

ЛЕКЦИЯ 12

Оптические свойства материалов. Внутренний фотоэффект. Принцип работы солнечных элементов

Уменьшение сопротивления полупроводника под действием излучения называют **фоторезистивным эффектом**. Добавочная проводимость, обусловленная носителями заряда, созданными оптической генерацией, носит название **фотопроводимости**. При внутреннем фотоэффекте первичным актом является поглощение фотона.

В полупроводниках возможно несколько видов поглощения (рис. 1). Поэтому образование свободных носителей заряда будет происходить по-разному в зависимости от особенностей процесса поглощения света полупроводником. При межзонных переходах имеет место собственная фотопроводимость (переход 1). При наличии в запрещенной зоне полупроводника локальных уровней оптическое поглощение может вызвать переходы электронов между уровнями примеси и энергетическими зонами (переходы 2 и 3, рис. 2). В этом случае проводимость наз. примесной фотопроводимостью. Поскольку энергия ионизации примеси E_{np} меньше ширины запрещенной зоны E_g , то спектр примесного фототока расположен в длинноволновой области по отношению к спектру собственной фотопроводимости. При экситонном поглощении света имеет место создание связанной пары электрон-дырка, которая является электрически нейтральным образованием. Экситон обладает нулевым спином, так как электрон и дырка имеют противоположно направленные спины. **Экситон Френкеля** представляет собой пару «электрон-дырка», расположенную в одном узле кристаллической решетки ($a_{\text{экс}} < a$), где a – постоянная решетки (рис. 3). Такие экситоны существуют в материалах с малой величиной

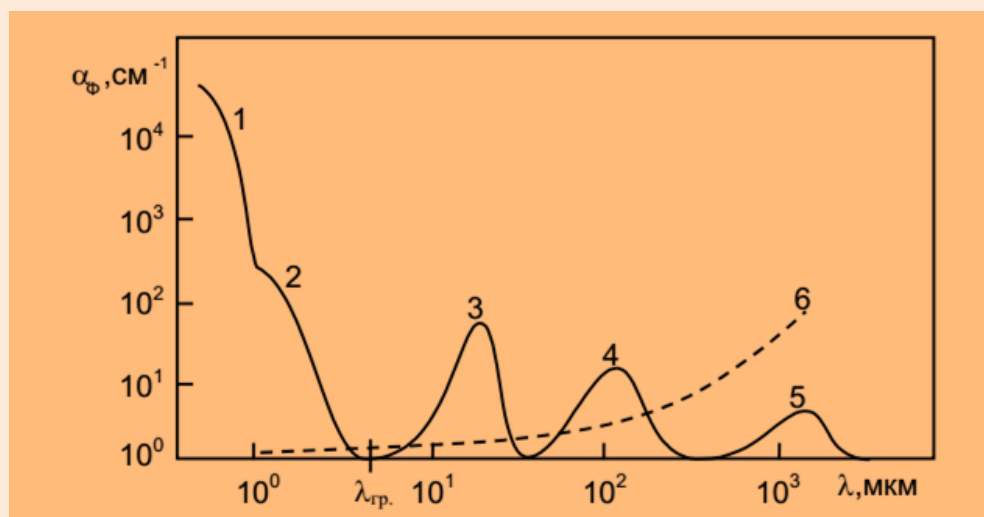


Рисунок 1 – Типичный спектр поглощения полупроводника: 1 – собственное поглощение в результате прямых межзонных переходов, 2 – собственное поглощение при не прямых переходах, 3, 4 – примесное поглощение, 5 – решеточное поглощение, 6 – поглощение свободными носителями заряда

