07

# Рекомбинационные процессы в преобразователях энергии источников *β*-излучения в электрическую энергию

© И.Е. Абанин, В.В. Амеличев, С.В. Булярский, А.В. Лакалин

"Научно-производственный комплекс «Технологический центр» МИЭТ", 124498 Москва, Зеленоград, Россия e-mail: bulyar2954@mail.ru

#### (Поступило в Редакцию 21 января 2016 г.)

Исследованы преобразователи  $\beta$ -излучения в электрический ток, изготовленные на основе высокоомного кремния, а также процессы, обусловливающие эффективность преобразования. Показано, что последняя величина обусловлена рекомбинацией в области пространственного заряда преобразователей при малых уровнях инжекции. Разработана методика определения рекомбинационных параметров центров, которая опирается на новые алгоритмы преобразования, переводящие монотонную и в целом экспоненциальную вольт-амперную характеристику в кривую с особенностями, позволяющими определить параметры центров рекомбинации. Рассчитаны параметры данных центров в широком диапазоне температур и выявлены области в координатах температур — напряжение прямого смещения, где рекомбинационные потоки перехватываются тем или иным центром рекомбинации, что оказывает влияние на величину тока насыщения вольт-амперной характеристики и эффективность преобразования.

### Введение

Прямое преобразование энергии радиоактивных изотопов заключается в том, что испускаемые ими *В*-электроны генерируют в полупроводнике электроннодырочные пары, которые разделяются электрическим полем *p*-*n*-перехода или контакта металл-полупроводник [1-8]. Возникает β-вольтаический эффект. Этот эффект является аналогом фотоэлектрического с той разницей, что образование электрон-дырочных пар в кристаллической решетке полупроводника происходит под воздействием быстрых электронов, а не фотонов. Единичный элемент *β*-электрического преобразователя представляет собой полупроводник с *p*-*n*или *p*-*i*-*n*-переходом, контактирующий с радиоактивным источником β-излучения. Образование электрондырочных пар происходит при взаимодействии проникших в объем полупроводника *β*-частиц с электронами атомов кристаллической решетки. Количество образовавшихся неравновесных носителей заряда в объеме полупроводника растет с энергией *β*-электронов и интенсивностью их потока.

В научной литературе по  $\beta$ -вольтаическим источникам питания [1–8] ищутся пути повышения эффективности преобразования. Одним из направлений достижения этой цели является снижение рекомбинационных потерь. Далеко не все электронно-дырочные пары вносят вклад в величину тока, генерируемого  $\beta$ -электронами. В *i*-слое структуры наряду с процессом генерации идет альтернативный процесс — рекомбинации. В результате этого часть носителей заряда теряется. Для того чтобы оценить данные потери, необходимо исследовать изменение времени жизни и связанные с ним причины возникновения рекомбинационных токов. Поэтому механизмы рекомбинации в таких структурах должны быть

понятны, для того чтобы определить пути снижения рекомбинационных потерь.

Процессы генерации-рекомбинации определяют величину "темновых" токов, которые в научной литературе называют также токами насыщения. Увеличение этих токов также приводит к снижению эффективности преобразования тока (коэффициента полезного действия батареи —  $\eta$ ), генерированного электронами высоких энергий. Выражение для коэффициента преобразования хорошо известно как для солнечных элементов [9], так и для ядерных батарей [10]:

$$\eta = \frac{I_{sc} \chi kT}{e P_{\beta}} \left[ \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_s} \right) + 1 \right], \tag{1}$$

где  $I_{sc}$  — ток короткого замыкания,  $P_{\beta}$  — мощность, излучаемая  $\beta$ -источником,  $\chi$  — коэффициент. Данный коэффициент зависит от вида вольт амперной характеристики и нагрузочного сопротивления. Он показывает отклонение максимальной электрической мощности, выделяемой батареей, от произведения —  $I_{sc}U_{xx}$ . Как правило,  $0.5 < \chi < 0.8$ .  $I_s$  — ток насыщения, который определяется механизмами переноса свободных носителей заряда, формирующими прямую и обратную вольтамперную характеристику.

