

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Бабиченко Оксана Юріївна

УДК 621.383.51

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУР КРИСТАЛІЧНОГО
КРЕМНІЮ З ГІДРОГЕНІЗОВАНИМИ НАНОРОЗМІРНИМИ
ВКРАПЛЕННЯМИ**

01.04.01 – Фізика приладів, елементів та систем

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О.Ю. Бабиченко

Науковий керівник: Пашенко Олексій Георгійович, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Харків 2019

АНОТАЦІЯ

Бабиченко О.Ю. Фотоелектричні властивості структур кристалічного кремнію з гідрогенізованими нанорозмірними вкрапленнями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 «Фізика приладів, елементів та систем». Харківський національний університет радіоелектроніки Міністерства освіти і науки України, Харків, 2019.

Дисертаційну роботу присвячено отриманню властивостей гетероморфних напівпровідникових матеріалів на основі кристалічного та аморфного кремнію різного виду та ступеня аморфізації, суттєвих з точки зору застосування їх у фотоелектричних перетворювачах для сонячної енергетики.

Отримано розподіл щільності електронних станів та спектр нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів в гетероморфному кремнії з урахуванням ступеня розупорядкованості структури, розмірів та морфології включень.

Одержані характеристики фотопровідності гетероструктури аморфного гідрогенізованого та монокристалічного кремнію як функції розмірів та морфології аморфних включень в кристалічному субстраті дозволили визначити основні шляхи підвищення ефективності сонячних елементів.

Отримали подальший розвиток методи розрахунку впливу аморфних неоднорідностей на фотопровідність кристалічного кремнію в залежності від фізичних властивостей і геометрії цих неоднорідностей, що дозволило поглибити уявлення про фізичні процеси в гетероструктурах типу аморфний/кристалічний кремній.

Ключові слова: аморфний гідрогенізований кремній, кристалічний кремній, зони розупорядкованості, аморфні вкраплення, сонячні елементи, фотогенерація, гетероструктура, фотоперетворювач.

АННОТАЦІЯ

Бабыченко О.Ю. Фотоелектрические свойства структур кристаллического кремния с гидрогенизированными наноразмерными вкраплениями. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук за специальностью 01.04.01. «Физика приборов, элементов и систем» Харьковский национальный университет радиоэлектроники Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2019.

Диссертационная работа посвящена получению свойств гетероморфных полупроводниковых материалов на основе кристаллического и аморфного кремния различного вида и степени аморфизации, существенных с точки зрения применения их в фотоэлектрических преобразователях для солнечной энергетики.

Получено распределение плотности электронных состояний и спектр нормированной обобщенной функции распределения плотности состояний в гетероморфном кремнии с учетом степени розупорядоченности структуры, размеров и морфологии включений.

Полученные характеристики фотопроводимости гетероструктуры аморфного гидрогенизированного и монокристаллического кремния как функции размеров и морфологии аморфных включений в кристаллическом субстрате позволили определить основные пути повышения эффективности солнечных элементов.

Получили дальнейшее развитие методы расчета влияния аморфных неоднородностей на фотопроводимость кремния в зависимости от физических свойств и геометрии этих неоднородностей, что позволило улучшить представление о физических процессах в гетероструктурах типа аморфный/кристаллический кремний.

Ключевые слова: аморфный гидрогенизированный кремний, кристаллический кремний, зоны розупорядоченности, аморфные включения, солнечные элементы, фотогенерация, гетероструктура, фотопреобразователь.

ABSTRACT

Babychenko O.Yu. Photoelectric properties of crystalline silicon structures with hydrogenated nanosized inclusions. – The manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of Physical and Mathematical Sciences by speciality 01.04.01 - Physics of devices, elements and systems Kharkiv National University of Radio Electronics, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The dissertation is devoted to obtaining properties of heteromorphic semiconductor materials based on crystalline and amorphous silicon of various kind and degree of amorphization essential from the point of view of their use in photoelectric converters for solar energetics.

The dissertation contains the following new scientific results:

1. For the first time, the electron density states distribution and the spectrum of the normalized generalized function of the density states distribution in the heteromorphic silicon are obtained in a theoretical way, considering the degree of structure disorder, the size and morphology of the inclusions.

2. The obtained photoconductivity characteristics of the heterostructure of amorphous hydrogenated and single-crystalline silicon, as functions of the size and

morphology of amorphous inclusions in the crystalline substrate, make it possible to determine the main ways of increasing the efficiency of solar cells.

3. Methods of calculating the influence of amorphous inhomogeneities on the photoconductivity of crystalline silicon are more developed, depending on the physical properties and geometry of these inhomogeneities; this allows to deepen the understanding of physical processes in amorphous/crystalline silicon heterostructures.

The reliability of the theoretical studies performed in the work is substantiated by the physical correctness of the applied modeling approaches and agreement of their results with known results of experimental researches.

The influence of the degree of disordering of amorphous semiconductor structure on the function of state density distribution and interconnections of structure-dependent properties of semiconductors, specifically, optical and electronic ones, has been revealed; this creates the basis of production technologies for new semiconductor materials with predetermined properties.

The technique developed to determine the dependence of the influence of amorphous inhomogeneities on the photoconductivity of crystalline silicon on the physical properties and geometry of these inhomogeneities is a theoretical basis for the design of energy efficient solar cells of the next generation.

The results of the work are used in the educational process of higher education institutions for studying the principles of a new perspective class of photoelectric converters based on modified semiconductor materials.

Keywords: amorphous hydrogenated silicon, crystalline silicon, disordered zones, amorphous inclusions, solar cells, photogeneration, heterostructure, photoconverter.

Список публікацій здобувача:

1. Пащенко А.Г. Определение функций плотностей электронных состояний в аморфном кремнии / А.Г. Пащенко, О.Ю. Сологуб¹ // Радиотехника. – 2012. - В.169. - С. 337 - 342.
2. Pashchenko A.G. Definition of electronic states densities functions in amorphous silicon / A.G. Pashchenko, O.Yu Sologub // Telecommunications and Radio Engineering (English translation of Elektrosvyaz and Radiotekhnika). – 2014. - Т. 73(5). - Р. 447 - 455.
3. Бабыченко О.Ю. Фотопроводимость кристаллического кремния с аморфными вкраплениями сферической формы // Радиотехника. -2015. - В. 182. - С. 157 - 160.
4. Бабыченко О.Ю. Многокомпонентные полупроводниковые структуры в конструкциях солнечных элементов // Радиотехника. – 2017. – В. 189. – С. 172 – 178.
5. Бабыченко О.Ю. Кинетика фотопроводимости c-Si с аморфными неоднородностями /О.Ю. Бабыченко, А.Г. Пащенко //, Радиотехника. -2017. – В. 190. – С. 36 – 43.
6. Babychenko O.Y. States density distribution for determination of a-Si:H photoconductivity / O.Y. Babychenko, A.G. Pashchenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. - V. 9 No 5. - 05044(4pp).
7. Babychenko O.Y. Kinetics of photoconductivity of c-Si with amorphous inhomogeneities / O.Y. Babychenko, A.G. Pashchenko // Telecommunications and Radio Engineering (English translation of Elektrosvyaz and Radiotekhnika). - 2018. - Т. 77(2). - Р. 161 - 171.
8. Babychenko O.Yu. Multicomponent semiconductor structures in the design of solar cells // Telecommunications and Radio Engineering (English translation of Elektrosvyaz and Radiotekhnika). - 2018. - Т. 77(5). - Р. 425 - 433.
9. Сологуб О.Ю. Исследование численной полуклассической модели одноэлектронного транзистора // Радіоелектроніка і молодь в ХХІ ст.:

¹ Сологуб – прізвище автора до заміжжя.

матеріали 13-го Міжнародного молодіжного форуму, 2009 р., Харків: ХНУРЕ, 2009. - Ч.1. – С. 297.

10. Сологуб О.Ю. Многокомпонентные полупроводниковые структуры в конструкциях солнечных элементов // Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке: материалы 14-го Международного молодежного форума, 2010 г. – Харьков: ХНУРЭ, 2010. - Ч.1. - С. 431.

11. Sologub O. Yu. Calculation of the spectrum of fundamental optical absorption compounds A_3B_5 // Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo – 2010: conference proceedings 20th International Crimean Conference, 2010. - P.807 - 808.

12. Сологуб О.Ю. Расчет спектральной зависимости края собственного поглощения полупроводниковых твердых растворов с прямой структурой энергетических зон // Функциональная база нанoeлектроники: сб. науч. тр. III Междунар. науч. конф., 2011 г. – Харьков - Кацивели: ХНУРЭ, 2010. – С. 353 - 354.

13. Сологуб О.Ю. Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии // Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке: материалы 15-го Юбилейного Международного молодежного форума, 2011 г. – Харьков: ХНУРЭ, 2011. - Т.1. - С. 71 - 72.

14. Пащенко А.Г. Модель распределения электронных состояний для определения спектра оптического поглощения аморфного кремния / А.Г. Пащенко, О.Ю. Сологуб, В.Г. Вербицкий // Функциональная база нанoeлектроники : сб. науч. тр. IV Междунар. науч. конф., 30 сент. – 3 окт. 2011 г. – Харьков - Кацивели: ХНУРЭ, 2011. – С. 82 – 85.

15. Sologub O.Yu. Optical properties of amorphous hydrogenated Si // Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo 2011: conference proceedings 21st International Crimean Conference, 2011. - P. 769 - 770.

16. Sologub O.Y. Intraband absorption in quantum dots // Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo-2012: conference proceedings 22nd International Crimean Conference, 2012. - P.723 - 724.

17. Sologub O.Yu. Determination of amorphous silicon absorption spectrum // Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo-2013: conference proceedings 23rd International Crimean Conference, 2013. - P. 754 - 755.

18. Бабыченко О.Ю. Влияние аморфных вкраплений на свойства кристаллического кремния // Радіоелектроніка та молодь у XXI столітті: матеріали 20-го Ювілейного Міжнародного молодіжного форуму, 2016 р. – Харків: ХНУРЕ, 2016. - Т.1. - С. 9 - 10.

19. Gritsunov A. Theory of natural oscillatory systems and advance in nanoelectronics / A. Gritsunov, I. Bondarenko, A. Pashchenko, O. Babychenko // Telecommunications and Computer Engineering, TCSET 2018: proceedings 14th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, 2018. - P.410 - 415.

20. Бабыченко О.Ю. Влияние геометрии аморфных неоднородностей на фотопроводимость c-Si // Радіоелектроніка і молодь в XXI ст.: матеріали 22-го Міжнародного молодіжного форуму, 2018 р., Харків: ХНУРЕ, 2018. - С. 47 - 48.

21. Бабыченко О.Ю. Дослідження фотопровідності кристалічного кремнію з аморфними включеннями // Сучасні інформаційні та електронні технології: 20-та міжнародна науково-практична конференція, 2019 р., Одеса, 2019. – С. 118 – 119.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	10
ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1. ТОНКОПЛІВКОВІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ	23
1.1 Сонячні елементи на основі аморфного кремнію	26
1.2 Конструкції тонкоплівкових фотоперетворювачів	36
1.3 ВАХ гетероструктур аморфний/кристалічний напівпровідник	46
Висновки до розділу	50
РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ДІАГРАМ ГЕТЕРОСТРУКТУР	52
2.1 Модель енергетичної діаграми гетероструктури на основі кристалічних напівпровідників	52
2.2 Особливості зонної діаграми гетероструктур на основі аморфних напівпровідників	54
2.2.1 Моделі енергетичних станів в неупорядкованих напівпровідниках	54
2.2.2 Модель енергетичної діаграми гетероструктури аморфний/кристалічний напівпровідник	66
2.3 Дифузійна модель струмопереносу	72
2.4 Струмоперенос за допомогою термічної емісії	74
2.5 Перенесення носіїв заряду за допомогою тунелювання	75

2.5.1 Найпростіша модель тунелювання	76
2.5.2 Тунелювання з захопленням та емісією носіїв на пастках	79
Висновки до розділу	82
РОЗДІЛ 3. ФОТОПРОВІДНОСТЬ КРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ З АМОРФНИМ НЕОДНОРІДНОСТЯМИ	84
3.1 Розрахунок спектра поглинання аморфного кремнію	86
3.2 Кінетика фотопровідності кристалічного кремнію з аморфними включеннями циліндричної форми	87
3.3 Кінетика фотопровідності кристалічного кремнію з аморфними включеннями сферичної форми	100
Висновки до розділу	104
РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ КРЕМНІЄВИХ СТРУКТУР ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	106
Висновки до розділу	121
ВИСНОВКИ	123
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	126
ДОДАТОК А	
Список публікацій за темою дисертації	135
ДОДАТОК Б	
Тези конференцій, відомості про апробацію результатів дисертації	138

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ВВТПТ – високовольтний тонкоплівковий польовий транзистор

ВЗ – валентна зона

ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія

ЗЗ – заборонена зона

ЗП – зона провідності

ЗРР – зворотне розсіювання Резерфорда

ІЧС – інфрачервона спектроскопія

ККД – коефіцієнт корисної дії

КФВ – модель Коена Фріцше – Овшинського

МД – Модель Мотта-Девиса

МДН – метал-діелектрик-напівпровідник

НВЧ – надвисокі частоти

РМА – рентгенівський мікрозондовий аналіз

СБ – сонячна батарея

СЕ – сонячний елемент

ТПТ – тонкоплівковий польовий транзистор

ФЕП – фотоелектричний перетворювач

I_L - джерело постійного струму

R_L - навантажувальний опір

$h \cdot \nu$ - енергія падаючих фотонів

I - струм

I_T - струм тунелювання;

q - заряд електрона

r - радіус аморфних включень

l - середня відстань між центрами аморфних включень

I_l - інтенсивність світла

V - напруга

$V_{1,2}$ - частина загальної прикладеної до структури напруги

η - коефіцієнт ідеальності

β - коефіцієнт квантового виходу

k - стала Больцмана

\hbar - стала Планка

ω - частота

T - температура

T_p - коефіцієнт пропускання

λ - коефіцієнт поглинання

A - площа приладу

I_s - струм насичення

N_1 – кількість атомів, що відповідають розширеним станам

N – число атомів, що відповідають «хвостовим» станам

N_c - щільність станів в зоні провідності

N_v - щільність станів в валентній зоні

N_a - концентрація акцепторів

N_d - концентрація донорів

N_t - щільність «хвостових» станів

N_{DB} - щільність станів дефектів

N_D^+ - щільність позитивно заряджених обірваних зав'язків

N_D^- - щільність негативно заряджених обірваних зав'язків

N_{CT} - щільність «хвостових» станів зони провідності

N_{VT} - щільність «хвостових» станів валентної зони

$N(E)$ - щільність станів

$N_c(E)$ - функція щільності станів для зони провідності

$N_i(E)$ - число пасток i -виду на одиницю об'єму з енергією E

D_n - коефіцієнт дифузії електронів

D_p - коефіцієнт дифузії дірок

τ - час життя носіїв заряду

τ_n - час життя електронів

τ_p - час життя дірок

E_g - енергія ширини забороненої зони

$q \cdot \Phi_e$ - висота бар'єру

U_{xx} - напруга холостого ходу

μ - питома рухливість носіїв

ϵ - діелектрична проникність

ϵ_0 - діелектрична проникність вакууму

E - енергія

E_b - висота бар'єру для електронів, що тунелюють з валентної зони арсеніду галію в зону провідності германію

E_c - енергія зони провідності

E_F - енергія рівня Фермі

E_v - енергія валентної зони

E_t - енергія «хвостових» станів

E_T - положення рівня пасток

ΔE_{ra} - енергія активації зворотного струму

V_d - контактна різниця потенціалів

V_B - висота потенційного бар'єру

V_b - частина загального прикладеного зсуву

VT - локалізовані стани в «хвостовій» частині валентної зони

V_T - критична напруга, при якій відбувається зміна кута нахилу ВАХ

m - постійна

K – коефіцієнт, який залежить від товщини плівки, розподілу пасток і провідності матеріалу

CT - локалізовані стани в «хвостовій» частині зони провідності

C - ємність перехідної області

σ_{ph} - стаціонарна фотопровідність

v - термічна швидкість електронів

n - концентрація електронів

Δn - концентрація надлишкових електронів

n_0 - власна концентрація електронів

n_T - концентрація електронів в «хвостових» станах

μ_n - рухливість електронів

p - концентрація дірок

Δp - концентрація надлишкових дірок

p_0 - власна концентрація дірок

p_T - концентрація дірок в «хвостових» станах

μ_p - рухливість дірок

e - заряд в об'ємі напівпровідника

R - співвідношення перетинів захоплення

$k \cdot T_c$ - характеристична енергія для зони провідності

$k \cdot T_v$ - характеристична енергія для валентної зони

D_0 - нейтральний дефект

D^- - позитивно іонізований обірваний зв'язок

D^+ - негативно іонізований обірваний зв'язок

G - швидкість генерації

G_{DB} - швидкість рекомбінації станів, обумовлених дефектами

G_{VT} - швидкість рекомбінації на «хвостових» станах валентної зони

G_{CT} - швидкість рекомбінації на «хвостових» станах зони провідності

E_{F0} - енергія темного рівня Фермі

E_{Fn} - енергія квазірівня Фермі для електронів

$f(E)$ - функція розподілу Фермі-Дірака;

σ - перетин захоплення

$P(E, E+h\nu)$ - матричний елемент оптичного переходу

\mathfrak{G}_i^n - енергетично залежний перетин захоплення для електронів на $N_i(E)$

\mathfrak{G}_i^p - енергетично залежний перетин захоплення для дірок

e_i^n - коефіцієнт термічної емісії захоплених електронів

e_i^p - коефіцієнт термічної емісії захоплених дірок

e_p - швидкість емісії дірок

$f_i(E)$ - функція зайнятості

γ_c - ширина «хвостів» зони провідності

γ_v - ширина «хвостів» валентної зони

m_c^* - ефективна маса електрона в зоні провідності

m_v^* - ефективна маса дірки у валентній зоні

m_e – маса вільного електрона

L – середня довжина зв'язку в зразку

L_p - дифузійна довжина пробігу дірок

X - коефіцієнт пропускання, який представляє частину носіїв, що мають достатньо енергії для переходу через бар'єр

s - площа переходу

P - ймовірність тунелювання

$F(T)$ - набігаючий потік носіїв, що збільшується з температурою

W - ширина збідненого шару

W_p - ширина збідненої області в $GaAs$

J - щільність струму

J_{gen} - щільність струму, обумовленого генерацією носіїв у збідненій області

R_a - омичний опір, обумовлений об'ємним опором шару $a:Si: H$.