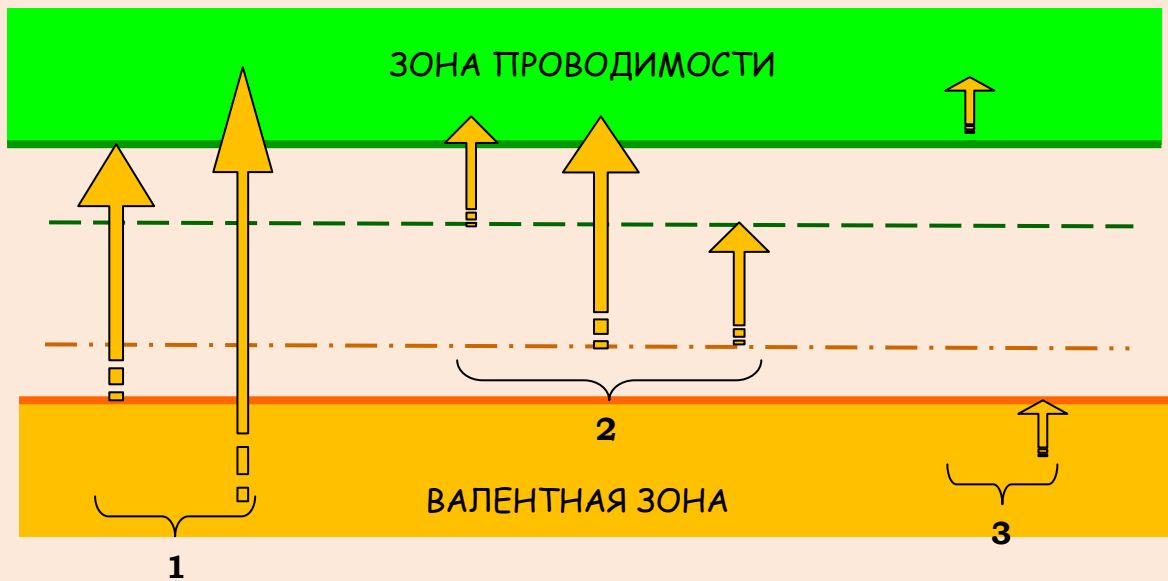


Рисунок 2 – Схема возможных оптических переходов, обуславливающих фотопроводимость: 1 – фундаментальное поглощение, 2 – примесное поглощение, 3 – поглощение свободными носителями заряда

диэлектрической проницаемости, например, в щелочных металлах. Энергия связи электрона и дырки в этом случае составляет 0,1–1 эВ. **Экситон Ванье-Мотта** – когда расстояние между электроном и соответствующей дыркой намного превышает межатомное: $a_{\text{экс}} > a$. Энергия их связи порядка 0,01 эВ. Экситоны этого типа существуют в материалах с высокой диэлектрической проницаемостью – в полупроводниках (например, GaAs) и диэлектриках. Экситоны могут объединяться в комплексы. Энергетически экситоны находятся в запрещенной зоне. В прямозонных полупроводниках экситону соответствует очень узкий пик на краю поглощения, который уширяется и увеличивается с понижением температуры.

Разные длины волн λ поглощаются в материале по-разному по **закону Бугера-Ламберта**:

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x}$$

Здесь $I(\lambda)$ – интенсивность света, прошедшего в материал на глубину x , I_0 – интенсивность падающего света, $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения в данном материале. На рис. 4 представлены три экспоненциальные зависимости степени ослабления пучков света в кремнии. Видно, что у самой поверхности (буквально в первых 0,5 мкм) поглощаются высокоэнергетические фиолетовые фотоны, глубже всех проникают красные и ИК-волны.

Явление фотопоглощения используется в работе солнечных элементов и фотоприемников, основой конструкции которых является *p-n* переход под светопринимающей поверхностью.

