією досягається тоді, коли переріз захоплення електрона набагато менший за переріз захоплення дірки. Відзначимо, що узгодження між теорією та експериментом як у випадку зразків СЕ з базою n -типу, так і для зразків з базою p -типу погіршується, коли положення глибокого рівня відхиляється від середини забороненої зони.

Оцінки концентрації глибоких рівнів, які розташовані в ОПЗ, дають значення порядку 10^{14}см^{-3} .

Якщо в зразках СЕ з базою p -типу сильне зменшення величини τ_{SC} порівняно з τ_b , можливо зв'язане з наявністю комплексів бору з киснем (див. [9, 10]), то в зразках з базою n -типу про природу цього зменшення нічого сказати не можна. В той самий час складається таке враження, що область ОПЗ, в якій відбувається рекомбінація, наскільки багата на дефекти, які призводять до появи глибоких рівнів, що у всіх випадках знаходяться та спрацьовують найбільш ефективно з точки зору збільшення величин V_{SC} та рекомбінаційного струму в ОПЗ.

4. Висновки

Таким чином, як показали результати виконаних досліджень, концентрація глибоких рівнів, відповідальних за рекомбінацію в ОПЗ, становить $\sim 10^{14} \text{см}^{-3}$, їх енергетичне положення близьке до середини забороненої зони, в зразках з базою n -типу більш ефективно захоплюються електрони, а в зразках з базою p -типу – дірки. Що стосується уточнень параметрів центрів, відповідальних в кремнієвих СЕ за рекомбінацію в ОПЗ, та встановлення їх природи, то дослідження цих питань повинні бути продовжені з застосуванням інших методик, зокрема, фотолюмінесценції.

Як показав проведений аналіз, наявність ділянок на темнових вольтамперних характеристиках для всіх досліджених зразків з коефіцієнтом неідеальності, близьким до двійки, ще не дозволяє зробити висновок про малий градієнт концентрації глибоких рекомбінаційних центрів в околі максимуму підінтегральної функції рівняння (2). Єдине, що дозволяє зробити такий висновок, це достатньо велика протяжність цієї ділянки. До речі, на досліджених нами зразках СЕ протяжність ділянки з $n \approx 2$ велика.

1. В.И. Ляшенко, Г.А. Федорус, *ЖЭТФ* **8**, 818 (1938).
2. Э.И. Рашба, К.Б. Толпыго, Прямая вольтамперная характеристика плоскостного выпрямителя при значительных токах, *ЖТФ* **26**, 1419 (1956).
3. З.С. Грибников, *Радиотехника и электроника* **9**, 163 (1964).
4. S.C.T. Sah, R.N. Noyse, and W. Shockley, Carrier-generation and recombination in P-N junctions and P-N characteristics, *Proc. IRE* **45**, 1228 (1957).
5. E.F. Zalewski and C.R. Duda, Silicon photodiode device with 100% external quantum efficiency, *Appl. Opt.* **22**, 2867 (1983) [DOI: 10.1364/AO.22.002867].
6. A. Rohas, A.R. Paucard, B. Besse *et al.*, Low-noise silicon avalanche photodiodes fabricated in conventional CMOS technologies, *IEEE Trans. El. Dev.* **49**, 387 (2002) [DOI: 10.1109/16.987107].
7. А.П. Горбань, В.П. Костильов, А.В. Саченко, О.А. Серба, І.О. Соколовський, В.В. Черненко, Вплив плаваючих *p-n*-переходів на ефективність кремнієвих сонячних елементів із тилowymi контактами, *УФЖ* **55**, № 7, 784 (2010).
8. А.П. Горбань, В.П. Костильов, А.В. Саченко, О.А. Серба, В.В. Черненко, Вплив наноструктурованих шарів пористого кремнію на поверхневі рекомбінаційні процеси в кремнієвих сонячних елементах, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* **1**, № 7, 27 (2010).
9. K. Bothe, R. Sinton, and J. Schmidt, Fundamental boron-oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon, *Prog. Photovolt.* **13**, 287 (2005) [DOI: 10.1002/pip.586].
10. K. Bothe and J. Schmidt, Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon, *Appl. Phys.* **99**, 013701 (2006) [DOI: 10.1063/1.2140584].

Одержано 23.04.16

*A.V. Sachenko, V.P. Kostylyov, V.M. Vlasjuk,
R.M. Korkishko, I.O. Sokolovskyi, V.V. Chernenko*

FEATURES IN THE FORMATION
OF RECOMBINATION CURRENT IN THE SPACE
CHARGE REGION OF SILICON SOLAR CELLS

Резюме

Dark I-V curves of silicon solar cells with various Shockley-Reed-Hall lifetimes have been studied. The lifetimes are determined from the short-circuit-current internal quantum yield. The recombination currents in the space charge region (SCR) are found to be formed within time intervals that are at least an order of magnitude shorter than the charge-carrier bulk lifetime. This effect can be associated with a high defect concentration (and, therefore, a high deep-level concentration) in the SCR of examined Si structures. The parameters of deep centers that are responsible for the recombination in the SCR have been evaluated.