Δ - рівень розведення

ρ - коефіцієнт відбиття світла

d - товщина плівки

θ - щільність плівки

z - показник заломлення

ВСТУП

Актуальність теми. Одним з найбільш привабливих і перспективних поновлюваних джерел енергії вважається фотовольтаїка, тобто пряме перетворення сонячної енергії в електричну. Загальна кількість сонячної енергії, що надходить на Землю протягом години, перевищує кількість споживаної в наш час людством енергії протягом року.

За останні 20-30 років спостерігаються значні темпи щорічного зростання потужностей сонячної енергетики. Згідно з прогнозами, в ХХІ столітті розвиток сонячної енергетики буде домінуючим серед усіх альтернативних джерел. За оцінками, до 2050 р. сонячна енергія може становити 20-25 % світового виробництва енергії, а до кінця ХХІ століття сонячна енергетика повинна стати головним джерелом енергії з часткою, що досягає 60 % [1], [2], [3], [4].

Фотоелектричні перетворювачі на основі Si-пластин склали майже 95 % від загального об'єму виробництва в 2017 році. Частка мультикристалічних перетворювачів, на даний час, складає близько 62 % від загального об'єму виробництва. На сьогоднішній день максимальний ККД лабораторного монокристалічного сонячного елемента (СЕ) становить 26,7 %, полікристалічного – 22,3 %, тонкоплівкового на основі селеніду міді та індія-галія (CIGS) – 22,9 %, багатоперехідні – 46 %. Рекордна ефективність СЕ демонструє потенціал для подальшого покращення ККД на рівні виробництва. За останні 10 років ефективність комерційних кристалічних кремнієвих сонячних елементів зросла приблизно з 12 % до 21 %, а на основі CdTe – з 9 % до 16 % [5].

Можливість широкого впровадження сонячних елементів на сьогоднішній день є все більш реальною та перспективною. Актуальним завданням є зменшення вартості та збільшення ККД у порівнянні з викопними джерелами енергії. Вирішити це завдання можна шляхом

розробки ефективних, дешевих технологій та конструкцій фотоелектричних перетворювачів (ФЕП). В цьому плані перспективною є розробка сонячних елементів на основі аморфного гідрогенізованого та мікрокристалічного кремнію з поєднанням корисних властивостей обох матеріалів в одній структурі [6].

Основні недоліки СЕ на основі кристалічного кремнію: висока вартість та довготривала окупність, а також чутливість до забруднень. У зв'язку з тим, що монокристалічний і полікристалічний кремній не є прямозонними напівпровідниками, і їх коефіцієнт поглинання невисокий, для ефективного перетворення сонячного світла товщина ФЕП, що виготовляються з них, повинна становити сотні мікрон.

Виходячи з вищевказаного, перспективним є створення тонкоплівкових СЕ на основі аморфного гідрогенізованого і мікрокристалічного кремнію замість дорогого кристалічного кремнію. Тонкоплівкова технологія має великі можливості для здешевлення сонячних модулів. Темпи зниження вартості виробництва тонкоплівкових модулів значно вищі, ніж модулів на основі кристалічного кремнію.

Крім того, тонкоплівкова технологія має ряд специфічних можливостей, відсутніх або ускладнених для кристалічних напівпровідників, наприклад, виготовлення гнучких або напівпрозорих модулів. Однією з особливостей цієї технології є можливість отримання шарів аморфного гідрогенізованого і мікрокристалічного кремнію на гнучких підкладках. СЕ на гнучкій основі мають малу вагу, монтуються на будь-якій поверхні і можуть використовуватися для виготовлення сумок, чохлів, вбудовуватися в одяг і т.д. Загалом, в наш час, невпорядковані напівпровідники, зокрема, аморфний гідрогенізований кремній ($a:Si:H$) і сплави на його основі, знаходять все більш широке застосування в технології твердотільної електроніки. Оскільки технологія формування $a:Si:H$ сумісна зі звичайною технологією виробництва кремнієвих інтегральних схем, з'являються передумови для створення приладів і пристроїв, які поєднують в собі аморфну і кристалічну

форми кремнію.

Застосування гетероморфних структур типу аморфний/кристалічний кремній ($a:Si:H/c-Si$) відкриває можливість для використання фізичних ефектів, обумовлених поєднанням монокристалічного та аморфного гідрогенізованого кремнію в одній структурі. Однак, практичну реалізацію приладів на їх основі утруднено через те, що є багато фізико-хімічних параметрів, чутливих до технології отримання плівок $a:Si:H$ (ширина щілини рухливості, щільність станів дефектів, зміна концентрації водню і т.д.), а також відсутні чіткі уявлення про закономірності формування гетероструктур аморфний/кристалічний напівпровідник. Таким чином, дослідження властивостей гетероморфних напівпровідникових матеріалів на основі кристалічного та аморфного кремнію є актуальним завданням для зменшення вартості фотовольтаїки та збільшення ККД сонячних елементів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в рамках держбюджетних науково-технічних, науково-дослідних робіт, що проводилися в Харківському національному університеті радіоелектроніки на кафедрі мікроелектроніки, електронних приладів та пристроїв: «Розробка автоматизованого програмно-апаратного вимірювального комплексу для діагностики і дослідження параметрів багатоперехідних тандемних гетероструктурних фотоперетворювачів з квантово-розмірними середовищами» (№ державної реєстрації 0113U002890), «Розробка методів і засобів мікрохвильової діагностики вмісту і розподілу вільної і зв'язаної води в біологічних тканинах та інших середовищах» (№ державної реєстрації 0116U002540).

Мета і завдання роботи. Метою дисертаційної роботи є отримання властивостей гетероморфних напівпровідникових матеріалів на основі кристалічного та аморфного кремнію різного виду та ступеня аморфізації, суттєвих з точки зору застосування їх у фотоелектричних перетворювачах для сонячної енергетики.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі завдання:

- аналіз конструктивно-технологічних особливостей фотоелектричних перетворювачів та технологій отримання неупорядкованих напівпровідників і мікрокристалічного кремнію, що впливають на ефективність перетворення енергії Сонця в електричну;

- розробка моделей енергетичного розподілу щільності електронних станів та спектру оптичного поглинання аморфного кремнію;

- розрахунок впливу ступеня розупорядкованості аморфного кремнію на розподіл щільності електронних станів та спектр оптичного поглинання;

- виявлення залежності фотопровідності від вкраплень аморфного кремнію різної геометричної форми в монокристалічній кремнієвій структурі та порівняння отриманих результатів з експериментальними;

- вироблення рекомендацій щодо методів поліпшення фотоелектричних і електрофізичних характеристик напівпровідникових матеріалів на основі аморфного та монокристалічного кремнію.

Об'єктом дослідження є явища генерації рухливих носіїв заряду квантами світла в монокристалічному кремнії з аморфними нановкрапленнями.

Предметом дослідження є параметри та характеристики напівпровідникових фотоперетворюючих гетероструктур, утворених шляхом поєднання монокристалічного та аморфного кремнію.

Методи досліджень. При виконанні дисертаційної роботи використовувалися такі методи:

- класичний термодинамічний метод – метод кінетичного рівняння з модифікацією функції розподілу щільності електронних станів та спектру оптичного поглинання з урахуванням ступеня розупорядкованості аморфного кремнію;

- метод схем заміщення для визначення фотопровідності монокристалічного кремнію при різних ступенях розупорядкованості аморфних включень різної геометричної форми.

Дисертаційна робота містить такі нові вперше встановлені наукові результати:

1. Вперше теоретичним шляхом отримано розподіл щільності електронних станів та спектр нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів в гетероморфному кремнії з урахуванням ступеня розупорядкованості структури, розмірів та морфології включень.

2. Одержані характеристики фотопровідності гетероструктури аморфного гідрогенізованого та монокристалічного кремнію як функції розмірів та морфології аморфних включень в кристалічному субстраті дозволили визначити основні шляхи підвищення ефективності сонячних елементів.

3. Отримали подальший розвиток методи розрахунку впливу аморфних неоднорідностей на фотопровідність кристалічного кремнію в залежності від фізичних властивостей і геометрії цих неоднорідностей, що дозволило поглибити уявлення про фізичні процеси в гетероструктурах типу аморфний/кристалічний кремній.

Достовірність виконаних в роботі теоретичних досліджень обґрунтовується фізичною коректністю застосованих підходів до моделювання та узгодженням їх результатів з відомими результатами окремих експериментальних досліджень.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Виявлено вплив ступеня розупорядкованості аморфної напівпровідникової структури на функцію розподілу щільності станів та взаємозв'язків структурно-залежних властивостей напівпровідників, зокрема оптичних і електронних, що створює основу технологій виробництва нових напівпровідникових матеріалів з наперед заданими властивостями.

2. Розвинута в роботі методика визначення залежності впливу аморфних неоднорідностей на фотопровідність кристалічного кремнію від фізичних властивостей і геометрії цих неоднорідностей є теоретичним

підґрунтям для конструювання енергоефективних сонячних батарей наступної генерації.

3. Результати роботи використовуються в навчальному процесі закладів вищої освіти при вивченні принципів роботи нового перспективного класу фотоелектричних перетворювачів на основі модифікованих напівпровідникових матеріалів.

Особистий внесок здобувача. Публікації, які складають основу дисертаційної роботи, виконано у співавторстві. Автор дисертації створила моделі для чисельного розрахунку функції розподілу щільності станів в аморфному кремнії залежно від ступеня розупорядкованості структури [1, 2, 6,14], провела дослідження спектру оптичного поглинання $a\text{-Si: H}$ [11, 12, 15, 16, 17], впливу фізичних властивостей та геометричних характеристик аморфних неоднорідностей в кристалічній структурі кремнію на кінетику фотопровідності [3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 18, 19], порівняла теоретично розраховану фотопровідність аморфно-кристалічної кремнієвої структури з експериментальними результатами отриманими при дослідженні процесів накопичення радіаційних дефектів в об'ємі монокристалічного кремнію при його опроміненні γ -квантами гальмівного випромінювання [21].

Апробація результатів дисертації. Наукові результати та основні положення дисертаційної роботи були представлені та опубліковані в матеріалах таких конференцій:

-Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo – 2010: conference proceedings 20th International Crimean Conference, 2010;

-Функциональная база нанoeлектроники: сб. науч. тр. III Междунар. науч. конф., 2011 г.;

-Функциональная база нанoeлектроники: сб. науч. тр. IV Междунар. науч. конф., 30 сент. – 3 окт. 2011 г.;

-Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo 2011: conference proceedings 21st International Crimean Conference, 2011;

-Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo-2012: conference proceedings 22nd International Crimean Conference, 2012;

-Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo-2013: conference proceedings 23rd International Crimean Conference, 2013;

-Telecommunications and Computer Engineering, TCSET 2018: proceedings 14th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, 2018;

-Сучасні інформаційні та електронні технології: 20-та міжнародна науково-практична конференція, 2019 р.

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 8 статей у спеціалізованих фахових наукових виданнях України [1-8], що задовольняють вимогам ДАК МОН України до публікацій, на яких ґрунтується дисертація, 13 доповідей та тез на міжнародних конференціях та семінарах [9-21]. 9 робіт опубліковані в спеціалізованих наукових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science.

Обсяг і структура дисертації. Дисертація складається з переліку умовних позначень і скорочень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, двох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 139 сторінок, з них 106 сторінок основного тексту. Список використаних джерел на 9 сторінках включає 96 найменувань. Всього в дисертації 47 рисунків та 4 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ТОНКОПЛІВКОВІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

Проблемою традиційної сонячної фотоенергетики є висока вартість монокристалічних кремнієвих сонячних батарей - основного матеріалу на ринку сонячної енергетики. Вартість сонячних батарей (СБ), їх ефективність впливають на вартість електроенергії, що виробляється сонячними електростанціями. Перевищення вартості «сонячної» електроенергії над «мережевою» (без урахування спеціальних стимулюючих тарифів для відновлюваної енергетики) в розвинених країнах стримує активне поширення сонячної енергетики. Вирішити завдання здешевлення «сонячної» електроенергії можливо, якщо перейти на дешевші тонкоплівкові технології виготовлення сонячних елементів [7], [8].

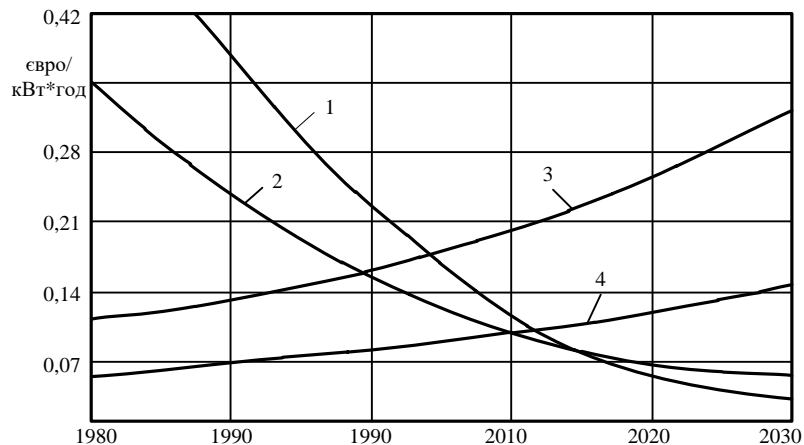


Рисунок 1.1 - Динаміка зниження вартості сонячної електроенергії. 1 - сонячні електростанції, 2 - вітрові електростанції, 3 - атомні електростанції, 4 - теплові електростанції.

На рисунку 1.1 и в таблиці 1.1 наведені динаміка зниження вартості сонячної

електроенергії та вартість видобутку електроенергії з сонячних батарей в Україні за даними компанії Baker Tilly [9].

Таблиця 1.1 - Динаміка зниження вартості видобутку електроенергії з сонячних батарей в Україні.