Целью настоящей работы является изучение механизмов, формирующих времена жизни электронов и дырок, а также величину тока насыщения преобразователей энергии, выявление рекомбинационных центров, ответственных за этот процесс. Все указанные величины оказывают влияние на эффективность преобразования. В работе использована новая методика определения характеристик центров рекомбинации, которая проста, удобна и может быть полезна широкому кругу исследователей.

### Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Преобразователи были изготовлены на базе *p-i-n*переходов, с толщиной *i*-области порядка 100 µm. Такая толщина слоя выбиралась из соображений универсальности, так как в качестве *β*-источников в дальнейшем будут применяться изотопы с разной энергией электронов от 3 до 160 keV. Структуры изготавливались методом планарной технологии на высокоомном кремнии. Их рабочая площадь составляла 1 ст<sup>2</sup>. Основной методикой эксперимента является измерение вольтамперных характеристик. Измерения выполнены на автоматизированной установке, укомплектованной высокоточными измерительными приборами. Вольт-амперные характеристики исследуемых полупроводниковых приборов воспроизводились с высокой точностью как при прямом, так и при обратном смещении, что характерно для изделий, полученных групповым методом на одной пластине кремния.

На рис. 1. приведен дифференциальный коэффициент наклона типичной вольт-амперной характеристики исследуемых преобразователей, вычисленный путем численного дифференцирования:

$$\beta_r = \frac{q}{kT} \left(\frac{d\ln j_r}{dU}\right)^{-1} = \frac{qj_r}{kT} \left(\frac{dj_r}{dU}\right)^{-1},\qquad(2)$$

где  $j_r$  — плотность тока p-i-n-диода, q — заряд электрона, U — напряжение прямого смещения.



**Рис. 1.** Дифференциальный показатель наклона и его восстановление, по рассчитанным в работе коэффициентам центров рекомбинации. *1* — численный расчет из эксперимента по формуле (2), *2* — расчет по формуле работы [13].



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики p-i-n-диодов в двойном логарифмическом масштабе измеренных при температурах, К: слева направо меняется через 20 К от 373 до 233.

Дифференциальный показатель наклона позволяет качественно охарактеризовать механизмы протекания тока [11]. Так как эта величина больше единицы практически во всем диапазоне измеряемых напряжений, то можно сделать заключение, что диффузионный ток в исследуемых структурах места не имеет. В области напряжений прямого смещения 0.1 < U < 0.4 В значения этого коэффициента плавно возрастают от 1 до 2. Такое поведение дифференциального показателя наклона характерно для токов рекомбинации в области пространственного заряда на глубоких рекомбинационных центрах. При больших напряжениях этот показатель превышает значение 2, что может быть обусловлено наступлением режима высокого уровня инжекции.

В области напряжений прямого смещения, больших 0.4 V, вольт-амперные характеристики, перестроенные в координатах  $\sqrt{I} = f(U)$ , позволяют найти величину диффузионного потенциала [11]. В нашем случае он равен 0.48 V. Это значение порядка половины запрещенной зоны кремния, что характерно для наличия в диоде высокоомной области.

На рис. 2 показаны вольт-амперные характеристики исследуемых преобразователей, построенные в двойном логарифмическом масштабе. При высоких напряжениях прямого смещения продолжения данных характеристик пересекаются в одной точке. Это характерно для токов, ограниченных пространственным зарядом. Точка пересечения вольт-амперных характеристик связана с полным заполнением ловушек внутри высокоомной области преобразователя. Напряжение полного заполнения ловушек позволяет оценить концентрацию ловушек в высокоомном слое [11]:

$$j_{ft} = e\mu_n N_d \frac{U_{ft}}{W}, \qquad U_{ft} = \frac{eWN_t}{\varepsilon_0 \varepsilon_S},$$
 (3)

где  $j_{ft}$  — плотность тока в точке полного заполнения ловушек,  $N_d$  — концентрация остаточных мелких примесей,  $U_{ft}$  — напряжение полного заполнения ловушек, W — ширина базы диода,  $N_t$  — концентрация глубоких ловушек,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума,  $\varepsilon_S$  — статическая диэлектрическая постоянная полупроводника.

