

08

Электрофизические свойства новой контактной структуры „нанообъект–полупроводник“

© Э.З. Имамов,¹ Т.А. Джалалов,¹ Р.А. Муминов²

¹Ташкентский университет информационных технологий,
700084 Ташкент, Узбекистан

²Физико-технический институт НПО „Физика–Солнце“ АН Узбекистана,
700084 Ташкент, Узбекистан
e-mail: tdjalalov@gmail.com

(Поступило в Редакцию 19 мая 2014 г.)

Представлена теоретическая модель формирования области пространственного заряда в принципиально новых контактных структурах, состоящих из полупроводниковой базы и нанесенных на нее нановключений. Свойства нового типа контакта (и по структуре, и по протяженности) принципиально отличаются от аналогичных контактных структур типа барьеров Шоттки, сплошных p – n -переходов и гетеропереходов. На основе разработанной теоретической модели новой контактной структуры объяснено эффективное фотопреобразование в широком инфракрасном диапазоне солнечного излучения, наблюдаемое в эксперименте. Показано, что эффективное поглощение инфракрасного излучения становится возможным благодаря удлинению области пространственного заряда, что обеспечивается созданием непосредственно на подложке многих наноразмерных p – n -переходов. При этом допускается в качестве подложки использование относительно дешевых материалов.

Введение

Солнечные элементы (СЭ) массового производства состоят из диодных структур с одним сплошным макро p – n -переходом (с площадью нескольких сотен квадратных миллиметров). Коэффициент полезного действия (КПД), например, серийных образцов СЭ на кремниевой основе подложки относительно мал — порядка 14–16% (в лучших мировых научно-исследовательских центрах — не превосходит 25%). Одной из главных причин этого является относительная узость спектра эффективного поглощения солнечного излучения (эффективно преобразовывается в электричество только излучение с энергией, соизмеримой ширине запрещенной зоны полупроводника подложки).

Поэтому весьма актуален на сегодняшний день поиск технологий, позволяющих решить проблемы расширения спектра поглощения света, снижения себестоимости, повышения добротности и срока службы. Концентрация солнечного излучения, выбор подходящих материалов, создание пленочных фотоэлементов, создание фотоэлементов каскадного типа — вот ряд современных методов решения вышеуказанных проблем для СЭ с одним сплошным p – n -переходом (или с каскадом последовательно соединенных нескольких tandemных p – n -переходов) [1].

Авторы настоящей работы в [2] предложили метод повышения эффективности СЭ на основе специальной нанотехнологической обработки его поверхности. При этом подложка покрывается в шахматном порядке нанокластерами, которые делят p – n -переход на много отдельных самостоятельных диодных структур наноразмерной величины. Мы убеждены, что именно эта

идея многопереходности контактной структуры позволила в [3] экспериментально наблюдать существенное улучшение свойств СЭ. Как отмечено в работе [3], серийная пилотная партия фотоэлементов на кремниевой основе в условиях естественного солнечного освещения имела КПД до 32% и выше, это, во-первых. Во-вторых, достигнут рост эффективности преобразования энергии и снижение себестоимости СЭ.

Поэтому в настоящей работе концепция многопереходности легла в основу построения модели принципиально новой контактной структуры: „нанообъект–полупроводник“ (НКС:Н–П). Будет показано также, что СЭ на ее основе должен существенно изменить свои электрофизические и оптические параметры.

Выбор материала полупроводниковой подложки

Высокую эффективность традиционных СЭ обычно связывают с требованием высокой чистоты материала подложки. Однако для СЭ на основе НКС столь жесткое требование оказалось практически не обязательным. Более того, именно наличие в полупроводниковой подложке большого количества дефектов приводит к возникновению принципиально новых электрофизических свойств, усиливающих привлекательность СЭ на основе НКС:Н–П.

Отпадает необходимость в дорогостоящей чистоте кремния и можно использовать в качестве подложки СЭ даже технический кремний, что существенно снижает его себестоимость (достигается расширение спектра поглощения света, повышается добротность и увеличивается срок службы СЭ).

Чтобы понять эти новые проявления СЭ на основе НКС:Н–П, рассмотрим специфику каждой его компоненты.