	2016р. євро за кВт*год	2017 - 2019рр. євро за кВт*год	2020 - 2024рр. євро за кВт*год
Наземні СЕС	0,16	0,15	0,135
На дахах та фасадах будинків та споруд	0,172	0,163	0,147
СЕС на дахах або фасадах будинків та споруд домогосподарств 30кВт	0,19	0,18	0,162

Перспективним шляхом вирішення цих проблем є застосування гетероструктурних каскадних фотоелектричних перетворювачів на основі аморфного гідрогенізованого кремнію і сплавів на його основі.

У зв'язку з тим, що основний матеріал сонячної енергетики - кремній – не прямозонний напівпровідник, і його коефіцієнт поглинання невисокий, для ефективного поглинання сонячного світла товщина сонячних елементів повинна становити сотні мікрон. Слід також врахувати досить затратний процес добування й отримаємо складові високої вартості сонячних модулів. Значно знизити витрати використовуваного матеріалу і його вартість дозволяє застосування тонкоплівкової технології на основі матеріалів з високим коефіцієнтом поглинання таких, як: $CdTe$, $Cu (In, Ga) Se$, які застосовуються у вигляді полікристалічних плівок. До числа цих матеріалів відноситься і аморфний гідрогенізований кремній [10], [11].

Завдяки унікальній сукупності властивостей аморфні напівпровідники, зокрема $a: Si: H$ і сплави на його основі, знаходять широке застосування в технології твердотільної електроніки. На їх основі створюють сонячні

батареї, тонкоплівкові польові транзистори, датчики високоенергетичного випромінювання і т.д. Робота подібних приладів заснована на електрофізичних і оптоелектронних характеристиках аморфного напівпровідника і властивостях гетероструктури аморфний/кристалічний напівпровідник. Однак, властивості та закономірності формування гетероструктур $a: Si: H / c-Si$ ще недостатньо вивчені, що ускладнює цілеспрямоване вдосконалення технології і поліпшення характеристик вказаних приладів і пристроїв. Застосування аморфних напівпровідників в мікроелектроніці пов'язано з такими причинами [12], [13], [14]:

1) технологія отримання дозволяє наносити плівки аморфних напівпровідників практично на будь-які підкладки (метали, кристалічні напівпровідники і діелектрики) при низьких температурах від 25 до 400 °C .

2) Технологія отримання не накладає строгих обмежень щодо площі підкладки і дає можливість отримання однорідних за властивостями аморфних плівок.

3) Плівки аморфних матеріалів стійкі до високоенергетичного випромінювання, тому вони можуть використовуватися в приладах, що працюють в екстремальних умовах.

4) Вихід придатних в промисловому виробництві структур на основі аморфного кремнію досягає 98%. Оскільки температура осадження досить низька, то це дозволяє отримувати багат шарові структури шляхом поетапного нанесення будь-якої кількості шарів.

5) Аморфний гідрогенізований кремній має високу фоточутливість, що дозволяє застосовувати його в ряді оптоелектронних приладів.

6) Технологія формування аморфного кремнію добре сумісна зі звичайною кремнієвою технологією виробництва інтегральних схем.

7) Важливою перевагою технології формування $a: Si: H$ є її дешевизна.

Однак, разом з перевагами у $a: Si: H$ існує ряд недоліків. Перш за все, це низька рухливість, висока щільність дефектів у щілині рухливості і

метастабільність електрофізичних і оптичних властивостей $a: Si: H$. Все це пов'язано з енергетичною структурою матеріалу, а саме, з розподілом щільності станів в щілині рухливості аморфного гідрогенізованого кремнію. Шляхи подолання цих обмежень пов'язують як з розвитком методів отримання більш досконаліх за властивостями аморфних матеріалів, так і з розробкою нових принципів побудови приладових структур.

1.1 Сонячні елементи на основі аморфного кремнію

Кремнієві сонячні елементи з $p-n$ переходом є еталонними приладами для всіх сонячних батарей. На рис. 1.2 схематично представлений типовий сонячний елемент, який складається з дрібного $p-n$ переходу, створеного біля поверхні лицьового омічного смугового контакту, тилового омічного суцільного контакту і просвітлюючого покриття на лицьовій поверхні. Ідеалізована схема заміщення сонячного елемента представлена на рис. 1.3 [15], [16].

Паралельно переходу введено джерело постійного струму I_L , що описує збудження нерівноважних носіїв сонячним випромінюванням, при цьому I_s - струм насичення діода; R_L - навантажувальний опір. Даний ланцюг побудований з урахуванням припущення, що сонячний елемент має ідеальну вольт-амперну характеристику, яка визначається виразом:

$$I = I_s \cdot (e^{qV/kT} - 1) - I_L, \quad (1.1)$$

де

$$I_s = A \cdot q \cdot N_c \cdot N_v \cdot \left(\frac{1}{N_a} \cdot \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_d} \cdot \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) \cdot e^{\frac{-E_g}{kT}}, \quad (1.2)$$

$A = 4 \text{ см}^2$ - площа приладу; q - заряд електрона; $I_L = 100 \text{ мА}$; $T = 300 \text{ К}$ – температура; $I_S = 1 \text{ мА}$.

Графік ВАХ, який визначається виразом (1.1), представлений на (рис. 1.4, а). Оскільки ВАХ проходить через четвертий квадрант, то це означає, що прилад є джерелом енергії.

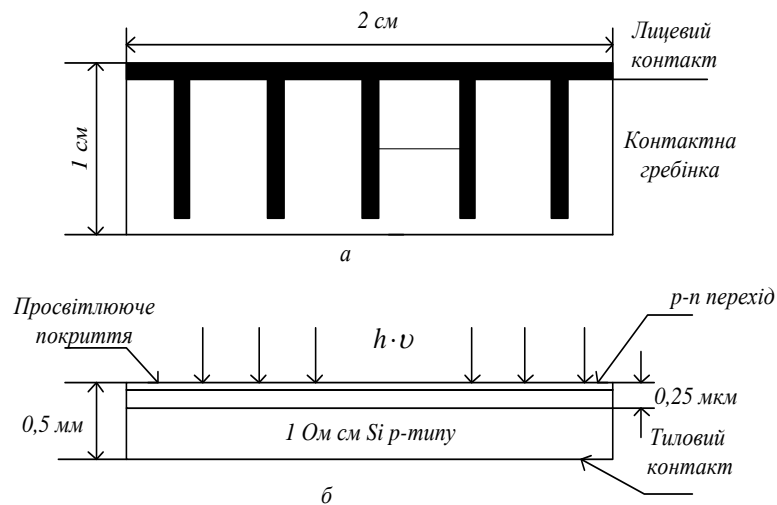


Рисунок 1.2 - Схематичне зображення кремнієвого сонячного елемента з p-n переходом (а - вид зверху, б - вид збоку).

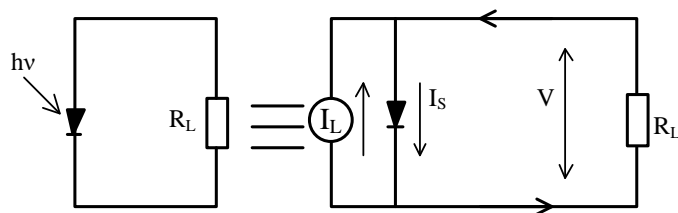


Рисунок 1.3 - Ідеалізована еквівалентна схема сонячного елемента.

Для реальних сонячних елементів в еквівалентну схему включається послідовний опір, обумовлений омичним падінням напруги на особовому контакті, і шунтуючий паралельний опір, обумовлений струмами витоку [17].

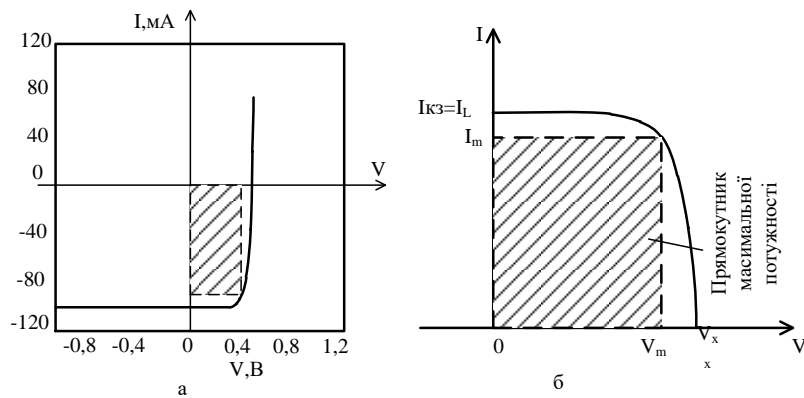


Рисунок 1.4 – Вольт-амперна характеристика освітленого сонячного елемента.

Для ефективної роботи сонячних елементів необхідне дотримання ряду умов:

- оптичний коефіцієнт поглинання активного шару напівпровідника повинен бути достатньо великим, щоб забезпечити поглинання значної частини енергії сонячного світла в межах товщини шару;
- генеровані при освітленні електрони і дірки мають ефективно збиратися на контактних електродах з обох боків активного шару;
- сонячний елемент повинен мати значну висоту бар'єру в напівпровідниковому переході;
- повний опір, увімкнений послідовно з сонячним елементом (виключаючи опір навантаження), має бути малим для того, щоб зменшити втрати потужності на виділення тепла в процесі роботи;
- структура тонкої плівки повинна бути однорідною по всій активній області сонячного елемента, щоб виключити коротке замкнення і вплив шунтуючих опорів на характеристики елемента.

Основна увага в виробництві структур, що задовольняють даним вимогам, приділяється таким матеріалами, як сплави на основі аморфного кремнію ($a:Si:H$), арсенід галію і полікристалічні напівпровідники [18].

Сонячні елементи з бар'єрами поблизу тилової поверхні мають більшу вихідну напругу, ніж звичайні елементи. Лицьова поверхня виготовляється звичайним способом, але поблизу тилової поверхні перед металевим омичним контактом створюється сильно легований напівпровідниковий шар. На рис. 1.5, а показано конструкцію текстурованого елемента, лицьова поверхня якого вкрита пірамідами, які створюються за допомогою анізотропного травлення поверхні. Дана конструкція дозволяє світлу, що падає на бічну поверхню однієї з пірамід, відбиватися на іншу піраміду, що призводить до зменшення оптичних втрат. Якщо ж нанести додаткове покриття, що просвітлює, то втрати на відбиття знизяться на кілька відсотків.

Сонячні елементи з використанням анізотропного травлення поверхні складаються з ряду окремих $p^+ - p - n^+$ діодів, які з'єднані послідовно. Анізотропне травлення призводить до того, що форма окремих діодів виходить трапецеїдальною (рис. 1.6).

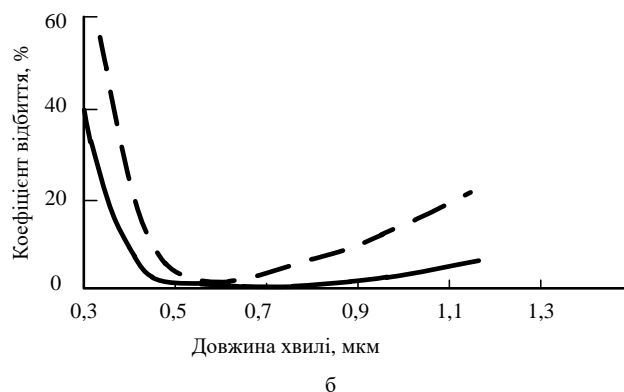
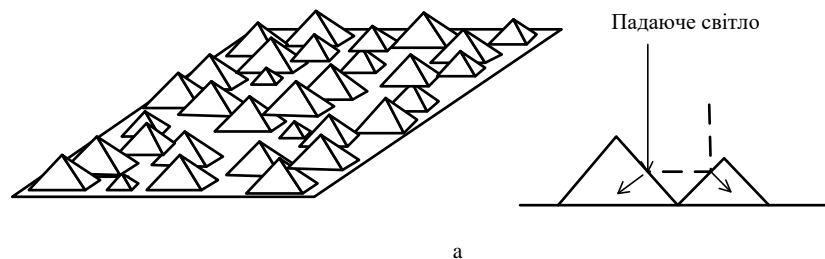


Рисунок 1.5 - Текстурований елемент із пірамідальною поверхнею (а), залежність від довжини хвилі коефіцієнта відбиття сонячного елемента з

плоскою поверхнею і покриттям (штрихова лінія) і текстурованого сонячного елемента з покриттям (суцільна крива) (б).

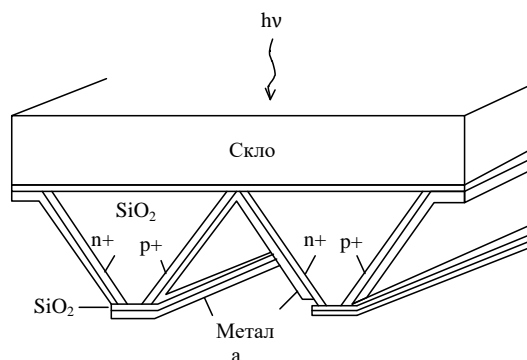


Рисунок 1.6 - Багатоперехідний сонячний елемент на V – канавках.

Також існують сонячні елементи зі спареними переходами, в яких поєднуються концепції елемента з бар'єрами поблизу тилової поверхні та текстурованого елемента. У цій конструкції немає тіні від металу і полегшуються проблеми міжз'єднань завдяки тому, що p^+ та n^+ контакти створюються на тилевій поверхні. Прилад працює як біполярний транзистор з ізольованим n^+ емітером на лицьовій поверхні (рис.1.7, б). Електрони, які генеруються світлом в емітері або в базі, збираються n^+ колектором, подібно до того, як це має місце в транзисторі.

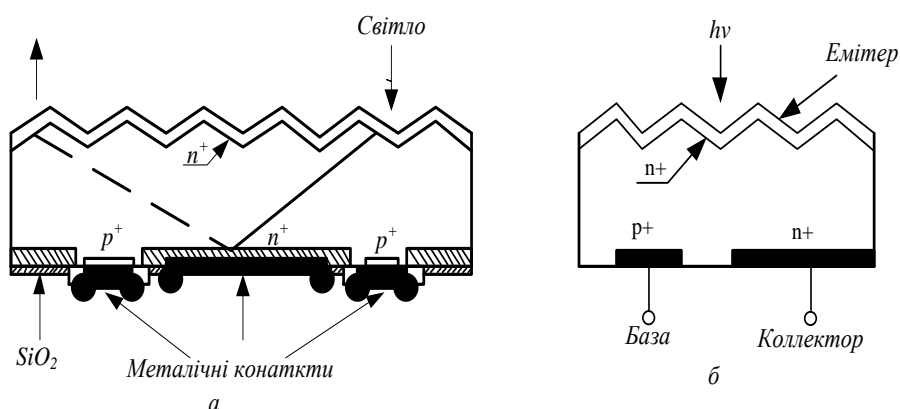


Рисунок 1.7 – Поперечний переріз сонячного елемента зі спареними переходами.

У сонячних елементах з вертикальними переходами поверхня переходів і металеві поверхні розташовані перпендикулярно поверхні елемента (рис. 1.8).

Дифузійні і металеві контакти розташовані в глибоко витравлених канавках, перпендикулярних поверхні і створених за допомогою анізотропного травлення поверхні. Відстань між канавками 140 мкм, що дорівнює дифузійній довжині неосновних носіїв

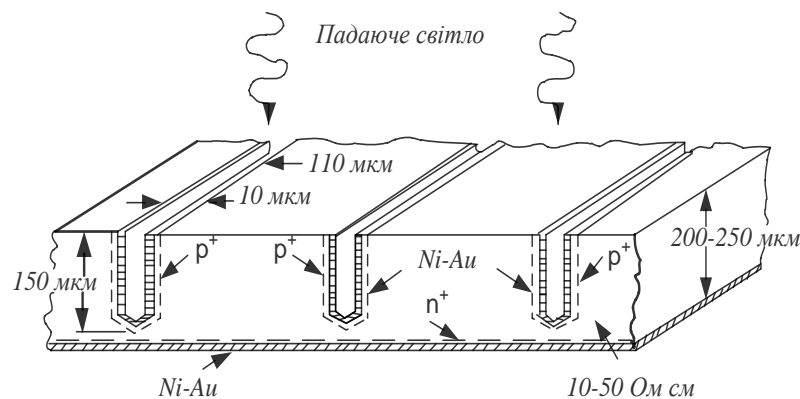


Рисунок 1.8 - Сонячний елемент зі спареними переходами.