Расчеты по формуле (3) дали следующие результаты: концентрация глубоких центров —  $1.4 \cdot 10^{11}$  сm<sup>-3</sup>, подвижность носителей заряда 2800 V cm/s.

Удельное сопротивление, которое оценивалось по предварительным измерениям на кремниевой пластине, а затем по сопротивлению базы прибора, имеет величину порядка 500  $\Omega$ cm, что соответствует собственному кремнию. Концентрация носителей заряда при комнатной температуре порядка  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup> [9]. Таким образом, концентрация глубоких ловушек превышает концентрацию свободных носителей заряда. Именно поэтому стало возможным наблюдение токов, ограниченных пространственным зарядом. Такое соотношение концентраций технологических примесей и дефектов приводит к не типичному поведению электрических свойств диодов.

Приведенные результаты показывают, что интересующие нас величины, связанные с рекомбинационными свойствами: время жизни и темновой ток рекомбинации, определяющий эффективность преобразования, необходимо определять при малых уровнях смещения до 0.4 V.

## Анализ рекомбинационных процессов при малом уровне инжекции

Научные результаты, полученные другими авторами [2,3,7,8], а также данные предварительных экспериментов, показывают, что величина напряжения холостого хода у  $\beta$ -преобразователей с источником Ni-63, не превышает 0.15 V. Поэтому рабочая область напряжений на преобразователях лежит в диапазоне малого уровня инжекции, для которого характерны процессы рекомбинации в области пространственного заряда. Выражения для плотности тока рекомбинации в ОПЗ p-n-перехода, получены в работах [11–13]. Этими же авторами разработана методика, которая носит название рекомбинационная спектроскопия. В настоящей работе модель рекомбинационной спектроскопии получила свое дальнейшее развитие.

В случае нескольких глубоких центров результирующий ток представляет сумму токов рекомбинации через каждый из них [11–13]:

$$I_{r} = \sum_{m=1}^{g} \frac{qSw(U)c_{nm}c_{pm}n_{i}^{2}(e^{qU/kT}-1)N_{im}}{2n_{i}\sqrt{c_{nm}c_{pm}}e^{qU/2kT} + c_{nm}n_{1m} + c_{pm}p_{1m}} \frac{2kT}{q(V_{d}-U)},$$
(4)

где *w* — ширина ОПЗ, *g* — число двухзарядных рекомбинационных центров, одновременно участвующих в процессе рекомбинации, q — заряд электрона, S площадь диода,  $c_{nm}$  — коэффициент захвата электронов из зоны проводимости рекомбинационным центром с номером m,  $C_{pm}$  — коэффициент захвата дырок из зоны проводимости рекомбинационным центром с номером m, U — напряжение смещения на области пространственного заряда диода, k — постоянная Больцмана,  $N_{tm}$  — концентрация центров рекомбинации одного типа с номером m,  $n_i$  — концентрация электронов в собственном кремнии,  $n_{1m}$  — концентрация электронов ( $p_{1m}$ -дырок) в зоне проводимости (валентной зоне) при условии, что уровень Ферми совпадает с уровнем энергии рекомбинационного центра с номером m:

$$n_{1m} = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{tm}}{kT}\right),$$
  

$$p_{1m} = N_v \exp\left(-\frac{E_{tm} - E_v}{kT}\right),$$
(5)

где  $N_c$  — эффективная плотность состояний зоны проводимости,  $N_v$  — эффективная плотность состояний валентной зоны,  $E_{tm}$  — энергия активации глубокого рекомбинационного центра,  $E_c$  — энергия дна зоны проводимости,  $E_v$  — энергия потолка валентной зоны.