Материал подложки

В настоящее время твердо сложились представления о прямой зависимости качества СЭ от чистоты исходного полупроводникового материала. Кратко это так: чем чище материал, тем он эффективней!

В СЭ массового производства подложки обычно изготавливают из кремния (Si) или теллурида кадмия (CdTe). Кристаллы Si (или CdTe) должны быть (как например, в монокристаллическом или поликристаллическом кремнии) достаточно высокой чистоты (с минимальным количеством дефектов, в том числе и с легирующими примесями), либо состоять из отдельных равномерно по всему объему распределенных участков с высокой степенью чистоты (бездефектные участки). Иначе, наличие дефектов и их беспорядочное распределение, негативно влияют на свойства полупроводниковых приборов.

Возможно, именно поэтому повсеместно ведутся и стимулируются интенсивные непрекращающиеся исследования по разработке более дешевой технологии очистки полупроводников.

Однако в настоящей работе предлагается новая структура СЭ, которая практически не требует сверхвысокую чистоту кремния.

В реальных кристаллах (далее будем иметь в виду только технический Si) присутствуют дефекты легирующей примеси (они одноатомные, электрически активные и ответственны за формирование контактной разности потенциалов) и чужеродные дефекты (ими определяется степень чистоты материала, они, как правило, электрически неактивные, геометрически большие). Распределены дефекты обычно хаотично и неоднородно. Однако в процессе производства технического Si дополнительное воздействие по уплотнению состава и уменьшению его пористости в состоянии снизит степень хаотичности и неоднородности в распределении дефектов по всему объему. Это позволяет увеличить степень его однородности (когда состав и физические свойства Si во всех частях становятся одинаковыми, непрерывными, без поверхностей раздела между частями системы).

Подобная дополнительная обработка полупроводника в процессе его производства может вызвать появление в объеме узких каналов особой чистоты (там могут быть только электрически активные легирующие примеси), выходящих на поверхность подложки. В теоретических расчетах однородность среды позволяет рассматривать эти (похожие на капилляры) каналы прямолинейными. Именно вдоль этих прямолинейных областей и образуются так называемые наноразмерные „*p–n*-переходы“ (НРП), то есть новые контактные структуры: „нанообъект–полупроводник“ (НКС:Н–П).

Особенности новой контактной структуры: „нанообъект–полупроводник“ (НКС:Н–П)

Ширина канала (или „капилляра“) определяется количеством дефектов в подложке: чем больше их, тем уже канал, тем тоньше „*p–n*-переход“, образующийся внутри него. Чем выше однородность, тем равномернее распределены по кристаллу дефектные и бездефектные зоны. Бездефектные зоны начинаются на поверхности (где они, взаимодействуя с нанесенными на нее нановключениями, образуют особую контактную структуру, условно названную выше — НРП) и далее распространяются вдоль легирующих одиночных примесей по всему объему материала. Кавычки в НРП из-за условности и означают, что „*p*-область“ является локальным нановключением (*p*-тип поскольку принимает электроны из полупроводниковой базы), а функцию „*n*-области“ выполняет цепочка оголенных легирующих примесей вдоль бездефектной зоны. Отметим еще раз, что речь идет не о традиционных сплошных *p–n*-переходах со сплошным контактом двух типов полупроводниковых материалов. Это контакт между нанесенным нанообъектом и однородной полупроводниковой подложкой.

В нашей модели нановключение (являющееся в НРП *p*-областью) представляет собою одно из многих других объектов одинакового размера и одинаковой геометрии, упорядоченно расположенных на поверхности подложки. Хотя поперечный размер нановключения (нанесенного на подложку) может быть в пределах 7–40 nm, мы называем его условно квантовой точкой (КТ), поскольку у нее присутствует почти все атрибуты квантового нульмерного объекта:

- дискретный энергетический спектр электронных состояний,
- свободная энергия определяется больше поверхностными атомами, чем объемными,
- проявление в ней различных размерных эффектов.