В цьому випадку дифузія з лицьової поверхні не проводиться, а частка затемненої поверхні, завдяки невеликій ширині канавок (10 мкм), не перевищує 7%. Струм протікає безпосередньо через дифузійні p^+ - області і металевий шар, розташований на стінках канавок, і вводиться через контактні смужки, що лежать на бічній поверхні елемента. Ці смужки з'єднують всі елементи паралельно. Практично всі з вищеназваних конструкцій використовуються в умовах високої інтенсивності випромінювання [17]. Сонячні елементи з гетеропереходами мають ряд переваг:

- ✓ фотопровідність сонячного елемента в залежності від довжини хвилі збільшується в короткохвильовому діапазоні за умови, що енергія

досить велика і фотони з високою енергією поглинаються в збідненому шарі широкозонного напівпровідника;

✓ послідовний опір структури знижується за умови, що перший напівпровідник можна сильно легувати, не погіршуючи при цьому умови проходження світла через нього;

✓ висока стійкість до радіації, якщо перший шар широкозонного напівпровідника досить товстий [19].

Одним із прикладів сонячного елемента з гетеропереходом можна назвати гетероперехід струмопровідне скло - напівпровідник.

На (рис. 1.9) представлена діаграма енергетичних зон освітленого сонячного елемента з бар'єром Шоттки.

Шар металу досить тонкий, щоб основна частина світла досягала напівпровідника. Виділяють три компоненти фотоструму. Один з компонентів зумовлений поглинанням в металі фотонів з енергією $h \cdot \nu \rightarrow q \cdot \phi_B$ ($q \cdot \phi_B$ - висота бар'єру), що викликає збудження дірок через бар'єр в напівпровідник (цей компонент позначений цифрою 1 на (рис. 1.9)).

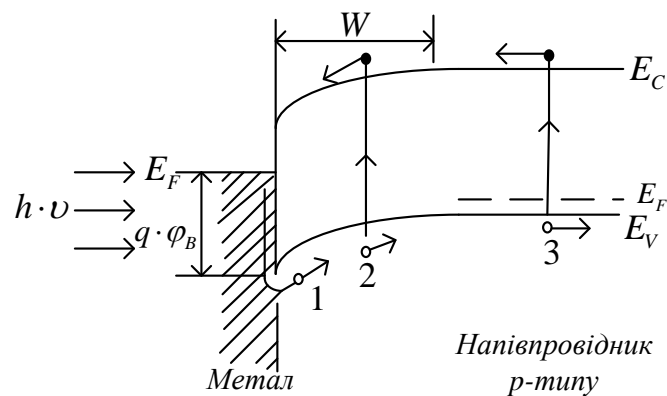


Рисунок 1.9 - Діаграма енергетичних зон освітленого сонячного елемента з бар'єром Шоттки.

Другий компонент - це падаюче на напівпровідник короткохвильове світло, яке поглинається, в основному, в збідненому шарі (позначений

цифрою 2). Третій компонент - довгохвильове світло, яке поглинається в нейтральному об'ємі і створює електронно-діркові пари, потім електрони дифундують до краю збідненого шару, де відбувається їх колектування (фотострум, позначений цифрою 3).

Сонячні елементи на бар'єрі Шоттки мають свої переваги:

- виготовляються такі елементи при низьких температурах, оскільки не потрібна дифузія;

- дана технологія вже застосовується при створенні полікристалічних і тонкоплівкових сонячних елементів;

- елементам властива висока стійкість до радіації, оскільки поблизу їх поверхні існує сильне електричне поле;

- для цих приладів характерний великий вихідний струм і високий спектральний відгук, що пояснюється безпосереднім примиканням збідненого шару до поверхні напівпровідника, внаслідок чого послаблюється негативний вплив малих часів життя і високій швидкості поверхневої рекомбінації.

У сонячних елементах на МДН - структурах між металом і напівпровідниковою підкладкою створюється тонкий ізолюючий шар. Перевага таких елементів пов'язана з тим, що в них є сильне електричне поле поблизу поверхні напівпровідника, яке спрямоване так, що сприяє колектуванню носіїв, створюваних короткохвильовим світлом; крім того, в активній області таких елементів немає кристалічних дефектів, що виникають при дифузії домішок, властивих сонячним елементам з дифузійними *p-n* переходами.

На (рис. 1.10) представлена структура, в якій використовується гребінка у вигляді МДН - структури з товстим металом.

Між окремими металевими смужками напівпровідник вкрито прозорим діелектричним шаром, який є одночасно захисним покриттям.

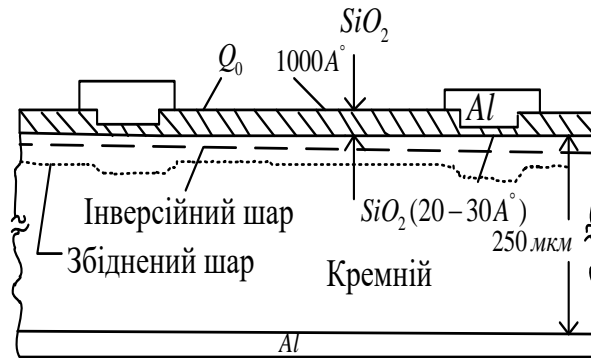


Рисунок 1.10 – Поперечний розріз сонячного елемента з гребінчастою МДН - структурою.

Оскільки при створенні таких структур не треба проводити дифузію, а вирощування оксиду можливо і при низьких температурах, очікується, що саме такі структури, що виготовляються на полікристалічних і аморфних підкладках, виявляться найбільш економічно вигідними джерелами енергії.

У тонкоплівкових сонячних елементах активними напівпровідниковими шарами є полікристалічні або неупорядковані плівки, які наносяться або вирощуються на електрично активних або пасивних підкладках. Якщо товщина шару напівпровідника перевищує зворотній коефіцієнт поглинання, велика частина світла буде поглинатися в напівпровіднику; якщо дифузійна довжина перевищує товщину плівки, велика частина генерованих світлом носіїв може бути колектована. До основної переваги варто віднести низьку вартість, оскільки технологія їх виготовлення дешева і використовуються порівняно недорогі матеріали. До недоліків відноситься низький ККД (частково пов'язаний з впливом межзерен, а частково – з низькою якістю напівпровідникового матеріалу, що вирощується на різних підкладках) та поступова деградація характеристик, обумовлена хімічними реакціями, що протікають між напівпровідником і навколишньою атмосферою.

Особливо перспективними вважаються аморфні гетероструктури, на основі яких можлива реалізація фотоелектричних пристроїв, зокрема елементів сонячної енергетики. Особливе місце серед аморфних матеріалів займає аморфний гідрогенізований кремній та його сполуки, перш за все завдяки більш широкому застосуванню його в напівпровідниковій оптоелектроніці і сонячній енергетиці. Аморфний кремній по ряду параметрів перевершує монокристалічний та є найбільш перспективним для сонячної енергетики. Основна перевага даного матеріалу - оптичне поглинання аморфного кремнію в 20 разів вище, ніж кристалічного, що забезпечує значно менші витрати порівняно з вартістю типової підкладки з кристалічного кремнію товщиною близько 300 мкм. Крім того, завдяки існуючим технологіям отримання тонких плівок аморфного кремнію великої площі не потрібно операції різання, шліфування й полірування, необхідних для сонячних елементів на основі монокристалічного кремнію [20], [21].

Найбільшу ефективність СЕ на основі аморфних напівпровідників вдалося досягти при використанні р-і-n структур [3], [22],[23], [24]. Наявність широкої нелегованої і - області $a: Si: H$ забезпечує поглинання світла в широкому діапазоні і відповідно ефективну роботу елемента. На відміну від сонячних елементів на основі кристалічного кремнію з р-n переходом, де носії заряду мають велику дифузійну довжину і досягають електродів і під час відсутності електричного поля, в сонячних елементах на основі $a: Si: H$ носії заряду можуть досягати електричного поля в основному тільки за рахунок наявності внутрішнього електричного поля, тобто за рахунок дрейфу носіїв заряду, оскільки дифузійна довжина дірок в $a: Si: H$ маленька (приблизно 100 нм).

Типова конструкція СЕ на основі аморфного і мікрокристалічного кремнію, що використовується в масовому виробництві сонячних модулів, представлена на (рис.1.11). Видно, що СЕ складається з двох каскадів. Другий каскад виконує дві функції. Він виготовлений на основі вузькозонного матеріалу (ширина оптичної зони близько 1,1 еВ), що дозволяє більш

ефективно використовувати довгохвильову частину сонячного спектру. З іншого боку, мікрокристалічний кремній має більш високу провідність, а це позитивно позначається на створенні електричного контакту і колектуванні носіїв в панелях сонячних елементів.

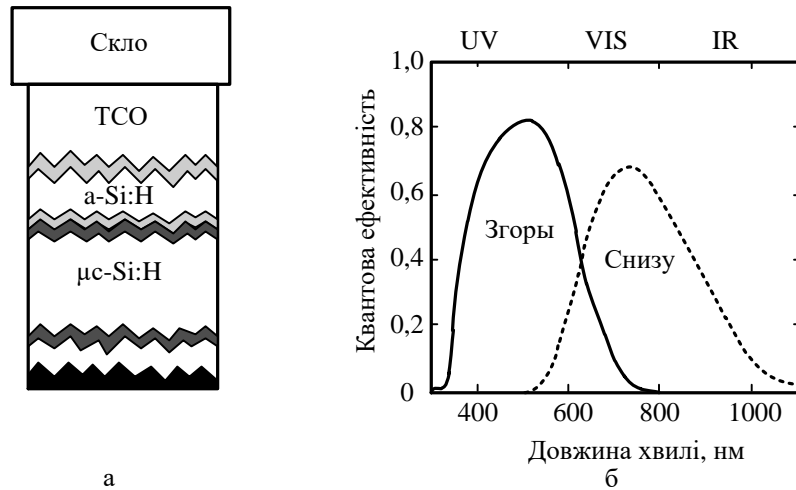


Рисунок 1.11 - Схематичне зображення тандемної структури $a\text{-Si:H} / \mu\text{c-Si:H}$ (а) і її спектральної характеристики (б).

1.2 Конструкції тонкоплівкових фотоперетворювачів

Сучасні ефективні фотоперетворювачі конструюються на основі $p\text{-i-n}$ чи $n\text{-i-p}$ діодних структур (рис. 1.12). Незалежно від порядку нанесення плівок на підкладку випромінювання повинно входити в структуру через p -шар. Причиною цього є менша рухливість дірок, порівняно з електронною рухливістю. Контакти до діоду створюють за допомогою прозорого шару з великою електропровідністю з фронтального боку та металеві плівки з задньої поверхні, яка в той же час виконує функцію відбивача. Дуже тонкі (10-30 нм) p - та i -шари створюють вбудоване електричне поле в плівці неупорядкованого кремнію з власною електропровідністю товщиною від 200 до 500 нм. Носії заряду, що генеруються в високолегованих шарах практично не вносять вклад в фотострум через їх низький час життя. Тому для зменшення оптичних втрат в якості матеріалу «вікна» (плівка p -типу)

використовують широкозонні сплави a : $Si:H$, a - $SiO:H$ [25], або мікрокристалічний кремній [26], [27]. Носії заряду, що генеруються в i -шарі розділяються вбудованим електричним полем та дрейфують до легованих плівок. Таким чином, ефективність розділення носіїв, а разом з нею і якість перетворювача, визначаються кінетичними властивостями i -шару, величиною та розподілом внутрішнього електричного поля. Дефекти перешкоджають збиранню нерівноважних носіїв двома шляхами: з одного боку, вони діють як рекомбінаційні центри, з іншого - впливають на розподіл електричного поля в i -шарі. У відповідності до положення рівня Фермі сумарний заряд локалізованих носіїв у шарі власної електропровідності позитивний біля границі з p -шаром, та негативний біля n -шару. Наявність заряджених дефектних станів збільшує електричне поле в області p/i -, n/i -переходів, при цьому зменшуючи напруженість електричного поля в i -шарі.

Область контакту p - та i -шарів відіграє критичну роль при оптимізації фотоперетворювача. Експериментальні результати показують, що навіть незначні зміни властивостей p/i -переходу істотним чином впливають на властивості фотовольтаїчного елемента, в тому числі, на його стабільність під дією оптичного випромінювання [25], [28].

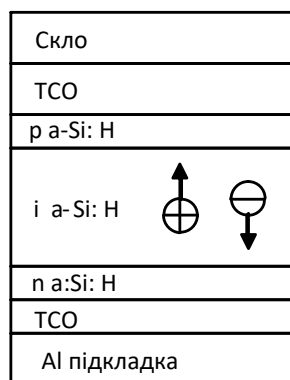


Рисунок - 1.12 – p - i - n - структура.

P/i -переходи на основі широкозонних матеріалів збільшують напругу холостого ходу, але при цьому викликають додаткову деградацію через перерозподіл електричного поля. Інша критична границя - контакт TiO_2/p . Дірки в p -шарі рекомбінують в області контакту TiO_2/p з електронами із виродженої TiO_2 плівки, що має n -тип електропровідності. В залежності від матеріалу шару TiO_2 , виснаження p -шару призводить до появи потенційного бар'єру на границі TiO_2/p . Для створення низькоомного контакту в якості p -шару може використовуватися мікрокристалічній кремній [27].

Для досягнення високої стабільності необхідна оптимізація як властивостей сплавів неупорядкованого кремнію, так і структури фотоперетворювача. Найбільш простий спосіб збільшення стабільності полягає в зменшенні товщини активного шару. При цьому знижується довжина шляху нерівноважних носіїв заряду та збільшується напруженість електричного поля. Це, в свою чергу, призводить до зменшення впливу нових дефектних станів, що утворюються завдяки ефекту Стаблера-Вронського. З іншого боку, зменшення товщини i -шару призводить до недостатнього поглинання оптичного випромінювання та до зниження величини струму короткого замикання. Для усунення протиріччя між умовами для генерації та збирання носіїв заряду необхідне застосування схем «захоплення» світла, що дозволяють отримати достатнє поглинання навіть у тонких i -шарах.

Подальше вирішення описаної проблеми пов'язано із розвитком концепції «пакування», що полягає у послідовному включенні $p-i-n$ структур із порівняно тонкими поглинаючими i -шарами (рис. 1.13). Вимога до узгодження струмів призводить до необхідності варіювання товщини i -шарів від поверхні до донної частини фотоперетворювача, оскільки знаходяться у різних деградаційних умовах. Забезпечити стабільність верхнього i -шару значно важче, бо він знаходиться під впливом випромінювання значно більшої інтенсивності ніж більш глибокі шари. Отже, товщина такого шару повинна бути невеликою. Більш висока стабільність нижньої діодної структури в цьому випадку буде спричиняти

підвищення результуючої стабільності перетворювача, порівняно з одноперехідною структурою. Основна проблема, що виникає при послідовному об'єднанні декількох діодних структур, полягає у необхідності забезпечення низькоомності внутрішніх *p-n*-переходів; и може бути вирішена застосуванням мікрокристалічних контактних шарів.

Скло
SnO ₂ : F
p a-Si: H
i a-Si: H
n a-Si: H
p a-Si: H
i a-Si: H
n a-Si: H
ZnO або Ag
Al або Ag підкладка

Рисунок 1.13 - Пакетна структура.

У кожному осередку пакетної структури в якості поглинаючого використовується той самий матеріал. Довжина оптичного шляху в цьому випадку досить висока (від 500 до 700 нм), при тому, що товщина власного шару в кожній з *p-i-n* структур не перевищує 250 нм. У цьому випадку шкідливий вплив ефекту Стаблера-Вронського незначний, тому що посилена дрейфом довжина розподілу носіїв заряду перевищує товщину бази.