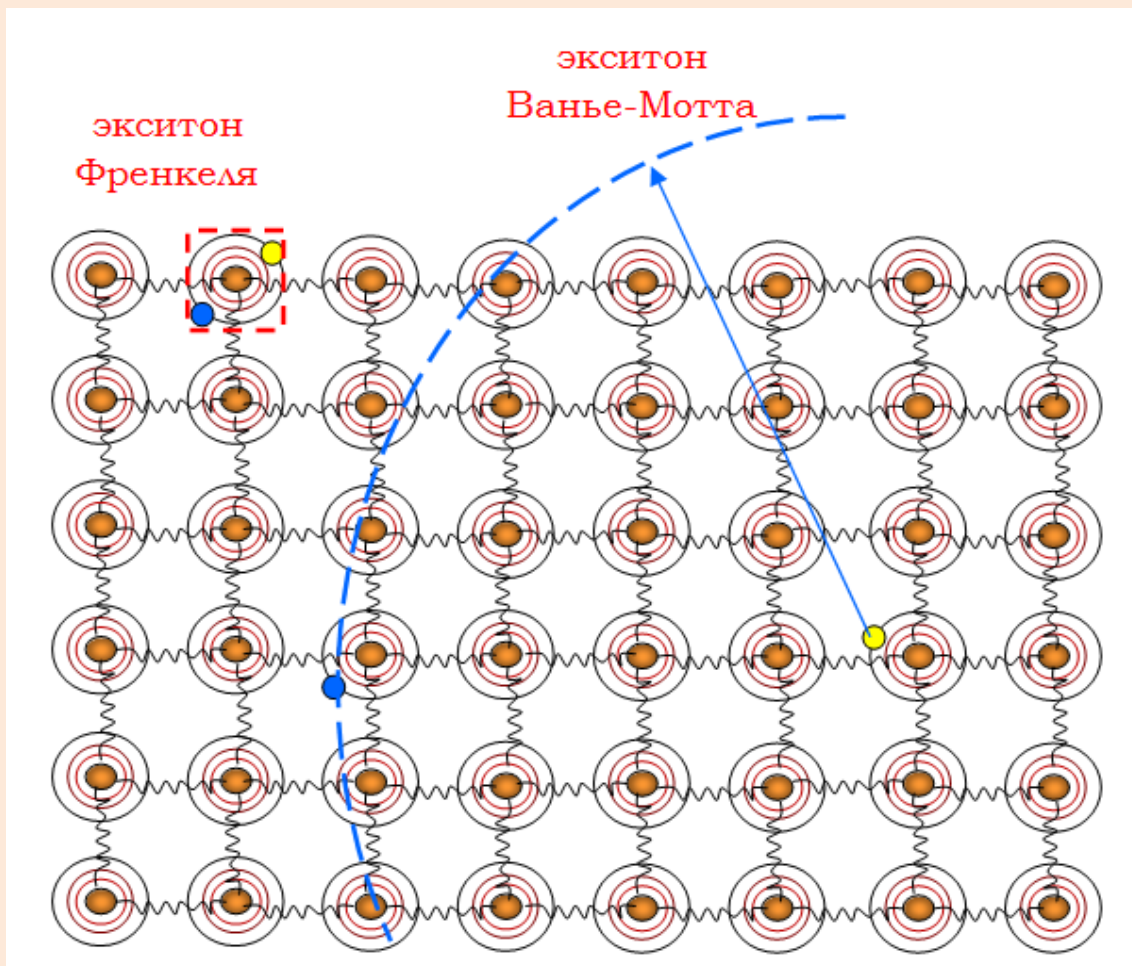


Рисунок 3 – Свободный экситон большого радиуса (Ванье-Мотта) и радиуса одного межатомного расстояния (экситон Френкеля)