Такая КТ содержит до миллиона атомов (или молекул), каждый из которых участвует в формировании энергетического спектра электронных состояний. Эти дискретные уровни КТ заполнены электронами до определенного уровня („уровня Ферми“). Работа выхода КТ (A_{QD}) отлична от работы выхода (A_{n-Si}) материала подложки. Причем $A_{QD} > A_{n-Si}$, поскольку необходимо обеспечить условия для инжекции электронов и заселения ими энергетических состояний нановключения. В качестве материала нановключения используется отличный от кремниевой подложки другой специально подобранный однородный полупроводник с диэлектрической проницаемостью ϵ_N , постоянной решетки a_0 (поэтому НКС:Н–П можно назвать и „гетеропереходом“).

При соприкосновении нанообъекта с подложкой между ними устанавливается термодинамическое равновесие, сопровождающееся выравниванием уровней Ферми

и возникновением контактного поля особой геометрии, поскольку возникает между точечным объектом (10–40 nm) и свободной подложкой. В целом каждый НРП формируется в нановключении и заканчивается внутри подложки, а область пространственного заряда (ОПЗ) СЭ представляет собою совокупность параллельно соединенных между собой многих (очень многих!) НРП.

Каждый НРП имеет форму английской булавки: нановключение — это головка (p -область), а узкая цепочка оголенных доноров в бездефектных зонах подложки — ее игла (n -область). Концентрация наносимых на освещаемую поверхность нановключений ($N_D^{-2/3}$, где N_D — концентрации легирующих доноров) определяется их количеством. Общая площадь, занимаемая нановключениями на поверхности подложки, не превышает 10–20%.

Солнечные элементы со многими НРП (СЭ МНРП)

В результате освещения в активной части СЭ (т.е. в подложке) происходит рождение электронно-дырочных пар, их разделение и транспорт зарядов к соответствующим электродам. Такая многофункциональная особенность подложки и отличает электрофизические свойства НКС:Н–П от свойств традиционных диодных структур, таких как барьеры Шоттки, сплошные p – n -переходы и гетеропереходы. Таким образом, СЭ с НКС:Н–П является принципиально новым типом солнечных ячеек. Далее их будем называть солнечными элементами со многими НРП (или коротко — СЭ МНРП).

Определим для СЭ МНРП параметры области пространственного заряда (ОПЗ). Они формируются микропроцессом захвата N электронов подложки на каждое нановключение, что определяется его электрической емкостью (C_0). Величина C_0 зависит от геометрии и формы нановключения. Если (без потери общности) форму нановключения принять шарообразной радиуса R , то емкость равна

$$C_0 = R\epsilon_N/\kappa, \quad (1)$$

где $\kappa = 1/4\pi\epsilon_0$, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Зная A_{n-Si} и $A_{КТ}$, найдем термодинамически равновесную, полную контактную разность потенциалов φ_0 (КРП) на каждом НРП:

$$\varphi_0 = (A_{КТ} - A_{n-Si})/e. \quad (2)$$

Из (1) и $C_0 = eN/\varphi_0$ (по определению) легко найти связь между параметрами нановключения и подложки:

$$\varphi_0 = eN\kappa/R\epsilon_N. \quad (3)$$

Расчет координатной зависимости вектора напряженности электрического поля $E(x)$ в каждом НРП осуществляется по теореме Гаусса. Затем, проводя суммирование по всем КТ (или НРП), найдем координатную зависимость контактной разности потенциалов $\varphi_k(x)$

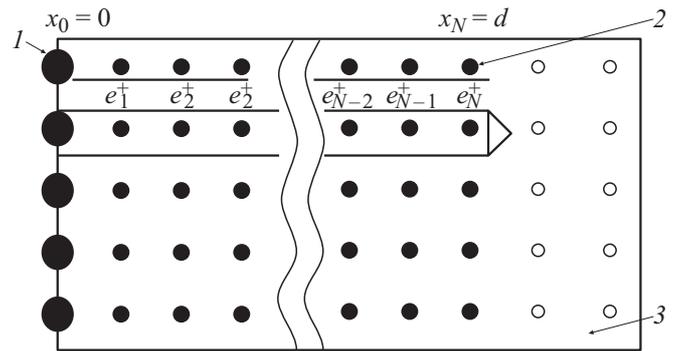


Рис. 1. Структура „английская булавка“ продольный разрез. 1 — квантовая точка (p -типа), 2 — оголенные доноры, 3 — кремниевая подложка.