Підвищити ефективність осередку сонячного елемента можна, розширивши спектральний діапазон перетворення. З цією метою використовують багатозонні структури, у яких власні шари виконуються зі сплавів *a: Si: H* з різною оптичною шириною квазі-забороненої зони (рис.1.14). При цьому, *p-i-n* структура, через яку випромінювання попадає в осередок, виконується на основі найбільш широкозонного матеріалу, що ефективно поглинає короткохвильову частину спектру сонячного

випромінювання. Коефіцієнт поглинання сплавів $a: Si: H$ у короткохвильовій частині спектра дуже високий, отже, фотони з довжиною хвиль, які відповідають блакитному кольору та його відтінкам практично повністю поглинаються в шарі товщиною від 80 до 100 нм. Для перетворення енергії довгохвильового сонячного випромінювання використовуються сплави з меншою оптичною шириною енергетичної щілини (в основному $a-SiGe: H$).

Максимальну ефективність перетворення сонячних елементів на основі сплавів $a: Si: H$ (15,2%) на цей час отримано при використанні потрібної багатозонної структури (рис. 1.14).

Шар напівпровідника з власним типом провідності повинен поглинати сонячне випромінювання та забезпечувати ефективний розділ носіїв заряду. Число поглинених фотонів визначається товщиною i -шару й коефіцієнтом поглинання матеріалу на даній довжині хвилі.

Ефективність розділення зарядів залежить від співвідношення товщини бази й довжини вільного пробігу носіїв заряду.

Довжина вільного пробігу, у свою чергу, залежить від властивостей матеріалу й визначається величиною питомої рухливості носіїв μ та a , отже, величиною та формою розподілу щільності локалізованих станів у щілині.

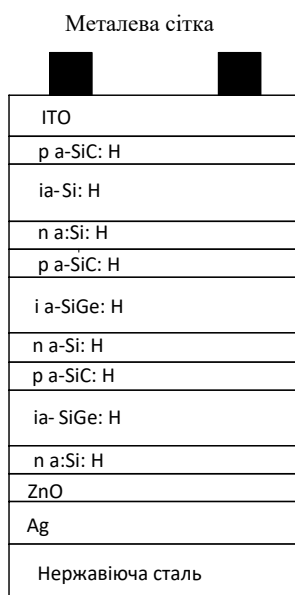


Рисунок 1.14 - Багатозонна структура.

Як було відзначено, для практичного застосування критичним параметром є також стабільність властивостей осередку в часі, а відповідно і склад атомів, що пасивують обірвані кремнієві зв'язки. Виходячи з цього, для одержання елементів з достатньою ефективністю необхідна оптимізація геометричних та фізичних параметрів власного шару, а саме, товщини шару та складу атомів, що пасивують.

У якості верхнього *i*-шару використовується матеріал з найбільшою оптичною шириною щілини (*a*: *Si*: *H*, $E_g = 1,8$ еВ). *I*-шар середнього осередку виконується зі сплаву *a-SiGe*: *H* (10-15% *Ge*) із шириною щілини $\approx 1,6$ еВ. Такий сплав ідеально підходить для поглинання фотонів зеленого кольору. У якості нижнього поглинаючого шару також використовується сплав *a-SiGe*: *H*, однак, вміст атомів *Ge* ставити 40-50%, $E_g = 1,4$ еВ. Нижній осередок поглинає червону й інфрачервону частину сонячного спектру.

Леговані шари повинні:

- мати низький контактний опір між собою й зовнішніми електродами;
- збільшувати вбудований потенціал для одержання високого значення напруги холостого ходу;
- бути прозорим для зменшення оптичних втрат.

Останнє особливо важливо для верхнього *p*-шару, через який світло входить у структуру. Втрати в цій плівці можуть значно погіршити характеристики сонячного елемента. Для цих цілей використовують матеріали альтернативні *a*: *Si*: *H* (*a* - *SiC*: *H* та мікрокристалічний кремній - *mc-Si*). Сплав *a* - *SiC*: *H* має досить високу прозорість, однак його електрична провідність значно гірше ніж в *a*: *Si*: *H*. Тому найбільш перспективним в якості матеріалу для верхнього *p*-шару є використання мікрокристалічного кремнію.

Як матеріали для фронтального *p*-шару перспективним видається використання мікрокристалічного кремнію [26], [29], [30]. Його оптичні (коефіцієнт пропускання) і електронні (провідність) властивості краще ніж в

a:Si: H. Крім того, *mc-Si* має таку ж оптичну ширину щілини, як і кристалічній кремній (1,1 eВ), а значить можна ще більше розширити спектральний діапазон перетворення, якщо на його основі будувати нижні осередки сонячного елемента (мікроморфні сонячні елементи). Однак використання *mc-Si* приводить до деяких проблем. Для ефективного поглинання в довгохвильовій області необхідна товщина *i*-шару порядку декількох мікрометрів, тому що швидкість росту *mc-Si* невелика (<0,5 нм / с). Більше того, для узгодження струмів при використанні нижніх *mc-Si* шарів необхідно збільшувати товщину верхнього шару.

Для забезпечення низького контактного опору між осередками леговані шари роблять дуже тонкими (10-30 нм). У цьому випадку внутрішній *p-n* перехід між осередками по суті короткозамкнений через тунельний ефект і називається тунельно-рекомбінаційним.

У багатозонній структурі досить важливим є питання узгодження струмів через осередки. Для цього необхідно оптимізувати товщину осередків та величину оптичної щілини використаних у них матеріалів. Через те, що верхній осередок найбільш тонкий та не містить германію, він має найбільший коефіцієнт заповнення. Для одержання максимального коефіцієнта заповнення всієї структури струм у верхньому осередку за звичай обмежують. Оптимальна товщина власного шару у верхньому осередку становить від 80 до 100 нм, а в середній і нижній від 150 до 200 нм [16].

Як відомо, ефективність перетворення сонячного елемента визначається числом поглинених фотонів, а відповідно і довжиною оптичного шляху. З метою підвищення цієї довжини використовуються ефекти заломлення й повного внутрішнього відбиття світла. Для цього застосовуються покриття, що відбивають та просвітлюють.

Структура, що відбиває (рефлектор) повинна відбивати світло й розсіювати його під кутом, більшим кута повного внутрішнього відбиття. Високий коефіцієнт відбиття має срібло, однак поверхні розподілу плівок

срібла та кремнію властиві дуже погані відбивні характеристики. Тому між ними часто осаджують плівку Zn . Крім того, плівка оксиду цинку виконує ще й функцію розсіювання. З метою одержання необхідної текстури цієї плівки використовується її осадження при високих температурах. Для зниження вартості сонячної батареї замість срібної плівки іноді використовують алюмінієву.

Фронтальний електрод може бути виконаним у вигляді плівки Sn_2 легованої фтором, Zn легованої бором або алюмінієм або In_2O_3 легованої оловом (оксид індію-олова). Плівка Sn_2F має текстуру колончатих кристалітів з пірамідальною поверхнею (нерівність поверхні rms = 30-50 нм, [31]). Разом із заднім рефлектором таке покриття, що просвітлює, може збільшити довжина шляху світла в 5 разів.

Досить ефективним може бути також сполучення в одній структурі кристалічного й неупорядкованого кремнію (рис. 1.15). Гетероперехід $a-Si / c-Si$ дозволяє використовувати переваги обох матеріалів. На рис. 1.15 наведено приклад такого сонячного елемента, в якому:

1 - кристалічна підкладка з кремнію n-типу (n) $c-Si$ орієнтації (100) товщиною від 80 до 250 мкм;

2 – проміжний шар аморфного гідрогенізованого карбиду кремнію (i) $a-Si_xC_{x-1}:H$, де $0,8 < x < 0,9$, товщиною від 0,5 до 2 нм;

3 – нелегований шар аморфного гідрогенізованого кремнію (i) $a-Si:H$ товщиною від 2 до 5 нм;

4 – p -легований шар аморфного гідрогенізованого кремнію (p) $a:Si:H$ товщиною від 5 до 20 нм. При цьому в якості легуючого елемента може бути використаний бор.

5 – n -легований фосфором шар аморфного гідрогенізованого кремнію (n) $a:Si:H$ товщиною від 10 до 20 нм;

6 – шар оксиду індія-олова TCO товщиною від 90 до 110 нм на фронтальній поверхні і товщиною від 40 до 80 нм на тильній поверхні;

7 - срібна контактна сітка;

9 - шар срібла товщиною від 100 до 300 нм.

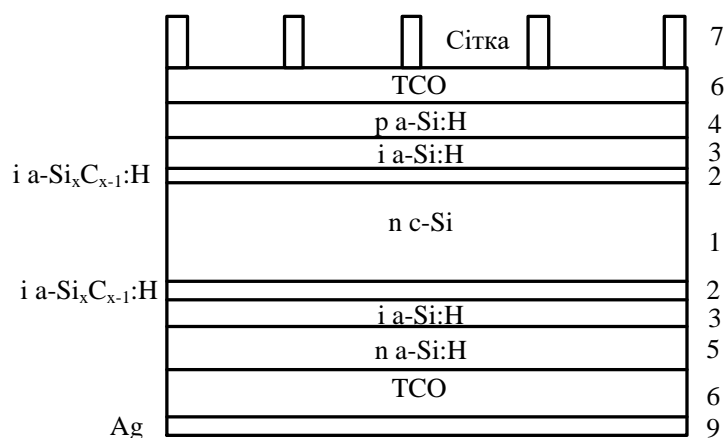


Рисунок 1.15 - Структура гетероперехідного *a-Si / c-Si* фотоперетворювача.

Переваги даної структури можуть бути описані в такий спосіб:

- дуже проста низькотемпературна технологія формування, що виключає можливість деградації об'ємних властивостей (дифузії домішок, утворення дефектів), а також механічних деформацій підкладки;

- значний потенціал для зниження вартості питомого вата енергії через зменшення часу проведення технологічних процесів (у порівнянні зі стандартною технологією на об'ємному кремнії (рис.1.16)), а також високої ефективності перетворення (до 21% [32]);

- шар неупорядкованого кремнію з високим значенням оптичної ширини щілини (від 1,6 до 2,3 еВ) також виконує функції просвітлення та пасивації;

- структура сумісна з тандемною концепцією (рис.1.11).

Як поглинач оптичного випромінювання в гетероперехідному фотоперетворювачі використовується підкладка із кристалічного кремнію. Сильно легований шар *a: Si: H* необхідний для створення гетеропереходу з більшим значенням вбудованого потенціалу.

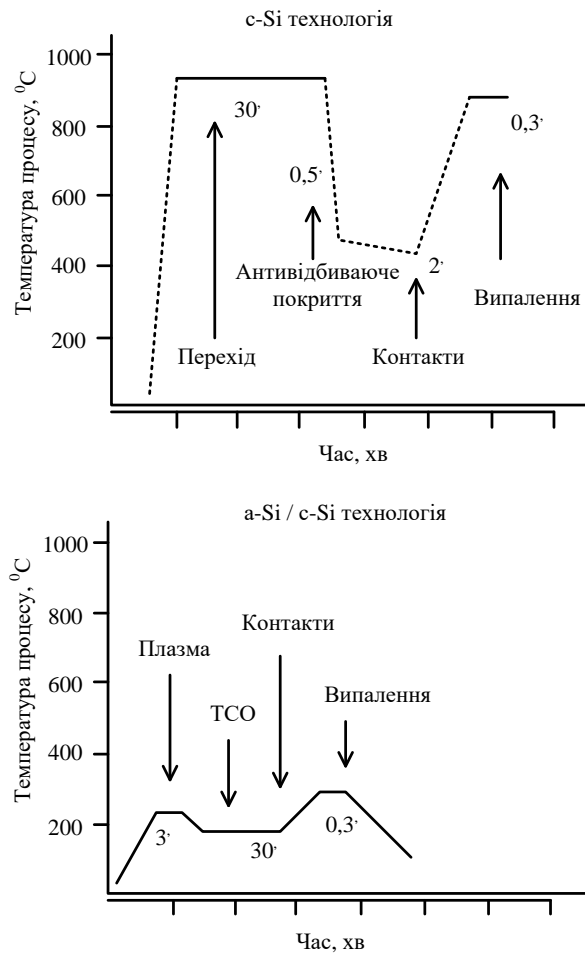


Рисунок 1.16 - Температурні режими формування структури фотоперетворювачів на основі об'ємного кремнію й гетеропереходу *a-Si / c-Si*

Використання дуже тонкої плівки аморфного кремнію власної провідності усередині переходу дозволить одержати максимальний ККД 21%. Її роль зводиться до більш ефективної пасивації поверхні кристалічного кремнію у порівнянні з сильнолегованим шаром *a: Si: H*, що дозволить значно знизити рекомбінаційні втрати на границі розподілу фаз.

1.3 ВАХ гетероструктур аморфний/кристалічний напівпровідник

У роботах [33], [34] показано, що ВАХ гетероструктур аморфний/кристалічний напівпровідник може бути описана співвідношенням:

$$I = K \cdot V^m, \quad (1.3)$$

де K – коефіцієнт, який залежить від товщини плівки, розподілу пасток і провідності матеріалу;

m - постійна, значення якої більше 1.

Необхідно відзначити, що параметр m може змінюватися в межах від 1 до 4.

Подібна залежність характерна для випадку, коли, струм обмежений об'ємним зарядом [35]. В роботі [33] подібна залежність спостерігалася в області великих прямих зміщень. При цьому температурна залежність показника ступеня описується як:

$$m = \frac{T_T}{T} + 1, \quad (1.4)$$

де T_T – температурний параметр, що характеризує розподіл пасток.

Цей результат добре узгоджується з класичною моделлю Роуза [36], яка передбачає експоненціальний розподіл пасток:

$$N_T(E) = N_0 \cdot \exp\left(\frac{E - E_c}{kT}\right). \quad (1.5)$$

На рис. 1.17 представлений типовий вигляд вольт-амперної характеристики гетероструктури $(n) - a : Si : H < Er > c - Si$, характерної для

випадку, коли струм обмежено об'ємним зарядом [37]. На ВАХ можна виділити кілька ділянок.

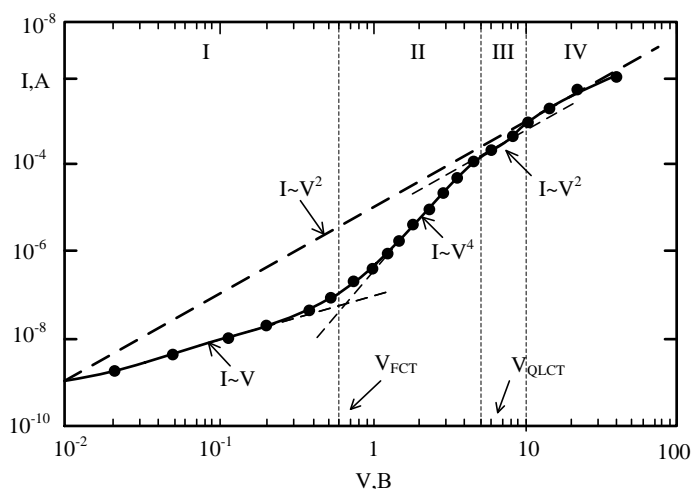


Рисунок 1.17 - Вольт-амперна характеристика, типова для струму обмеженого об'ємним зарядом.

На ділянці I ВАХ наближено описується законом Ома, тобто $I \approx V$. На ділянці II нахил ВАХ збільшується так, що $I \approx V^4$. Далі ділянка II змінюється більш пологою і відносно короткою ділянкою III, яка може бути описана квадратичною залежністю струму від напруги. На ділянці IV нахил ВАХ знову збільшується в порівнянні з попередньою ділянкою.

Подібні ВАХ характерні для струмів, обмежених об'ємним зарядом, в ізоляторах з пастками [35]. Особливості розглянутих авторами [37] ВАХ дали підставу припускати, що $a:Si:H <Er>$ представляє собою високоомний матеріал n -типу провідності з двома групами пасткових центрів захвату, розташованих у верхній половині забороненої зони $a:Si:H <Er>$.

У стані рівноваги в плівці $a:Si:H <Er>$ присутня деяка кількість електронів провідності, концентрація яких визначає положення рівня Фермі в забороненій зоні аморфного кремнію. У свою чергу, положення рівня Фермі задається концентраціями і енергіями іонізації центрів двох типів (E_{t1} і E_{t2}). При термодинамічній рівновазі рівень Фермі знаходиться між рівнями E_{t1} і

E_{i2} , при цьому нижній рівень майже повністю заповнений електронами, а верхній рівень майже повністю вільний від електронів.