Для разработки алгоритма вычисления параметров центров представим плотность рекомбинационного тока в области пространственного заряда в более простом виде для одного рекомбинационного центра

$$j_{r} = \frac{2kTw(U)}{(V_{d} - U)} \frac{c_{n}c_{p}n_{i}^{2}N_{t}\left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1\right]}{2n_{i}\sqrt{c_{n}c_{p}}\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) + c_{n}n_{1} + c_{p}p_{1}}.$$
 (6)

Величина  $V_d$  нами уже определена по вольт-амперной характеристике, зависимость w(U) находим из емкостных измерений, тогда неизвестными остаются четыре параметра:  $c_n$  — коэффициент захвата электронов из зоны проводимости рекомбинационным центром,  $c_p$  — коэффициент захвата дырок из валентной зоны рекомбинационным центром,  $E_m$  — энергия активации глубокого рекомбинационного центра,  $N_t$  — концентрация центров рекомбинации.

Заметим, что произведения  $c_n N_t = \tau_{n0}^{-1}$ ,  $c_p N_t = \tau_{p0}^{-1}$ определяют величины, которые являются временем жизни при захвате электрона на пустой рекомбинационный центр и временем жизни при захвате дырки на заполненный электроном центр рекомбинации. Эти времена являются характеристическими величинами для центров рекомбинации. Преобразуем (6) путем деления на  $n_i$ ;  $\frac{2kTw(U)}{(V_d-U)}$  и exp $(\frac{qU}{2kT}) - 1$ , получаем, а также используем определенные выше времена жизни:

$$R_{pr} = \frac{\frac{\tau_{n0}^{-1}\tau_{p0}^{-1}}{N_{t}}n_{i}\left[\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) + 1\right]}{\frac{2n_{i}\sqrt{\tau_{n0}^{-1}\tau_{p0}^{-1}}}{N_{t}}\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) + c_{n}n_{1}}.$$
(7)

Величину, определяемую формулой (7), назовем приведенной скоростью рекомбинации. Эта величина характеризует рекомбинационный поток через уровень рекомбинации и является обратной к времени жизни. Величины  $\tau_{n0}$  и  $\tau_{p0}$  отличаются не более, чем в 10 раз. Уровень рекомбинационного центра, как правило, не лежит точно в середине зоны.

Пусть этот уровень выше середины зоны на величину 3kT и расположен ближе к зоне проводимости, тогда  $(E_c - E_t) - (E_t - E_v) = 6kT$ . Отношение  $n_1/p_1 \approx e^6 = 414$ . Даже при неудовлетворительном отношении коэффициентов захвата  $c_n n_1 \gg c_p p_1$ . Поэтому последнее произведение в формуле (7) опущено.

Соотношение членов в знаменателе изменяется с увеличением приложенного напряжения. При некотором напряжении  $U_0$  первое и второе слагаемые в знаменателе станут равными. При этом напряжении можно вычислить энергию активации рекомбинационного центра

$$E_{c} - E_{t} = E_{g}/2 - eU_{0}/2 + \frac{3}{4}kT\ln\left(\frac{m_{n}^{*}}{m_{p}^{*}}\right) + \frac{1}{2}kT\ln\left(\frac{\tau_{p0}}{\tau_{n0}}\right).$$
(8)

Энергия активации глубокого центра определяется с точностью до последнего слагаемого, поскольку отношение  $\tau_{p0}/\tau_{n0}$ , как правило, неизвестно. Для отношения коэффициентов захвата 10 ошибка составляет 0.028 eV при комнатной температуре. Величина третьего слагаемого -0.01. Поэтому если обращать внимание на первые два слагаемых, то неопределенность в определении энергии активации составляет 0.02 eV, что является вполне допустимым для данного простого метода определения энергии.

Когда первое слагаемое в знаменателе формулы (7) намного меньше второго, то

$$R_{prS} \approx \tau_{n0}^{-1} \tau_{p0}^{-1} / 2.$$
(9)

Эта величина постоянна, она соответствует максимуму скорости рекомбинации. При обратном соотношении величин слагаемых в знаменателе (7)

$$R_{pr} \approx \frac{1}{\tau_{p0}} \frac{n_i^2}{n_1} \left[ \exp\left(\frac{qU}{2kT} + 1\right) \right].$$
(10)