(КРП), т.е. найдем параметры ОПЗ. При этом предположим, что d и N изначально известны: $d = Nb$ — ширина ОПЗ, $b = N_D^{-1/3}$ — расстояние между КТ — квантовыми точками (рис. 1).

Термодинамическое равновесие между подложкой и нанесенными на нее квантовыми точками устанавливается в результате переходов на КТ свободных электронов подложки. Подложка из гомогенизированного технического кремния имеет малую концентрацию остаточных водородоподобных доноров N_D (n -тип). Уровень Ферми ее выше уровня заполнения валентными электронами дискретных энергетических состояний в наноматериале. Переходы на КТ свободных электронов подложки вызывают появление КРП, максимальная величина которой равна φ_0 (2), (3). Видим, что КРП между подложкой и нановключениями возникает за счет двух факторов: естественного термодинамического процесса перехода НКС в равновесное состояние и микропроцессов захвата электронов электрически емкими нановключениями.

При расчете $E(x)$ и $\varphi_k(x)$ в гомогенизированном кремнии распределение по объему остаточных водородоподобных ионизированных доноров (электроны захвачены нановключениями) можно считать строго равномерным. То же самое можно предположить о распределении самих нановключений на поверхности подложки.

Тогда поверхностная плотность заряда σ каждой перпендикулярной к „ p – n -переходам“ плоскости, состоящей из ионизированных доноров — e^+ , равна

$$\sigma = q/L^2 = e^+N_D^{2/3} = e^+/b^2, \quad (4)$$

а плотность заряда σ_N на поверхности подложки (захват N электронов):

$$\sigma_N = e^-NN_D^{2/3} = e^-N/b^2, \quad (5)$$

где $q = e^+L^2N_D^{2/3}$, L^2 — площадь поверхности подложки.

В рассматриваемой структуре (рис. 2) вектор напряженности электрического поля $E(x)$ в каждом из k межплоскостном пространстве ОПЗ (таких пространств N), согласно принципу суперпозиции полей от каждого

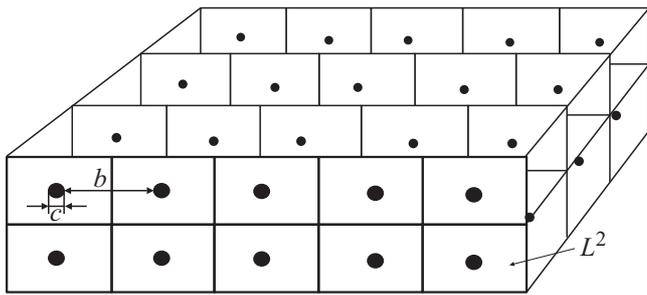


Рис. 2. $b = N_D^{-1/3}$ — поперечное расстояние между КТ, c — характерный размер КТ.

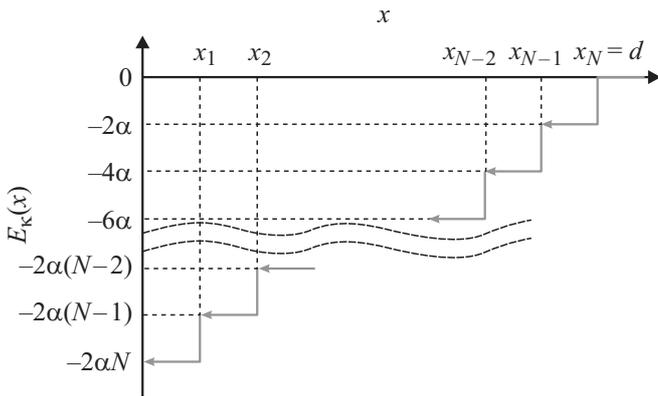


Рис. 3. Зависимость напряженности E от расстояния.