В цьому випадку ВАХ, представлена на (рис 1.17), можна пояснити наступним чином. При прикладенні до структури невеликої напруги електрони, що інжектуються в $a:Si: H <Er>$ з Al контакту, захоплюються пастками E_{i2} . Провідність плівки залишається чисто омичною завдяки присутності рівноважних електронів провідності (ділянка I на ВАХ, (рис. 1.17)). Зі зростанням напруги заповнення центрів збільшується (квазірівень Фермі для електронів все далі відходить від рівня E_{i2} ближче до зони провідності); при цьому зростає концентрація інжектованих електронів в зону провідності. Коли концентрація інжектованих електронів перевищує концентрацію рівноважних електронів, струм починає різко зростати (ділянка II - повне заповнення пасток). Зростання струму за законом $I \approx V^4$ триває до тих пір, поки струм не починає обмежуватися захопленням носіїв центрами E_{i1} . Далі ВАХ описується квадратичним законом до тих пір, поки квазірівень Фермі залишається нижчим E_{i1} (ділянка III). Збільшення нахилу ВАХ при зсувах понад 10 В відбувається за рахунок термопольової емісії електронів з рівнів пасток [37].

На практиці вольт-амперна характеристика гетероструктур аморфний/кристалічний напівпровідник може складатися з декількох ділянок з різною залежністю між струмом і напругою [38]. В цьому випадку для аналізу ВАХ застосовують еквівалентні електричні схеми досліджуваних гетероструктур.

Подібна схема для гетероструктури $a:Si: H$ (n -тип) / $c-Si$ (p) представлена в [38]. На початковому етапі аналізу ВАХ гетероструктури автори встановили, що є дві області з різною залежністю струму від напруги. Опис виділених ділянок ВАХ, у відповідних діапазонах зсувів, дозволило встановити, що при малих зсувах ($V < 1,0$ В) ВАХ можна описати

співвідношенням (1.6). На підставі цих висновків авторами запропонована еквівалентна електрична схема, показана на (рис 1.18).

$$I_T = P_0 \cdot F(T) \cdot \exp(MV), \quad (1.6)$$

де I_T - струм тунелювання; P_0 - ймовірність тунелювання;

$F(T)$ - набігаючий потік носіїв, що збільшується з температурою.

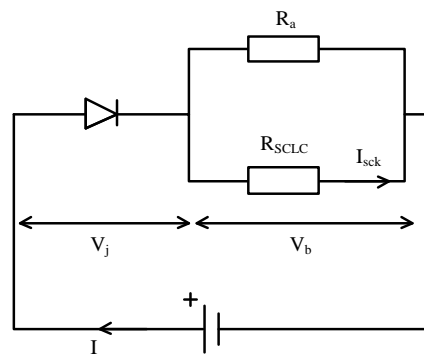


Рисунок 1.18 - Еквівалентна електрична схема гетероструктури $a:Si:H$ (n -тип)/ $c-Si$.

У цій схемі зсув на діод V_j обчислюється з урахуванням параметра A_1 , що вважається рівним $A_1 = q / \eta kT$, R_{sclC} - нелінійний опір, який розраховується, згідно виразу:

$$R_{sclC} = \frac{1}{K \cdot V_b^{m-1}}. \quad (1.7)$$

У (1.7) V_b - частина загального прикладеного зсуву, яка дорівнює:

$$V_b = I \cdot \frac{R_a \cdot R_{sclC}}{R_a + R_{sclC}}, \quad (1.8)$$

де R_a - омичний опір, обумовлений об'ємним опором шару a : Si : H .

Комбінуючи вирази (1.7) і (1.8), а також враховуючи, що $V_a = V_j + V_b$,

V_a можна записати як:

$$V_a = \frac{1}{M} \ln\left(\frac{I}{I_s}\right) + \left[\frac{I}{K + \frac{1}{R_a} \cdot \left(V_j - \frac{1}{M} \ln\left(\frac{I}{I_s} + 1\right) \right)^{m-1}} \right]^{\frac{1}{m}}. \quad (1.9)$$

В роботі [38] показано, що отриманий вираз задовільно описує реальні температурні залежності ВАХ гетероструктури a : Si : H (n -тип) / c - Si . Крім цього, авторами встановлено взаємозв'язок між отриманими енергіями активації параметрів I_0 , R_a , K еквівалентної електричної схеми та електрофізичними характеристиками аморфного і кристалічного напівпровідників.

Висновки до розділу 1

1. Аналіз літературних джерел дозволяє зробити висновок, що застосування перетворювачів сонячної енергії в важкодоступних малонаселених регіонах земної кулі, а також в пристроях гнучкої електроніки є економічно виправданим. Основним недоліком таких перетворювачів є недостатня ефективність в порівнянні з традиційними джерелами електроенергії. Для підвищення ефективності фотоперетворення необхідно вирішити фундаментальні питання пошуку нових матеріалів і структур.

2. Аморфний гідрогенізований кремній і сплави на його основі є перспективним матеріалом для використання в сонячних перетворювачах. Розглянуто різні варіанти його приладового застосування. Робота пристроїв на основі аморфних напівпровідників базується на властивостях

гетероструктур аморфний/кристалічний напівпровідник. Розглянуто еквівалентну електричну схему, яка описує ВАХ гетероструктури $a:Si:H$ (n -тип) / $c-Si$.

Результати досліджень, відображених в першому розділі доповідалися на конференціях [1, 2, 5, 7,11] та опубліковані в статтях [4, 8].

РОЗДІЛ 2

ОСОБЛИВОСТІ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ДІАГРАМ ГЕТЕРОСТРУКТУР

2.1 Модель енергетичної діаграми гетероструктури на основі кристалічних напівпровідників

Зазвичай при побудові енергетичних діаграм анізотопних ($p-n$) гетеропереходів на основі кристалічних напівпровідників використовують модель Андерсона [39], [40] (рис. 2.1).

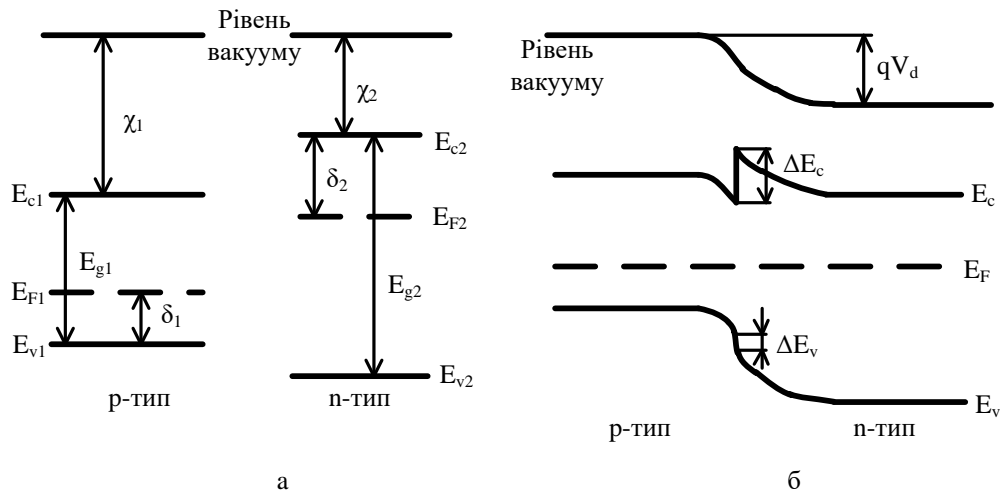


Рисунок 2.1 - Рівноважні діаграми енергетичних зон до (а) і після (б) формування різкого $p-n$ переходу.

При побудові енергетичної діаграми передбачається, що два напівпровідника мають різну ширину забороненої зони E_g , різну діелектричну проникність ϵ і різну електронну спорідненість. Для вирівнювання рівнів Фермі, яке відбудеться після приведення матеріалів у контакт, необхідно, щоб деяка кількість електронів перейшла з напівпровідника n -типу в напівпровідник p -типу, що викликає вигин вгору рівня E_c в напівпровіднику n -типу. Величина вигину зон на кожній стороні

гетероперехода позначається як V_{d1} та V_{d2} ($V_d = V_{d1} + V_{d2}$).

У гетеропереході такого типу збіднені шари утворюються на кожній стороні границі розділу і, оскільки в даній моделі не враховується стан на межі поділу, об'ємні заряди цих шарів протилежні за знаком і рівні за величиною. За відсутності дефектів на межі поділу, потенціал є безперервною функцією, і рівень вакууму паралельний краям зон, електростатична різниця потенціалів між будь-якими двома точками зображується вертикальним зміщенням рівня вакууму. Електростатичне поле на межі поділу терпить розрив внаслідок відмінності діелектричних проникностей. Ширину перехідних областей по обидва боки границі розподілу можна визначити розв'язанням рівняння Пуассона:

$$W_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot N_a \cdot V_d}{q \cdot N_d \cdot (N_d \cdot \varepsilon_2 + N_a \cdot \varepsilon_1)}}, \quad (2.1)$$

$$W_2 = \sqrt{\frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot N_d \cdot V_d}{q \cdot N_a \cdot (N_d \cdot \varepsilon_2 + N_a \cdot \varepsilon_1)}}. \quad (2.2)$$

Контактні різниці потенціалів V_{d1} та V_{d2} , що припадають на кожен з напівпровідників, пов'язані між собою співвідношенням

$$\begin{aligned} -\frac{\partial^2 \psi}{\partial \chi^2} &= \frac{\rho(\chi)}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \\ \frac{V_{d1}}{V_{d2}} &= \frac{N_d \cdot \varepsilon_2}{N_a \cdot \varepsilon_1}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

а ємність перехідної області дорівнює:

$$C = \sqrt{\frac{q \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot N_d \cdot N_a}{2 \cdot (N_d \cdot \varepsilon_2 + N_a \cdot \varepsilon_1) \cdot V_d}}. \quad (2.4)$$

Якщо до переходу прикладено зовнішню напругу V , в формулах слід замінити V_{d1} , V_{d2} на $V_{d1} - V_1$, $V_{d2} - V_2$, де V_1 , V_2 падіння напруги, що припадає на кожну сторону гетеропереходу ($V = V_1 + V_2$). Основні положення моделі Андерсона використовуються при аналізі експериментальних даних, отриманих для різних типів гетероструктур.

2.2 Особливості зонної діаграми гетероструктур на основі аморфних напівпровідників

2.2.1 Моделі енергетичних станів в неупорядкованих напівпровідниках.

Після створення сонячної батареї на основі аморфного гідрогенізованого кремнію ($a: Si: H$) в 1974 році і повідомлення про можливість легування $a: Si: H$ в 1975 році значно зріс інтерес до цього матеріалу. Наступні за цим дослідження плівок $a: Si: H$ показали, що вони мають можливість ефективного легування, великий коефіцієнт поглинання і високу фоточутливість (відношення фотопровідності до темної провідності може приймати значення 10^4 і вище). Однак, незважаючи на численні дослідження властивостей $a: Si: H$ залишається багато питань в розумінні фізичних процесів, пов'язаних з транспортом і рекомбінацією носіїв, роллю дефектів і т.д. Труднощі досліджень властивостей $a: Si: H$ обумовлені перш за все високою чутливістю параметрів цього матеріалу до умов його отримання. Це призводить до розкиду і суперечливості результатів, отриманих в різних лабораторіях, і ускладнює з'ясування основних закономірностей в поведінці фізичних параметрів. Крім того, для широкого впровадження технології $a: Si: H$ в промисловість необхідно збільшення швидкості росту плівок при збереженні оптикоелектронних та електрофізичних властивостей, придатних для виготовлення стабільних пристроїв на їх основі [41], [42], [43], [44].

У зв'язку з цим, набуває особливого значення вивчення властивостей плівок $a: Si: H$, контроль структурних неоднорідностей в плівках і принципова можливість стабілізації їх властивостей. Рішення цієї проблеми вимагає глибокого вивчення механізму рекомбінації в $a: Si: H$ і її зв'язку з мікроструктурою матеріалу. У вивченні електронних властивостей $a: Si: H$ велике значення відводиться дослідженню фотопровідності.

Стаціонарна фотопровідність може бути визначена через щільність вільних носіїв і їх рухливість [41], [45], як:

$$\sigma_{ph} = (n - n_0) \cdot \mu_n \cdot q + (p - p_0) \cdot \mu_p \cdot q. \quad (2.5)$$

Завдання полягає в знаходженні числа вільних електронів і дірок, для чого використовується рівняння електронейтральності та умова рівності швидкості генерації та швидкості рекомбінації в стаціонарному стані.

$$\begin{cases} \sum Q = 0 \\ \frac{d\sum Q}{dt} = 0 \end{cases}, \quad (2.6)$$

де Q – заряд в об'ємі напівпровідника.

Темнові рівноважні концентрації електронів та дірок n_0 і p_0 визначаються, відповідно, як [46], [47]:

$$n_0 = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k \cdot T}\right), \quad (2.7)$$

$$p_0 = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k \cdot T}\right). \quad (2.8)$$

Вид щільності локалізованих станів в $a: Si: H$ представлений на (рис. 2.2) Виділяють наступні групи станів, що мають однакову функцію заповнення:

1. «Хвостові» стани валентної зони і зони провідності. Щільність станів і співвідношення перетинів захоплення R експоненціально зменшуються до середини забороненої зони:

$$N_{CT}(E) = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E}{k \cdot T_c}\right), \quad (2.9)$$

$$N_{VT}(E) = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E - E_v}{k \cdot T_v}\right), \quad (2.10)$$

де $k \cdot T_c$ та $k \cdot T_v$ є характеристичними енергіями для зони провідності і валентної зони відповідно.

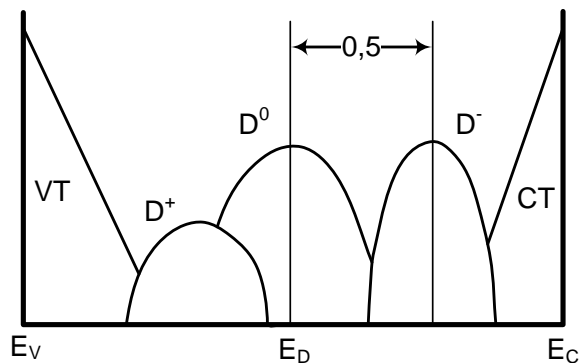


Рисунок 2.2 - Схематичне представлення щільності локалізованих станів в щілині рухливості $a: Si: H$.

1. Стани, викликані дефектами типу "обірваний зв'язок" D_0 , D^- та D^+ , де D_0 - нейтральний дефект, D^- та D^+ - позитивно і негативно іонізований обірваний зв'язок відповідно. Щільність станів має гауссовий

розподіл з піком всередині забороненої зони, з енергією кореляції між станами D^- та D^+ порядку 0,5 eV:

$$N_{DB}(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot W_1}} \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_t)^2}{2 \cdot W_1^2}\right). \quad (2.11)$$

Стан D_0 при захопленні електрона переходить в D^- , а при захопленні дірки - в D^+ , і назад відповідно. Відношення перетинів захоплення постійне для кожної групи.

Основні підходи до розрахунку щільності локалізованих станів в a : Si : H полягають в таких методиках.

Методика Шена і Вагнера. У стаціонарному стані швидкість генерації дорівнює швидкості рекомбінації. Ця умова визначає щільність вільних електронів:

$$n = G \cdot \tau. \quad (2.12)$$

де τ - час життя вільних електронів, G - швидкість генерації.

В даному випадку нехтується внесок дірок в провідність і $n \gg n_0$. У свою чергу, час життя вільних електронів залежить від числа рекомбінаційних центрів. У нерівноважному стані (наприклад, під дією освітлення) рівень Фермі умовно розщеплюється на два квазірівні - для електронів і для дірок [48], [49]. В цьому випадку стани, розташовані між темновим рівнем Фермі (E_{F0}) і квазірівнем Фермі для електронів (E_{Fn}), стають зайнятими і слугують рекомбінаційними центрами [41]. Таким чином,

$$\tau = \frac{1}{v \cdot \int_{E_{F0}}^{E_{Fn}} \sigma \cdot N(E) \cdot dE}, \quad (2.13)$$

де v - термічна швидкість електронів; σ - перетин захоплення;

$N(E)$ - щільність станів в забороненій зоні.