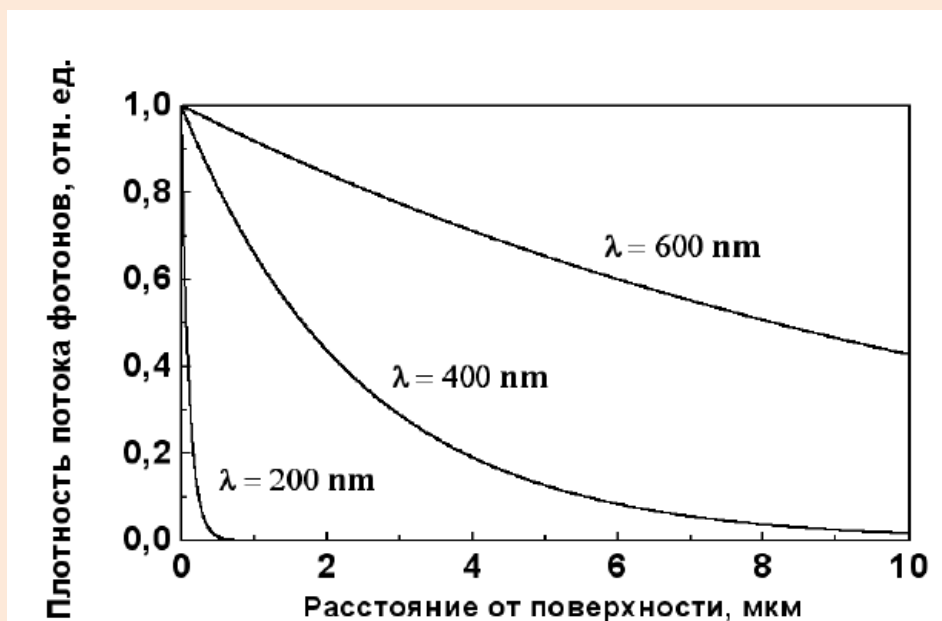


Рисунок 4 – Проникновение различных длин волн света в кремнии

В состоянии равновесия уровень Ферми во всем материале должен быть одинаковым. Это условие обеспечивается двойным заряженным слоем в области p - n перехода, т. наз. слоя объемного заряда. Высота потенциального барьера равна разности положений дна зон проводимости p - и n -материалов. Оптическое излучение, падающее на поверхность полупроводниковой структуры с p - n переходом, создает (в основном вблизи поверхности) пары электрон-дырка, причем концентрация пар постепенно спадает от поверхности вглубь полупроводника по направлению к переходу. Если переход находится на расстоянии, меньшем диффузионной длины НЗ, то они будут вовлечены полем перехода в ОПЗ и разделены. Рассмотрим СЭ на основе пластины КДБ-10. Это значит, что его база p -типа. Она была подложкой при проведении диффузии для создания n -типа эмиттера с концентрацией носителей на 3-4 порядка больше, чем в базе СЭ. Со стороны эмиттера в ОПЗ перехода находится слой положительно заряженных ионов (рис. 5). В базе у перехода расположен слой отрицательных ионов, которые будут притягивать дырки, созданные светом в эмиттере. Дырки под действием электрического поля слоя отрицательных ионов перейдут в p -область. Эти дырки являлись неосновными носителями заряда в эмиттере. В базе до поступления фотогенерированных дырок уже была концентрация собственных дырок, количество которых соответствует уровню легирования

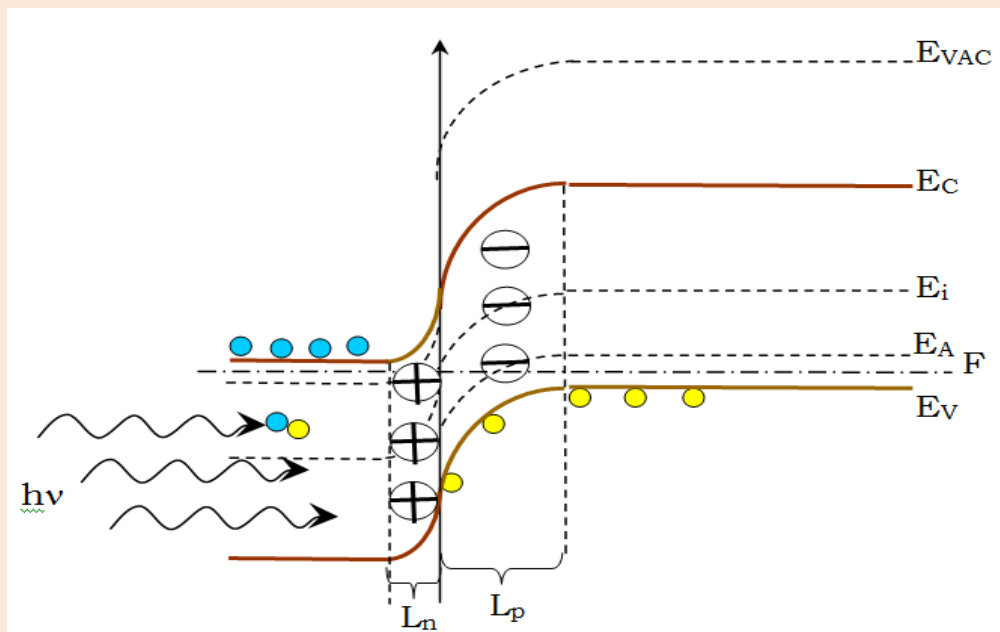


Рисунок 5 – Образование электронно-дырочных пар в фотоприемном эмиттерном слое СЭ. Дырки обозначены желтыми кружками, электроны - синими

КДБ-10. Это были т. наз. тепловые дырки. Пришедшие фотогенерированные дырки являются избыточными по отношению к равновесным. Они создают положительный потенциал в объеме базы, который может быть снят с базового контакта. В эмиттере остались фотогенерированные электроны,

которые не могут преодолеть барьер и перейти в p -область, но являются избыточными над тепловыми и создают на эмиттерном контакте отрицательный заряд. Так возникает разность потенциалов на обоих контактах солнечного элемента, наз. **фотоЭДС холостого хода U_{xx}** (когда элемент не отдает выработанный заряд в нагрузку). Таким образом, СЭ под световым излучением становится прямо смещенным переходом. Контактная разность потенциалов (или высота барьера) на переходе понижается на величину U_{xx} .

Вольт-амперная характеристика СЭ отличается от ВАХ полупроводникового диода появлением члена I_Φ – фототока, генерируемого элементом под действием освещения, часть которого I_D течет через диод, а другая часть I – через внешнюю нагрузку