заряда одной НРП (N захваченных на КТ электронов и N ионизированных или оголенных доноров), равен

$$E_k(x) = -2\alpha(N - [x_k]), \tag{6}$$

где

$$\alpha = 2\pi k e^+ N_D^{2/3} / \epsilon_{Si},$$

где ϵ_{Si} — диэлектрическая проницаемость кремния, $[x_k]$ — целая часть координаты x и равна k — номеру чередующихся плоскостей ($0 \leq k \leq N$) вдоль иглы.

Из (6) и рис. 3, где приведена расчетная координатная зависимость $E_k(x)$, видно, что

- $E_k(x)$ между каждыми плоскостями равномерная и постоянная величина,
- $E_k(x)$ везде отрицательная (из глубины p -перехода направлена к поверхности подложки),
- $E_k(x)$ имеет дискретную структуру и при переходе на очередное межплоскостное пространство скачком изменяется (увеличивается) на 2α , достигая нуля в конце p -перехода.

Зная координатную зависимость $E_k(x)$ в каждом межплоскостном пространстве от x_k до x ($0 \leq k \leq N$), определим величину $\varphi_k(x)$. При этом граничные условия имеют вид

в конце p -перехода ($x = x_N = d$):

$$E_N(x = x_N = d) = 0 \text{ и } e\varphi_N = e\varphi_N(x_k = x_N = d) = 0, \tag{7a}$$

в начале p -перехода ($x = 0$)

$$E_0(x = 0) = -2\alpha(N) \text{ и } e\varphi_0(x = 0) = e\varphi_0. \tag{7b}$$

Вычисление контактной разности потенциалов $\varphi_k(x)$ с учетом (7a) и (7b) приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \varphi_k(x) &= - \int_{x_k}^x E_k(x) dx \\ &= \varphi_0 - \frac{\beta}{b^2} \left[\frac{d}{N} \sum_{i=0}^k (i-1) + (N+1-k)x \right] \\ &= \varphi_0 \frac{\beta}{b^2} \left[\frac{kd(k-1)}{2N} + (N+1-k)x \right] = \varphi_k(x), \end{aligned} \tag{8}$$

где $\beta = e/\epsilon_0\epsilon_{Si}$.

В конце очередного k -го межплоскостного пространства ($x = x_k$) $\varphi_k(x)$ равен

$$\begin{aligned} \varphi_k &= \varphi_k(kb) \\ &= \varphi_0 - (\beta/2b) \{ 2N(N+1) + k^2 - k(2N+1) \}, \end{aligned} \tag{9}$$

Зависимость (9) потенциала в межплоскостных пространствах приведена на рис. 4.

Оценка величины потенциала показывает, что $\varphi_k(x)$ спадает почти на половину (54%) в конце первой четверти ОПЗ, а в середине его величина составляет порядка 26% от величины φ_0 .

Из (8) и рис. 4 видно, что наличие многих НРП не меняет непрерывный характер $\varphi_k(x)$ вдоль всей толщины ОПЗ. Однако наличие k последовательно расположенных заряженных плоскостей проявляется специфическим образом: зависимость контактной разности потенциалов $\varphi_k(x)$ от координаты в межплоскостных пространствах — линейная, а не квадратичная, как в стандартных p -переходах.

На рис. 5 приведен профиль электростатического поля ОПЗ новой контактной структуры (НКС). Можно видеть высокую степень неоднородности профиля поля: периодическое сочетание участков со слабым и сильным

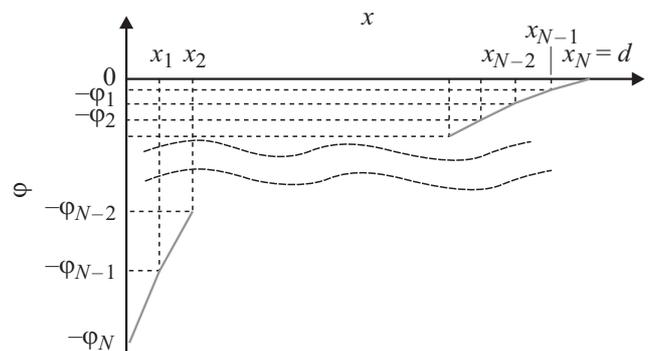


Рис. 4. Зависимость потенциала φ от глубины p -перехода.