Уравнения (7)-(10) являются основой для вычисления параметров рекомбинационного центра. Алгоритм вычислений следующий: по формуле (8) определяем в первом приближении энергию активации рекомбинационного центра. Выберем на зависимости приведенной скорости рекомбинации некоторую точку с координатами  $R_1$ ,  $U_1$ ; тогда, решая совместно систему уравнений (7)-(10), получаем для характеристических времен жизни следующие соотношения:

$$\tau_{n0}^{-1} = \frac{4R_{prS}^2 n_i}{n_1 R_1} \exp\left(\frac{U_1}{2kT}\right),$$
  
$$\tau_{p0}^{-1} = \frac{n_1 R_1}{n_i} \exp\left(-\frac{U_1}{2kT}\right),$$
  
$$\frac{c_p}{c_n} = \frac{n_1^2 R_1^2}{4R_{prS}^2 n_i^2} \exp\left(\frac{eU_1}{kT}\right).$$
 (11)

Используя оценку концентрации рекомбинационных центров по токам, ограниченным пространственным зарядом, вычисляем коэффициенты захвата, а затем восстанавливаем дифференциальные коэффициенты вольтамперной характеристики. Соответствующие формулы



**Рис. 3.** Восстановление производной дифференциального показателя наклона по формулам работы [13] и рассчитанным коэффициентам: *1* — эксперимент, *2* — расчет.

приведены в работе [13]. Результат восстановления дифференциальных коэффициентов приведены на рис. 1 и 3. Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных кривых указывает на достоверность проведенных вычислений.

Анализ экспериментальной кривой приведенной скорости рекомбинации позволяет разделить ее на отдельные рекомбинационные процессы. Методика разделения описана в работах [11,13]. В настоящей работе выделено три рекомбинационных центра с энергией активации 0.55, 0.45, 0.39 eV; расчетные параметры приведены в таблице.

В дальнейшем система уравнений (7)-(11) использовалась для анализа температурных зависимостей времени жизни. При каждом значении температуры было проведено разделение рекомбинационных процессов на составляющие и определены характеристические пара-

Параметры рекомбинационных центров при  $T = 295 \, {
m K}$ 

Энергия активации электронов с рекомбина- ционных центров, eV	0.55	0.45	0.39
Концентрация глубоких рекомбинационных центров, ст <sup>-3</sup>	$1.5 \cdot 10^{10}$	$1.5 \cdot 10^{11}$	$1.5\cdot 10^{11}$
Коэффициент захвата для электронов, ст <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	$6\cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент захвата дырок, ст <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	$2 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$

метры рекомбинационных центров. Полученные результаты свидетельствуют о том, что рекомбинационные процессы в исследуемых структурах достаточно сильно зависят от температуры (рис. 4, 5).

Скорость рекомбинации через центр рекомбинации с энергией 0.55 eV выше и ниже при высоких и низких температурах. При средних температурах она минимальна и, следовательно, время жизни максимально. Эффективность преобразования была бы максимальна при комнатных температурах, если бы в рекомбинационном процессе участвовал только этот центр рекомбинации. Достаточно высокое время жизни, которое обусловле-



**Рис. 4.** Температурная зависимость времени жизни при рекомбинации через уровень с энергий активации 0.55 eV.



**Рис. 5.** Температурная зависимость времени жизни через уровни с энергией активации, eV: 0.45 (1), 0.39 (2).



**Рис. 6.** Области в пространстве температур и прямого смещения, в которых преобладает рекомбинация через тот или иной центр. Энергии центров рекомбинации приведены на рисунке в eV.

но данным центром, связано с низкой концентрацией, которая равна примерно  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>. Возможно, что этот центр связан с остаточным легированием кремния золотом или железом.

Рекомбинационные центры с энергиями 0.45 и 0.39 eV имеют достаточно стабильные параметры, которые слабо зависят от температуры. Время жизни, которое они формируют, также стабильно в широком интервале температур.