$$I_\Phi = I_D + I$$

где

$$I_D = I_0 \left(\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right)$$

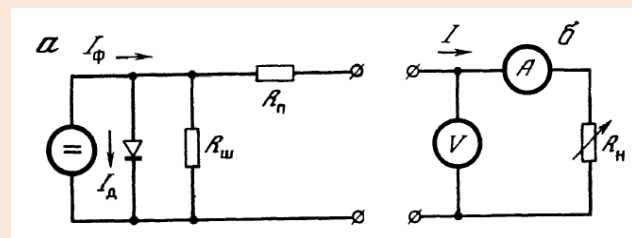
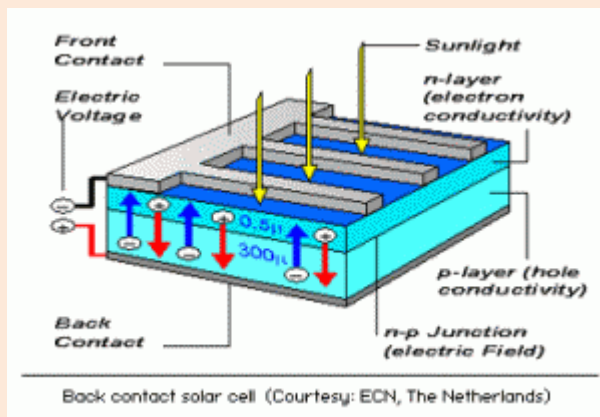


Рисунок 6 – Классическая конструкция СЭ (слева). Справа – эквивалентная (а) и измерительная (б) электрические схемы СЭ

Обычная темновая характеристика, в которой I_0 – обратный ток насыщения p - n перехода. При разомкнутой внешней цепи, когда ее сопротивление бесконечно велико и $I = 0$ можно определить U_{xx} :

$$U_{xx} = \ln\left(\frac{I_\Phi}{I_0} + 1\right) \frac{kT}{e}$$

Для реального СЭ характерно наличие **последовательного сопротивления R_D** , которое складывается из последовательно включенных сопротивлений контактных слоев, сопротивлений каждой из p - и n -областей элемента, переходных сопротивлений металл-полупроводник, а также **шунтирующего сопротивления R_w** , отражающего возможные поверхностные и объемные

утечки тока по сопротивлению, параллельному $p-n$ переходу. Учет этих сопротивлений и рекомбинации в $p-n$ переходе приводит к развернутому выражению для ВАХ СЭ, в которое введен коэффициент A , который отражает степень приближения параметров реального прибора к характеристикам идеального:

$$I = I_{\Phi} - I_0 \left(\exp \frac{e(U + IR_{\Pi})}{AkT} - 1 \right) - \frac{U + IR_{\Pi}}{R_{\text{ш}}}$$

Последовательное сопротивление определяется около значения U_{xx} :

$$R_{\Pi} = \frac{\Delta U_{xx}}{\Delta I_{xx}}$$

Шунтирующее сопротивление определяется около значения $I_{кз}$:

$$R_{\text{ш}} = \frac{\Delta U_{кз}}{\Delta I_{кз}}$$

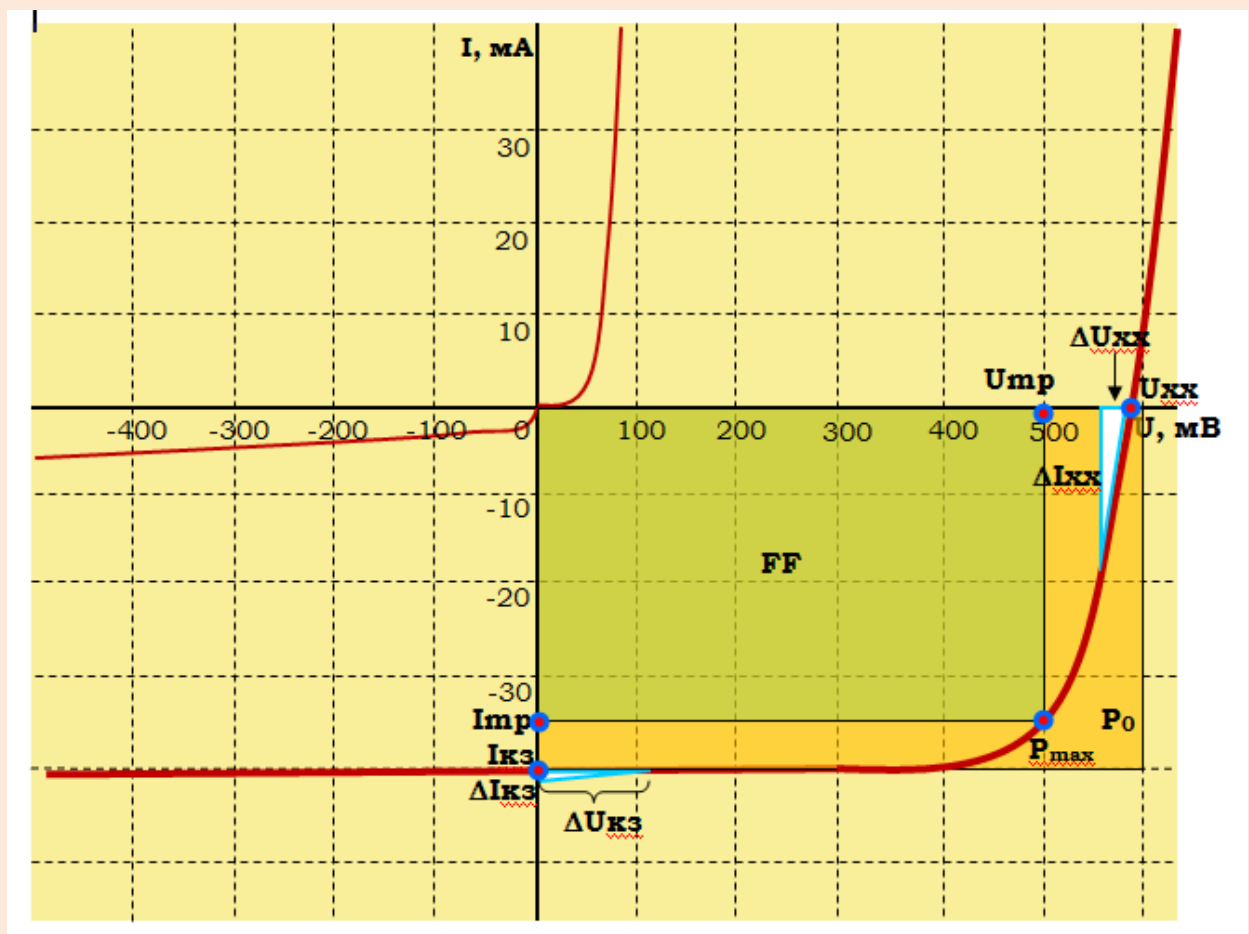


Рисунок 7 – Темновая и световая ВАХ СЭ

В точке U_{xx} сопротивление $R=\infty$, в точке $I_{кз}$ сопротивление $R=0$. Точка P_{max} является точкой максимальной вырабатываемой мощности при данном уровне засветки СЭ. Она выбирается на изгибе световой ВАХ в средней части. Вписанный прямоугольник со сторонами U_{mp} (максимальное напряжение) и I_{mp} (максимальный отдаваемый в нагрузку ток) характеризует так называемый **коэффициент заполнения (fill-factor)**:

$$FF = \frac{U_{mp}I_{mp}}{U_{xx}I_{кз}} = \left(1 - \frac{1}{\ln\left(\frac{I_{кз}}{I_0}\right)}\right) \left(1 - \frac{\ln\left(\ln\left(\frac{I_{кз}}{I_0}\right)\right)}{\ln\left(\frac{I_{кз}}{I_0}\right)}\right)$$

Здесь I_0 – темновой ток СЭ. Описанный вокруг световой ВАХ прямоугольник площадью $U_{xx}I_{кз}$ характеризует мощность падающего излучения P_0 . Ее определяют при помощи эталонного образца, у которого ток короткого замыкания численно равен P_0 в мВт/см². В международных сертифицированных лабораториях хранятся так называемые первичные эталоны мощности в виде эталонных СЭ. Вторичные эталоны градуируют по первичным и используют в качестве стандартов в фотовольтаических лабораториях, на производстве, где изготавливают СЭ и солнечные батареи.



Рисунок 8 – Схема распределения потерь энергии в Si-СЭ

Фототок

$$I_{\Phi} = I_0 \left(\exp \frac{eU_{xx}}{kT} - 1 \right) + \frac{U_{xx}}{R_{III}}$$

КПД фотопреобразователя:

$$\eta = \frac{P_{max}}{S \times P_0} = \frac{FF \times U_{xx} I_{кз}}{S \times P_0}$$

R_{II} и R_{III} оказывают непосредственное влияние на эффективность фотопреобразования. Обычно шунтирующее сопротивление на несколько порядков больше последовательного (в современных высокоэффективных СЭ $R_{III} > 10^4$ Ом) и его влиянием можно пренебречь. Увеличение последовательного сопротивления приводит к «треугольному» виду ВАХ СЭ и существенно снижает его КПД (рис. 9).