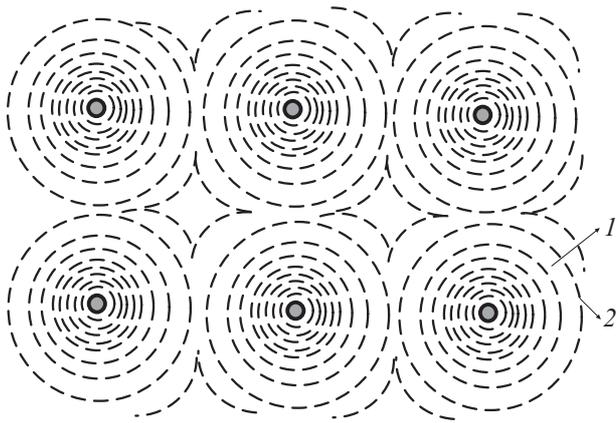


Рис. 5. Поперечный профиль силовых линий контактного электростатического поля вокруг иглообразных $p-n$ -переходов. 1 — центр иглообразных $p-n$ -переходов. 2 — силовые линии.

полями. Направление усиления поля в каждой (периодически повторяемой и неоднородной) ячейке такое, что заряды противоположных знаков там немедленно будут разделяться. Это одна из главных отличительных и специфических особенностей НКС. Именно эта особенность дает столь разительное отличие по эффективности преобразования солнечного излучения предлагаемых СЭ с МНРП от традиционных СЭ на основе сплошного $p-n$ -перехода.

Из (2), (7) и (8) при $x = 0$ найдем зависимость $\varphi_k(0) = \varphi_0$ от параметров КТ и ОПЗ

$$\varphi_0 = N^2(N + 1)\beta/(2d). \quad (10)$$

Процесс формирования „ $p-n$ -перехода“ осуществляется концентрацией в нановключении электрического заряда $q = eN$, т.е. нановключение заряжается и совершается работа: $q^2/(2C_0) - C_0\varphi_0^2/2$. Величина ее определяется электроемкостью нановключения C_0 (работа совершается за счет изменения потенциальной энергии контактной области и равна $q\varphi_0 = eN\varphi_0$).

Имея в виду (10) и (1), а также выбирая форму нановключения в виде шара радиуса R , для d — длины иглообразного $p-n$ -перехода получим соотношение

$$d + b = \delta b^2/(\pi R), \quad (11)$$

где $\delta = \varphi_{Si}/\varepsilon_N$.

Из соотношения (11) видно, что

$$\begin{aligned} N = d/b &= \{(\delta/\pi)(b/R) - 1\} \\ &= \{\delta/(\pi RN_D^{1/3}) - 1\} \approx \delta/(\pi RN_D^{1/3}), \end{aligned}$$

т.е. число „оголенных доноров“ (и, кстати, число НРП) определяется степенью покрытия подложки нановключениями (b/R). Толщина области пространственного заряда d определяется параметрами нановключений (ε_N и R), подложки ε_{Si} и концентрацией легирующей примеси N_D .

Численная оценка d при различных значениях R для КТ с $N_D \approx 10^{19} \text{ м}^{-3}$ и $\varepsilon_N \approx \varepsilon_{Si} = 12$ показывает, что толщина ОПЗ меняется от 1.7 до 6.8 $\mu\text{м}$, что значительно больше, чем в традиционных СЭ на основе сплошных $p-n$ -переходов.

Обоснование оптических свойств СЭ МНРП

На рис. 6 приведен спектр фототока [1] в диодных структурах с одним сплошным $p-n$ -переходом и в многопереходных структурах. Видно, что в диодных структурах с одним сплошным $p-n$ -переходом (линия 2b) фототок охватывает спектр солнечного излучения лишь от 1.15 до 0.36 $\mu\text{м}$ (или от 1.09 до 3.6 eV). В многопереходных структурах спектр фототока простирается от далекого ИК — инфракрасного диапазона (5 $\mu\text{м}$ или 0.25 eV) до ближнего УФ — ультрафиолета (0.2 $\mu\text{м}$ или 6.2 eV). Если учесть, что доля ИК в полном спектре солнечного излучения составляет 35–45%, то уже только этот факт приведет к существенному расширению спектра эффективного поглощения. Поглощение УФ излучения мало, так как атмосфера Земли практически не пропускает их на поверхность.