З іншого боку, положення квазірівня Фермі кількісно визначається щільністю вільних електронів (2.7). В результаті розв'язання рівнянь (2.7), (2.12) і (2.13) можна знайти концентрацію вільних електронів і далі по формулі (2.5) фотопровідність для деякого рівня.

Наведена вище модель не враховує вплив дірок та взаємовплив один на одного станів обірваних зв'язків D_0 , D^- та D^+ і може бути застосована тільки за умови $n \gg n_0, p_0, p$.

Наступний підхід був запропонований Мак-Махоні і Кси [50], [51]. Він повністю базується на рекомбінаційній статистиці і враховує всі рекомбінаційні процеси, що відбуваються в матеріалі. У стаціонарному стані швидкість генерації дорівнює швидкості рекомбінації за вирахуванням термічно емітованих захоплених носіїв, тобто:

$$G = \sum_i \int_{E_v}^{E_c} \left\{ n \cdot v \cdot \mathfrak{G}_i^n(E) [1 - f_i(E)] - e_i^n(E) f_i(E) \right\} N_i(E) dE, \quad (2.14)$$

де $N_i(E)$ - число пасток i -виду на одиницю об'єму з енергією E , відлічуваної вгору від стелі валентної зони E_v до дна зони провідності E_c ;

\mathfrak{G}_i^n - енергетично залежний перетин захоплення для електронів на $N_i(E)$;

e_i^n - коефіцієнт термічної емісії захоплених електронів з цього рівня.

Інтегрування ведеться за всіма станами в межах забороненої зони. Функція зайнятості пастки визначається як:

$$f_i(E) = \frac{v\mathfrak{G}_i^n(E)n + e_i^p(E)}{v\mathfrak{G}_i^n(E)n + v\mathfrak{G}_i^p(E)p + e_i^n(E) + e_i^p(E)}. \quad (2.15)$$

Вираз (2.15) і умова електронейтральності:

$$p - n = \sum_i \int_{E_v}^{E_c} N_{ai}(E) f_i(E) dE - \sum_j \int_{E_v}^{E_c} N_{dj}(E) [1 - f_j(E)] dE, \quad (2.16)$$

де i - підсумовування по акцепторним станам; j - підсумовування по донорним станам, утворюють систему рівнянь, чисельне розв'язання якої дає значення концентрацій нерівноважних носіїв n і p .

Передбачається, що в забороненій зоні присутні чотири види локалізованих станів VT , CT , D_0 і D^- . Такий підхід дозволяє враховувати всі рекомбінаційні процеси і всі види локалізованих станів в матеріалі, а також використовувати не абсолютні значення перетинів захоплення, а їх відношення. Проте, даний підхід не враховує перерозподіл станів D_0 , D^- та D^+ при захопленні/втраті електрона/дірки.

Згідно з методикою Трана, рівняння електронейтральності приймає вигляд [48], [50]:

$$n - p + n_T - p_T + N_D^+ - N_D^- = Q, \quad (2.17)$$

де n_T , p_T , N_D^+ , N_D^- - щільності носіїв на станах CT , VT , позитивно і негативно заряджених обірваних зв'язків.

Для нелегованих зразків Q дорівнює нулю, а для легованих - числу іонізованих донорів або акцепторів. З огляду на статистику розподілу носіїв на «хвостових» і обірваних станах, маємо:

$$\begin{aligned}
 n_T &= \int N_{CT}(E) f_{CT}(E) dE, \\
 p_T &= \int N_{VT}(E) f_{VT}(E) dE, \\
 N_D^- &= \int N_{DB}(E) f^-(E) dE, \\
 N_D^+ &= \int N_{DB}(E) f^+(E) dE.
 \end{aligned}
 \tag{2.18}$$

Умова стаціонарності приймає вигляд:

$$G = G_{DB} + G_{VT} + G_{CT}, \tag{2.19}$$

де G_{DB} , G_{VT} і G_{CT} - швидкості рекомбінації на станах, обумовлених обірваними зв'язками, і «хвостах» зон.

Спільним розв'язанням рівнянь (2.5) – (2.19) визначаються нерівноважні концентрації носіїв в матеріалі під освітленням [52].

Фотопровідність забезпечується перенесенням заряду нерівноважними носіями, концентрація яких визначається процесами рекомбінації. Таким чином, інтерпретація механізмів фотопровідності зводиться до розуміння рекомбінаційних процесів, які багато в чому визначаються типом станів і розподілом щільності цих станів в щілині рухливості. Наявність безперервного розподілу щільності станів в щілині рухливості призводить до складної рекомбінаційної картини.

В аморфних напівпровідниках дальній порядок відсутній, з цієї причини основні положення зонної теорії кристалів не діють. Андерсоном було зроблено припущення, що потенціал випадковим чином змінюється від вузла до вузла і їхні стани в зоні локалізовані [53]. Потім Мотт розглянув ситуацію, коли потенціал випадковим чином змінюється від вузла до вузла, а критерій локалізації не виконується. Згідно ідеї Мотта, в неупорядкованих напівпровідниках повинні існувати «хвости» локалізованих станів на краях валентної зони (ВЗ) і зони провідності (ЗП) а також граничні енергії, що розділяють локалізовані стани і поширені.

На основі цих уявлень було розроблено кілька моделей структури енергетичних зон в неупорядкованих напівпровідниках.

У моделі Коена-Фріцше-Овшінського (КФВ) (рис.2.3) приймається, що «хвости» щільності станів перекривають всю заборонену зону [54]. Внаслідок перекриття зон в ВЗ виникають стани (зазвичай заповнені), що знаходяться на шкалі енергій вище станів в ЗП (які зазвичай порожні). В цьому випадку, має відбутися перерозподіл електронів, тому в даній моделі забезпечується самокомпенсація і рівень Фермі закріплюється в середині ЗЗ. Стани в ЗЗ локалізовані і існують критичні енергії, що відокремлюють ці стани від станів розподілених в ЗП і ВЗ. Ці критичні енергії називаються порогами рухливості, а область енергій між ними - щільною по рухливості.

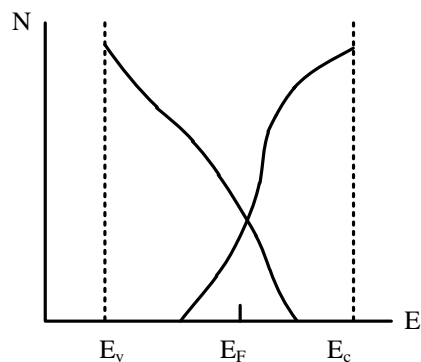


Рисунок 2.3 - Модель Коена-Фрицше Овшинського (КФО).

Згідно Девісу і Мотту [55] (рис. 2.4), хвости локалізованих станів повинні бути досить вузькими, поширюючись в ЗЗ на кілька десятих часток електронвольта. Рівень Фермі закріплюється у вузькій зоні компенсованих станів поблизу середини ЗЗ. Відомі також і інші аналогічні моделі (рис. 2.5), в яких одна зона дефектних рівнів замінювалася двома або кількома зонами, розташованими на приблизно рівних відстанях по обидва боки від рівня Фермі.

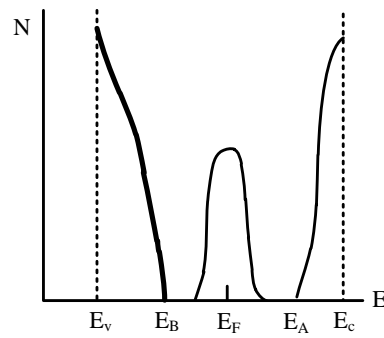


Рисунок 2.4 - Модель Мотта-Девіса (МД).

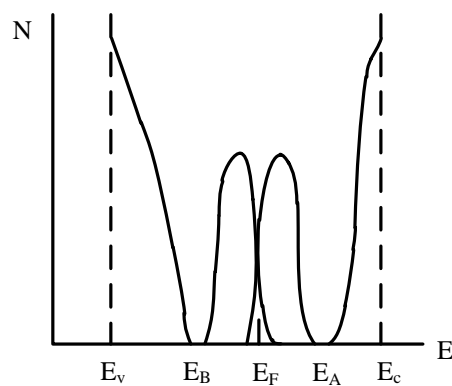


Рисунок 2.5 - Модифікована модель Мотта-Девіса.

Всі перераховані моделі різним чином відображають структурні особливості невпорядкованих напівпровідників. Однак, всі вони припускають квазінеперервний розподіл локалізованих станів в щілини по рухливості і поділ станів на «хвостах» ЗП і ВЗ, глибоких дефектних станів, а також станів, пов'язаних з границею розділу.

З урахуванням особливостей зонної діаграми $a:Si: H$, модель Андерсона повинна бути істотно модифікована. Відповідну модель було розроблено і показано в роботах [56], [57].

У цій моделі нехтується впливом станів на межі поділу і розглядається збіднена область (рис.2.9), що формується в гетеропереході $a:Si: H / c-Si (p)$, легovanому бором. Припускають, що існують тільки дрібні акцепторні рівні і

просторовий заряд утворюють негативно заряджені акцептори.

Розв'язання рівняння Пуассона для одновимірного випадку без урахування впливу неосновних носіїв заряду дає:

$$\frac{\partial V_{d1}}{\partial x^2} \approx \frac{-q \cdot N_a}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_1}, \quad -W \leq x < 0, \quad (2.29)$$

ϵ_1 - діелектрична проникність кристалічного кремнію, V_{d1} - контактна різниця потенціалів в *c-Si*.

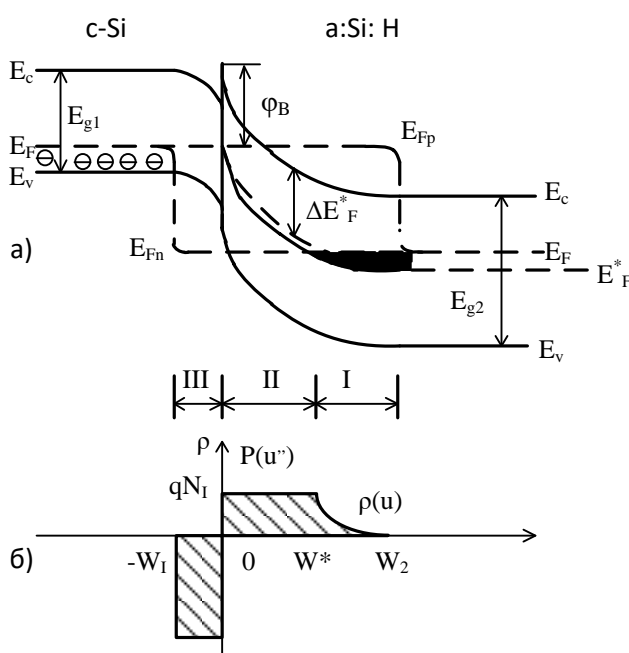


Рисунок 2.9 - Схематичне зображення гетеропереходу: (а) енергетична зонна діаграма, (б) щільність просторового заряду при зворотному зміщенні.

Для подальшого розгляду становить інтерес просторовий заряд в обох частинах збідненої області *a:Si: H* (I, II), які розділені між собою крапкою W^* при $E_F = E_F^*$. Кінетика захвату на цих станах визначається рівновагою між термоемісією електронів і дірок і процесами захоплення електронів і дірок на

станах в щілині. У зв'язку з цим зручно розглядати квазірівні для електронів (E_{Fn}) і дірок (E_{Fp}), і енергетичний урівень E_F^* , для якого швидкість емісії для електронів і дірок однакові [56], [57]:

$$E_F^* = E_c - \frac{E_{g2}}{2} + \left(\frac{k \cdot T}{2} \right) \ln \left(\frac{v_n}{v_p} \right). \quad (2.30)$$

У нейтральній області всі стани в щілині під рівнем Фермі зайняті електронами, тоді як в збідненій області стани вище E_F^* , для якого швидкості емісії для електронів і дірок однакові (рис. 2.9), вільні. Отже, ці стани є центрами рекомбінації і ведуть себе як позитивно заряджені квазічастки, що приписуються станам донорного типу. Щільність цих станів постійна між просторовими точками 0 і W_2 . У сукупності зі щільністю вільних донорів отримана величина інтерпретується як ефективна щільність донорноподібних станів. У першій області ($W^* < x < W_2$), де рівень Фермі вище ΔE_F^* , щільність просторового заряду в точці x визначається формулою (рис. 2.9):

$$\rho(x) = q \int_{E_{F-\psi(x)}^0}^{E_F^0} g(E') dE' \quad (2.31)$$

Просторовий заряд Q_1 в даній області виражається формулою:

$$Q_1 = \sqrt{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_2} \int_0^{\phi_B} \rho(u) du \quad (2.32)$$

В області II ($0 < x < W^*$), де квазірівень Фермі для електронів закріплюється на рівні E_F^* , щільність просторового заряду залишається постійною, рівною $qN_{id}W^*$, де N_{id} - інтегральна щільність станів в області II. Тоді ширину збідненої області в *c-Si* (p) можна оцінити з рівняння електронейтральності:

$$q \cdot N_a \cdot W_1 = q \cdot N_{id} \cdot W^* + Q_1. \quad (2.33)$$

Нехтуючи впливом області I і межею поділу, визначаємо ширину збідненого області в *c-Si* (W_1) як:

$$W_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_0V_{d1}}{qN_a}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_0N_{id}V_d}{qN_a(N_{id}\varepsilon_2 + N_a\varepsilon_1)}}, \quad (2.34)$$

де V_d - повна контактна різниця потенціалів.

Величини V_d можуть бути графічно визначені відповідно з нахилу і перетину з віссю абсцис залежно $W_1^2(V)$. Щільність локалізованих станів V_d в *a:Si*: H визначається з формули:

$$\frac{dW_1^2}{dV} = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon_2N_{id}}{qNa(\varepsilon_1N_a - \varepsilon_2N_{id})}. \quad (2.35)$$

Знаючи контактну різницю потенціалів, що обумовлена відмінністю робіт виходу, використовуючи модель Андерсона, можна побудувати енергетичну зонну діаграму. Значні розбіжності в теоретично розрахованих зонних діаграмах з'являються на межі поділу при величині заряду більш 10^{10} Кл/м³, якщо заряд станів на межі поділу менше цієї величини, він не вносить серйозних змін в величини V_d і N_{id} .

2.2.2 Модель енергетичної діаграми гетероструктури аморфний/кристалічний напівпровідник. На сьогоднішній день механізм формування розподілу електронних станів описаних вище «хвостів» залишається нез'ясованим.

Для того, щоб обійти цю невизначеність, пропонується аналітична модель розподілу електронних станів, яка охоплює основні особливості матеріалу. Загальновідомо, що розподіл станів виявляє квадратичну залежність в області зони провідності (валентної) і експонентну залежність в «хвостовій» області, хоча точна форма «хвоста» раніше викликала значні суперечності. Відомо також, що перехід функції щільності станів між зоною і областю «хвоста» гладкий. Зони утворення «хвостів» характеризуються шириною «хвостів» зони провідності γ_c і шириною хвостів валентної зони γ_v . Ці параметри ширини «хвостів» є мірою розупорядкованості аморфного кремнію. За умови виділення окремих ділянок розподілу електронних станів «хвостів» і розтягнутості всіх зонних станів можна припустити, що рівні з енергіями $E_c + \frac{\gamma_c}{2}$ і $E_v - \frac{\gamma_v}{2}$ являють собою поріг рухливості зони провідності і валентної зони відповідно. Таким чином, функція щільності станів для зони провідності має вигляд:

$$N_c(E) = \frac{\sqrt{2} \cdot m_c^{*3/2}}{\pi^2 \cdot \hbar^3} \begin{cases} \sqrt{E - E_c}, & E \geq E_c + \frac{\gamma_c}{2} \\ \sqrt{\frac{\gamma_c}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \exp\left(\frac{E - E_c}{\gamma_c}\right), & E < E_c + \frac{\gamma_c}{2}, \end{cases} \quad (2.20)$$

де m_c^* - ефективна маса електрона в зоні провідності; E_c - енергія дна неупорядкованої зони провідності; $E_c + \frac{\gamma_c}{2}$ - точка переходу між

квадратичним і експоненціальним розподілом щільності станів зони провідності.