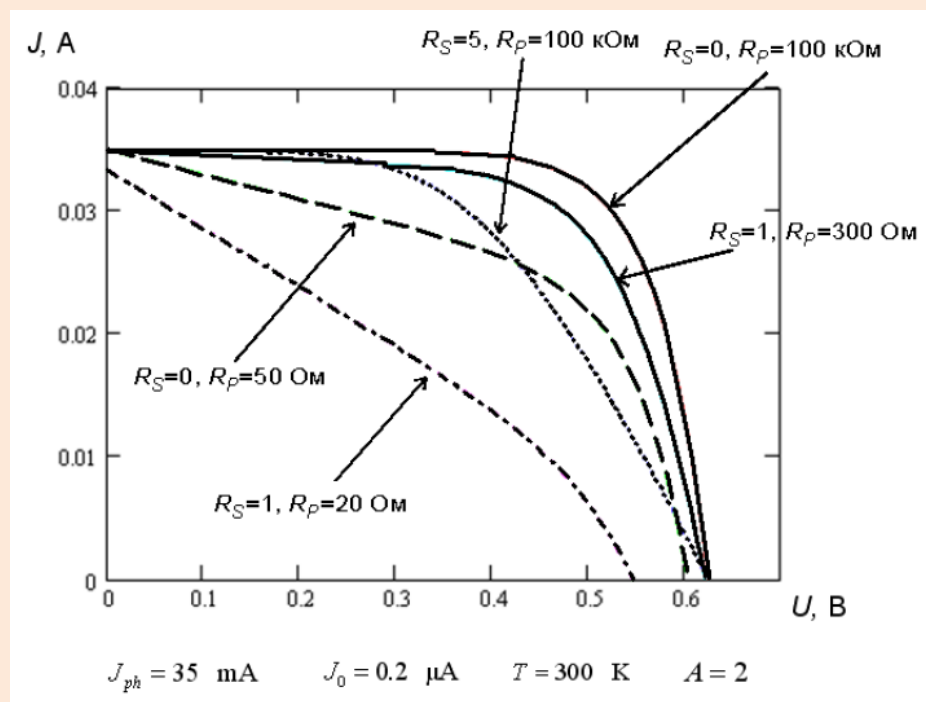


Рисунок 9 – Влияние шунтирующего R_p и последовательного R_s сопротивления на вид световой ВАХ СЭ

С практической точки зрения важно знать, каков теоретический предел для КПД фотоэлектрического преобразователя. Выбор материала полупроводника во многом определяет эффективность преобразования. Наибольший КПД следует ожидать от CdTe, GaAs, InP. Свободные избыточные электроны и дырки, сгенерированные в результате фотостимулированного межзонного перехода (или перехода между разрешенной зоной и примесным уровнем) часто тут же рекомбинируют друг с другом. Помешать их аннигиляции можно только вытянув носители одного

знака через переход. Эффективность этого процесса определяется с одной стороны, скоростью поверхностной рекомбинации s , с другой – коэффициентом собирания. На границе SiO_2/Si достигнуты $s < 1$ см/с и применяются в приборах с зарядовой связью (ПЗС-матрицах), в GaAs типичные значения 10^5 см/с. Для уменьшения s используют различные приемы пассивации поверхности пленками, в том числе оксидными.

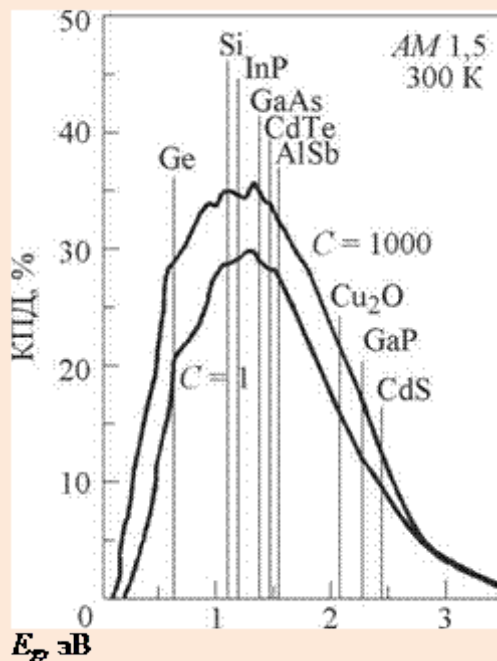
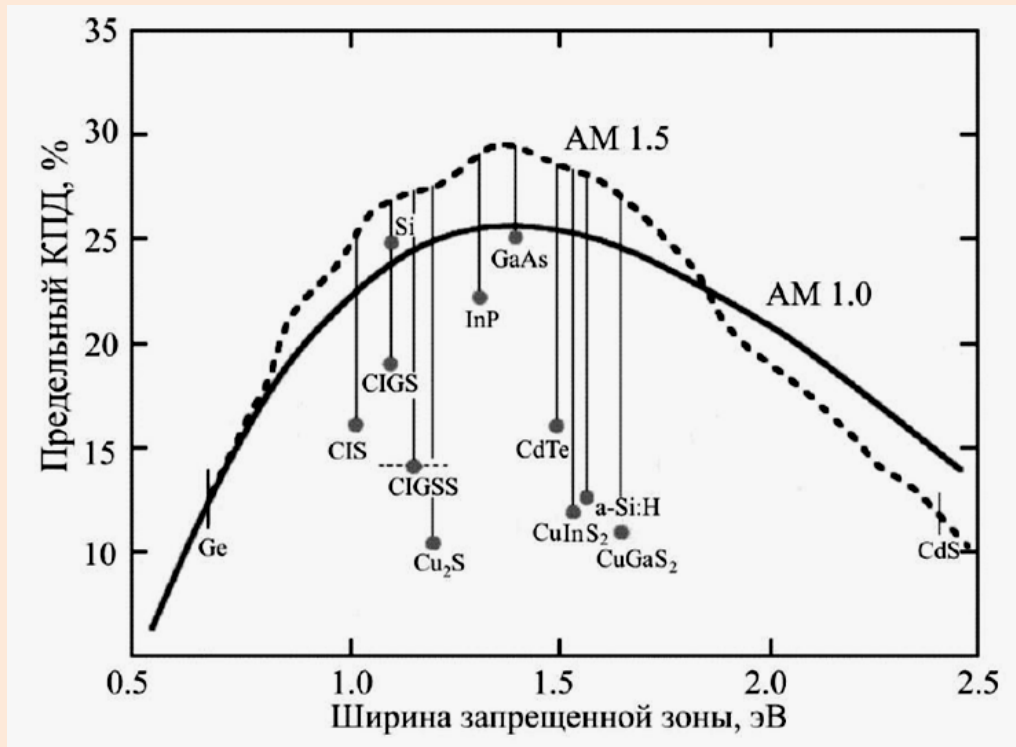