Рассмотрим, какие центры оказывают доминирующее влияние с изменением напряжения прямого смещения и температуры. При прямом смещении энергия активации тока в соответствии с формулой (6) изменяется по закону

 $E_a = E_g - E_t - eU$ 

откуда

$$E_t = E_g - E_a - eU. \tag{12}$$

Для того, чтобы выделить области в пространстве напряжение прямого смещения—температура, в которых рекомбинационные потоки проходят через те либо иные центры, поступим следующим образом:

 построим температурные зависимости прямого тока при различных напряжениях прямого смещения в координатах Аррениуса,

— выделим на них прямолинейные участки и вычислим энергии активации,

— вычислим энергии активации глубоких центров по формуле (12).

Таким образом, находя энергию активации при различных напряжениях смещения и температурах, можно примерно выделить области, где преобладает рекомбинация через тот либо иной центр. Такая диаграмма построена на рис. 6. Рекомбинация через уровни с энергией активации 0.55 eV преобладает в двух областях при низких температурах и малых смещениях и при высоких температурах и высоких смещениях. В оставшейся области рекомбинация преобладает через уровни с энергиями активации 0.39 и 0.45 eV. Такое поведение рекомбинационных потоков не является случайным. Для уровня 0.55 eV в указанных областях время жизни быстро падает и он перехватывает на себя рекомбинационные потоки. В соответствии с рис. 6 время жизни при рекомбинации через уровни 0.39 и 0.45 eV в области малых смещений быстро растет. Это обусловлено тем, что в этой области напряжений уровень инжекции еще мал, и процессы эмиссии с данных центров преобладают над процессами захвата.

### Заключение

Таким образом, анализ, проведенный в настоящей работе, показывает, что эффективность преобразования исследуемых структур определяется процессом рекомбинации при малом уровне инжекции. В этом случае время жизни носителей заряда в приборе и его ток насыщения определяются рекомбинацией в области пространственного заряда.

Разработана методика анализа рекомбинационных процессов в этой области, которая позволяет определить рекомбинационные параметры центров в объеме полупроводника. Показано, что в рекомбинации участвуют три центра рекомбинации с энергиями активации 0.55, 0.45 и 0.39 eV. Первый из них может быть связан с остаточными примесями золота либо железа в высокоомном кремнии. Этот центр обладает сильной температурной зависимостью скорости рекомбинации, которая может быть связана с особенностями температурного поведения скоростей захвата электронов и дырок на этот центр рекомбинации. Построена диаграмма, которая позволяет оценить, при каких условиях рекомбинационные потоки направляются на определенные центры. Эти исследования помогают оценить изменения в эффективности преобразования с изменениями условий протекания данного процесса.

Работа подготовлена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственной поддержки научных исследований.

### Список литературы

- Flicker H., Loferski J.J., Elleman T.S. // IEEE T. Electron. Dev. 1964. N 2. P. 367–374.
- [2] Kosteski T, Knerani N.P., Stradins P, Gaspari F. // IEE P. Circ. Dev. Syst. 2003. Vol. 150. N 4. P. 274–279.
- [3] *Guo H., Lal A. //* IEEE Transducer. 2003. Vol. 36. P. 1122–1129.

- [4] Sun W., Kherani N.P. // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. N 10. P. 1230–1237.
- [5] Eiting C.J., Krishnamoorthy V., Rodgers S., George T. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 064 101–064 110.
- [6] Chu J., Piao X. // J. Micro Nanolith. MEM. 2009. Vol. 8. P. 021 180–021 188.
- [8] Резнев А.А., Пустовалов А.А., Максимов Е.М., Передерий Н.Р., Петренко Н.С. // Нано-микросистемная техника. 2009. № 3. С. 14–16.
- [9] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 455 с.
- [10] Polymers, phosphors, and voltaics for radioisotope microbatteries. / Ed. by K.E. Bower, Y.A. Barbanel, Y.G.S.W. Bohnert. London; NY; Washington: CRC PRESS, 2002. 472 p.
- [11] *Булярский С.В., Грушко Н.С.* Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах. М.: МГУ, 1995. 399 с.
- [12] Булярский С.В., Грушко Н.С., Сомов А.И., Лакалин А.В. // ФТП. 1997. Т. 31. С. 1146–1150.
- [13] Булярский С.В., Грушко Н.С., Лакалин А.В. // Заводская лаборатория. 1997. Т. 63. С. 25–30.