Заключение

Таким образом, в работе представлена теоретическая модель формирования ОПЗ в принципиально новых контактных структурах, состоящих из полупроводниковой базы и нанесенных на нее нановключений.

Показано, что специфика нового типа контакта определяется электрической емкостью нановключения.

Показано, что свойства нового типа контакта (и по структуре, и по протяженности) принципиально отличаются от аналогичных контактных структур типа

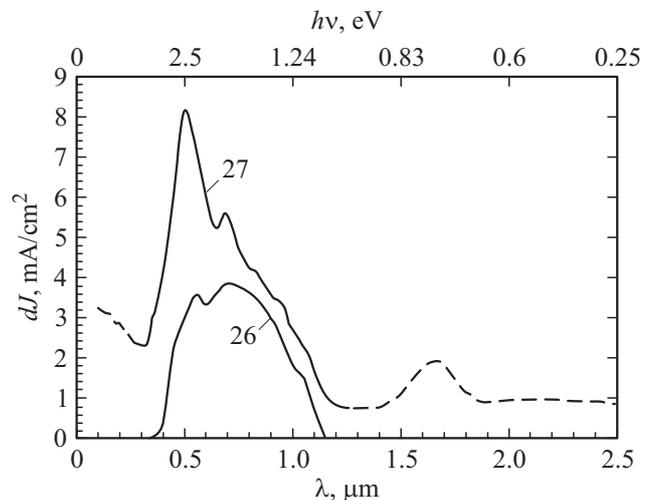


Рис. 6. Экспериментальный спектр фототока.

барьеров Шоттки, сплошных $p-n$ -переходов и гетеро-переходов.

Отмечено, что именно из-за достаточно большой протяженности ОПЗ в СЭ МНРП генерация светом электронно-дырочных пар и их пространственное разделение будут происходить в ОПЗ (т.е. в поле рождается пара и в этом же поле происходит ее пространственное разделение) и по этой же причине в ОПЗ существенно сокращается объемная рекомбинация.

Отмечено, что при создании СЭ МНРП отпадает необходимость использования сверхчистых полупроводниковых материалов, что может существенно удешевить производство СЭ.

На основе разработанной теоретической модели новой контактной структуры объяснено эффективное фотопреобразование в широком ИК-диапазоне солнечного излучения, наблюдаемое в эксперименте.

Показано, что эффективное поглощение ИК-излучения становится возможным благодаря удлинению области пространственного заряда, что обеспечивается созданием непосредственно на подложке многих наноразмерных $p-n$ -переходов. При этом допускается в качестве подложки использование относительно дешевых материалов.

Список литературы

- [1] *Андреев В.М.* Нанотехнологии для солнечной фотоэнергетики, Int. Sci. Journal for Alternative Energy and Ecology. ISJAEE. 2007. Vol. 46. N 2. P. 93–98.
- [2] *Джалалов Т.А., Имамов Э.З., Муминов Р.А.* Гелиотехника, 2010. № 4. С. 3–8; Гелиотехника, 2011. № 2. С. 18–21; Новые механизмы повышения эффективности фотопреобразователей в условиях наличия нановключений в кристалле. Междунар. конф. Современные научно-технические решения эффективного использования возобновляемых источников энергии. Ташкент. 2011. С. 37–47; J. Problems of energy and sources saving (special issue). 2013. Tashkent. N 3–4. P. 50–55.
- [3] *Броня Цой.* Преобразователь Электромагнитного Излучения (Варианты). Патент в Евразийском патентном ведомстве. EP2405487 A1. (2012.08.30); Способ изготовления пучкового перехода, пучковый преобразователь электромагнитного излучения. Патент во всемирной организации интеллектуальной собственности. № WO 2011/040838 A2 (07.04.2011); Bronya Tsoy, Shevelev V.V. Method for making a beam junction, and electromagnetic-radiation beam converter. WIPO Patent Application WO/2011/040838.