Рисунок 10 – Зависимость максимального КПД СЭ от ширины запрещенной зоны современных материалов ($T=25^\circ\text{C}$): CIS – CuInSe_2 , CIGS – $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CIGSS – $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$

Коэффициент сбора – отношение числа избыточных НЗ, разделенных переходом, к числу созданных светом электронно-дырочных пар. Он связан с технологическими характеристиками СЭ и может быть определен через скорость поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда s , которую можно уменьшить за счет пассивации поверхности фотопреобразователя специальными покрытиями, диффузионную длину носителей заряда l , коэффициент их диффузии D , коэффициент поглощения α , глубину залегания p - n перехода x_j :

$$Q = \frac{1 + \frac{s}{\alpha D}}{s \frac{l \sinh\left(\frac{x_j}{l}\right)}{D} + \cosh\left(\frac{x_j}{l}\right)}$$

Наибольший КПД на Si-СЭ достигнут группой австралийского физика Мартина Грина (Martin Green) благодаря множественным ухищрениям конструкции, вроде тех, которые изображены на рис. 11, включая текстурированную фотоприемную поверхность (пирамидки высотой 2 мкм для уменьшения отражения за счет увеличения шероховатости поверхности, сравнимой с длиной волны падающего излучения) и развитый p - n переход с подлегированием базы со стороны тыльного контакта (p^+ -слой). Кроме того, Грин использовал подложки кремния с большой диффузионной длиной, порядка 300 мкм.

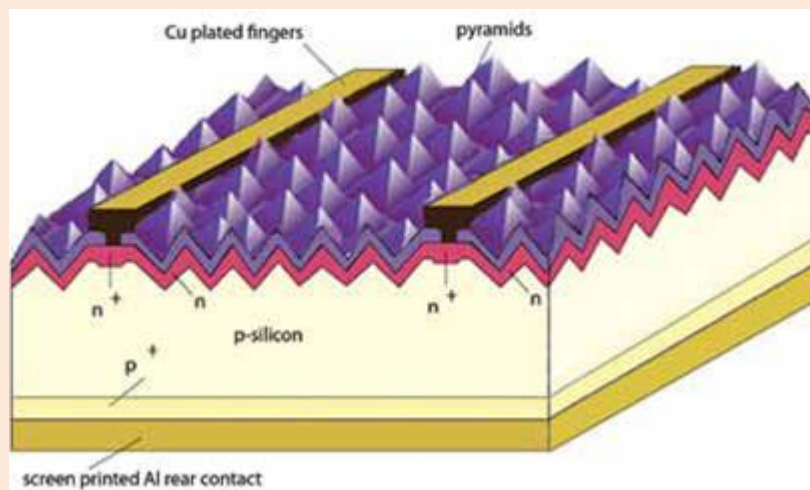


Рисунок 11 – Конструкция c-Si СЭ с максимальным КПД