Функція щільності станів для валентної зони має схожий вигляд:

$$N_v(E) = \frac{\sqrt{2} \cdot m_v^{*3/2}}{\pi^2 \cdot \hbar^3} \begin{cases} \sqrt{\frac{\gamma_v}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_v - E}{\gamma_v}\right), & E \geq E_v - \frac{\gamma_v}{2} \\ \sqrt{E_v - E}, & E < E_v - \frac{\gamma_v}{2} \end{cases} \quad (2.21)$$

де m_v^* - ефективна маса дірки у валентній зоні; E_v - стеля неупорядкованої валентної зони; γ_v - ширина «хвоста» валентної зони; $E_v - \frac{\gamma_v}{2}$ - точка переходу між квадратичним і експоненціальним розподілом щільності станів валентної зони.

Для вивчення впливу розупорядкованості досліджується чутливість функцій щільності станів зони провідності і валентної зони до змін в γ_c і γ_v . Результати розрахунків наведені на (рис.2.6). Для заданих значень γ_c , розподіл електронних станів «хвостів» проявляється нижче порога рухливості. Зі збільшенням γ_v загальне число обраних електронних станів «хвостів» збільшується, а розподіл «хвостів» поширюється на значну відстань в заборонену зону. Аналогічні результати спостерігаються і для функції щільності станів валентної зони. При розрахунках значення E_c і E_v приймалися рівними нулю. Ефективні маси електрона в зоні провідності і ефективна маса дірки у валентній зоні визначаються виразами [58], [59]:

$$m_c^* \approx \frac{E_L}{2 \cdot (E_2 - E_C) \cdot \lambda^{1/3}} \cdot m_e, \quad (2.22)$$

$$m_v^* \approx \frac{E_L}{2 \cdot (E_v - E_{v2}) \cdot a^{1/3}} \cdot m_e, \quad (2.23)$$

де $E_L = \frac{\hbar^2}{m_e \cdot L^2}$, m_e – маса вільного електрона, L – середня довжина

зв'язку в зразку, E_2 – енергія, при якій уявна частина діелектричної проникності стає максимальною, N_1 – кількість атомів, що відповідають розширеним станам, N – число атомів, що відповідають «хвостовим» станам, $\lambda = \frac{N_1}{N} < 1$, E_{v2} – енергія, що відповідає половині ширини валентних розширених станів.

Таким чином, ефективна маса електрона в зоні провідності дорівнює 1,08 від маси спокою електрона і ефективна маса дірки у валентній зоні – 0,56 від маси спокою електрона.

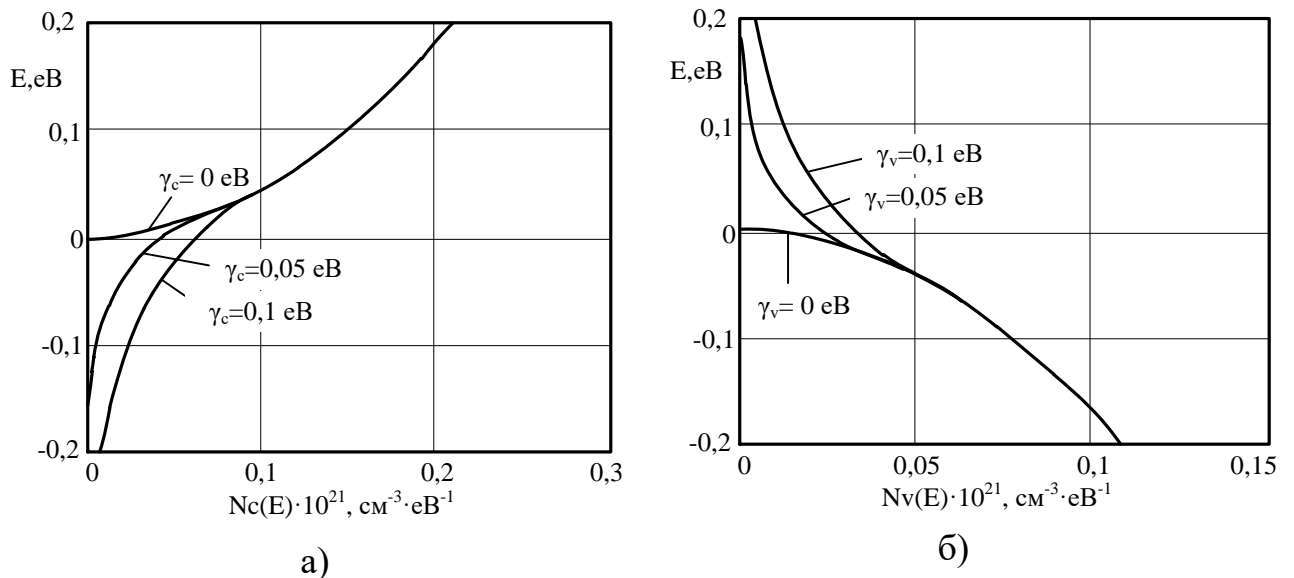


Рисунок 2.6 - Залежності щільності станів для: а) зони провідності
б) валентної зони.

Узагальнена функція розподілу щільності станів при низьких температурах в нелегованих або слабо легованих аморфних напівпровідниках може бути записана як:

$$J(\hbar \cdot \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} N_c(E) \cdot N_v(E - \hbar \cdot \omega) dE. \quad (2.24)$$

З метою полегшення розрахунків вводиться нормована узагальнена функція розподілу щільності станів $\xi(\hbar \cdot \omega)$:

$$\xi(\hbar \cdot \omega) \equiv \frac{\pi^2 \cdot \hbar^3}{\sqrt{2} \cdot m_c^{*3/2}} \cdot \frac{\pi^2 \cdot \hbar^3}{\sqrt{2} \cdot m_v^{*3/2}} \cdot J(\hbar \cdot \omega). \quad (2.25)$$

Функції щільності станів у разі, коли $\gamma_c \rightarrow 0$ і $\gamma_v \rightarrow 0$, мають вигляд:

$$N_c(E) \rightarrow \frac{\sqrt{2} \cdot m_c^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \begin{cases} \sqrt{E - E_c}, \\ 0, E < E_c \end{cases}, \quad (2.26)$$

$$N_v(E) \rightarrow \frac{\sqrt{2} \cdot m_v^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \begin{cases} 0, E > E_v \\ \sqrt{E_v - E}, E \leq E_v. \end{cases} \quad (2.27)$$

Тоді функціональна залежність для нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів $\xi(\hbar \cdot \omega)$:

$$\xi(\hbar \cdot \omega) \rightarrow \begin{cases} \frac{\pi}{8} \cdot (\hbar \cdot \omega - E_c + E_v)^2, & \hbar \cdot \omega \geq E_c - E_v \\ 0, & \hbar \cdot \omega < E_c - E_v, \end{cases} \quad (2.28)$$

де $E_c - E_v = E_{g0}$ - ширина забороненої зони, яка визначається для аморфних напівпровідників із закону Тауса (таусовська ширина забороненої зони).

Аналіз залежностей нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів від енергії фотонів проводиться в двох діапазонах енергій $\hbar \cdot \omega \leq E_{g0} + \frac{\gamma_c}{2} + \frac{\gamma_v}{2}$ і $\hbar \cdot \omega \geq E_{g0} + \frac{\gamma_c}{2} + \frac{\gamma_v}{2}$ з рівнянь (2.21), (2.22), (2.24) і (2.26) знаходяться функціональні залежності $\xi(\hbar \cdot \omega)$ для довільних значень ступенів розупорядкованості. На (рис.2.7) наведені результати розрахунку залежності $\xi(\hbar \cdot \omega)$ для випадку $\gamma_c = \gamma_v$ і значення таусовської ширини забороненої зони 1,85 еВ. На (рис.2.8) наведені результати розрахунку спектральної залежності $\xi(\hbar \cdot \omega)$ для різних значень γ_c і γ_v . З аналізу залежностей можна зробити висновок, що «хвіст» поглинання спектральної залежності нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів простягається в область забороненої зони і ширина цього «хвоста» зростає з ростом ступеня розупорядкованості.

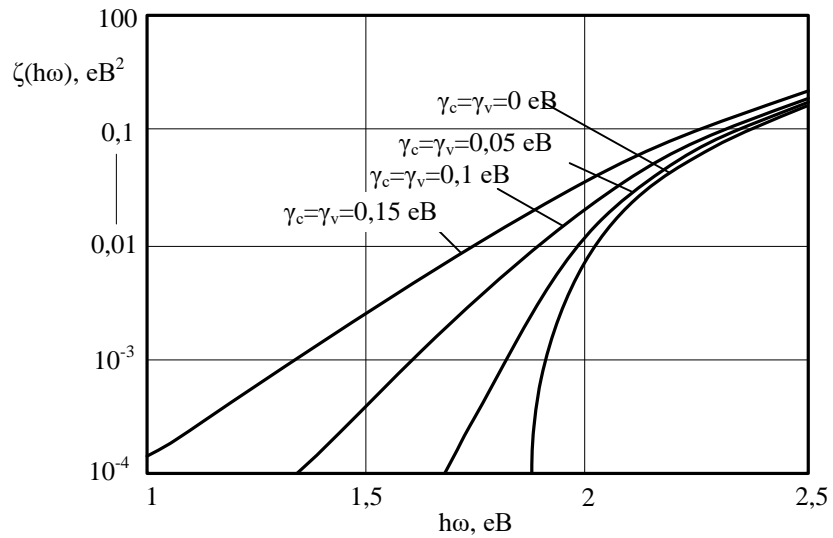


Рисунок 2.7 - Спектральні залежності нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів для випадку $\gamma_c = \gamma_v$ і $E_{g0} = 1,85$ eB.

Дана модель може бути використана для визначення розподілу щільності електронних станів при описі спектру оптичного поглинання $a:Si:H$. Отримані результати добре узгоджуються з відомими експериментальними даними [59]-[64].

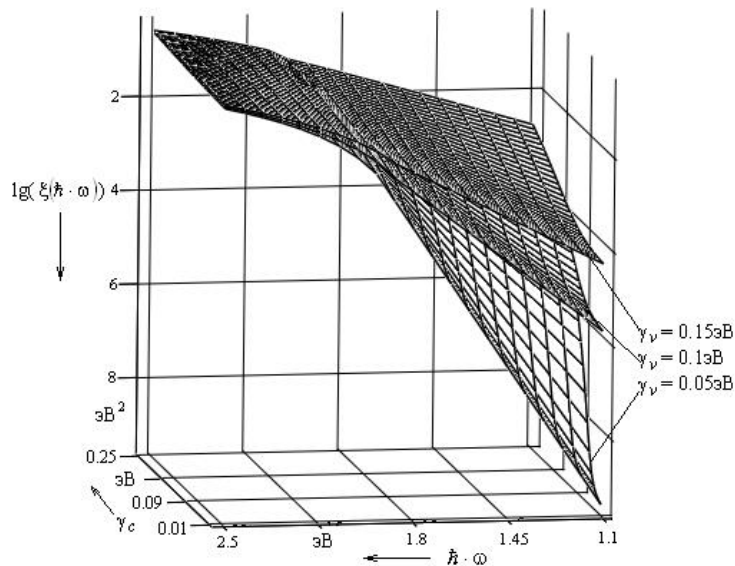


Рисунок 2.8 – Спектральні залежності нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів.

2.3 Дифузійна модель струмопереносу

Оскільки механізми струмопереносу в гетероструктурах на основі аморфних напівпровідників недостатньо вивчені, при аналізі вольт-амперних характеристик застосовують різні аналітичні вирази, що описують механізми струмопереносу в гетеропереходах на основі кристалічних напівпровідників. Згідно дифузійної моделі, розробленої Андерсоном [39], [40], струм через гетероперехід тече виключно завдяки інжекції, через бар'єри в зоні провідності або валентній зоні. На практиці струм через гетероперехід є сумою компонент, пов'язаних з інжекцією, тунелюванням і рекомбінацією на станах на границі розділу. І хоча ця модель нехтує впливом станів на межі поділу, вона, тим не менш, вважається фундаментальною.

У цій моделі передбачається, що внаслідок розривів зон на межі поділу дифузний струм майже повністю обумовлений електронами або дірками [40]. В цьому випадку вольт-амперна характеристика описується наступним виразом:

$$I = M \exp\left(-\frac{qV_{B2}}{kT}\right) - B \exp\left(-\frac{qV_{B1}}{kT}\right), \quad (2.36)$$

де V_{B1} - висота бар'єру, який повинні подолати носії, що рухаються з вузькозонного напівпровідника p -типу до широкозонного напівпровідника n -типу;

V_{B2} - висота бар'єру при русі носіїв в зворотному напрямку.

Коефіцієнти M і B залежать від рівня легування, ефективної маси і механізму протікання струму. Оскільки бар'єр для електронів значно менший, ніж для дірок, то зрозуміло, що домінуючими носіями будуть електрони. В цьому випадку вольт-амперна характеристика виражається формулою:

$$I = M \cdot \exp\left[-\frac{q(V_{d2})}{kT}\right] \cdot \left[\exp\left(\frac{qV_2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{qV_1}{kT}\right)\right], \quad (2.37)$$

де V_1 та V_2 - частини загальної прикладеної до структури напруги, що припадають на вузькозонний напівпровідник (індекс 1) і широкозонний напівпровідник (індекс 2);

$$V_2 = \frac{V}{\eta} \quad \text{і} \quad V_1 = \left(1 - \frac{1}{\eta}\right) \cdot V,$$

η - коефіцієнт ідеальності ($\sim 1-2$), V - прикладена напруга.

Доданок $\exp\left(\frac{q \cdot V_2}{k \cdot T}\right)$ в рівнянні (3.37), визначає ВАХ при прямому зміщенні, а $\exp\left(\frac{q \cdot V_1}{k \cdot T}\right)$ при зворотному зміщенні. Якщо $V_{d1} > E_g$, $V_{B1} = 0$, то ВАХ описується рівнянням:

$$I = M \cdot \exp\left[-\frac{q \cdot (V_d - E_g)}{k \cdot T}\right] \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot V}{k \cdot T}\right)\right]. \quad (2.38)$$

Коефіцієнт M дорівнює:

$$M = X \cdot s \cdot q \cdot N_{a2} \cdot (D_p / \tau_p)^{\frac{1}{2}},$$

де X - коефіцієнт пропускання, який представляє частину носіїв, що мають достатньо енергії для переходу через бар'єр, D_p, τ_p - коефіцієнт дифузії і час життя дірок в вузькозонному матеріалі відповідно, s - площа переходу.

Якщо ввести позначення $I_0 = M \cdot \exp\left[-\frac{q \cdot (V_d - E_g)}{kT}\right]$ і $M_1 = \frac{q}{kT}$,

рівняння (2.38) можна переписати як:

$$I = I_0 \cdot (\exp[M_1 \cdot V] - 1). \quad (2.39)$$

Залежність (2.39) є простим аналітичним співвідношенням між струмом і напругою.

2.4 Струмоперенос за допомогою термічної емісії

У моделі термічної емісії [65], запропонованій Фонашем, розглядаються тільки носії, які можуть перетнути границю розділу при термічній емісії і мають кінетичну енергію більшу, ніж потенційна енергія бар'єру. Цю теорію було розвинено для переходів метал/напівпровідник. Незважаючи на відмінність в підходах, дифузійна модель і модель термічної емісії призводять до схожих фінальних співвідношень. В області низьких (прямих) напруг зсуву струм визначається, головним чином, дифузією і може бути описаний співвідношенням:

$$I \approx I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right). \quad (2.40)$$

При високій напрузі зсуву термічна емісія визначається як:

$$I \approx I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right) - 1 \right), \quad (2.41)$$

де $\eta = 1 + \frac{N_{a1}}{N_{d2}}$, N_{a1} - концентрація акцепторів в напівпровіднику p -

типу, N_{d2} - концентрація донорів в напівпровіднику n -типу.

Відповідно до цієї моделі струмопереносу, теоретична вольт-амперна характеристика має два різних нахили для прямої гілки ВАХ в області малих напруг зсуву. Ці нахили можна розрізнити наступним чином. У разі, коли $V > V_T$, (V_T - критична напруга, при якій відбувається зміна кута нахилу ВАХ) $M(T) = q / kT$, якщо виконується умова $V < V_T$, $M(T) = q / \eta kT$. Струм насичення при термічній емісії відрізняється від I_s для дифузії і визначається:

$$I_s \propto T^2 \exp\left(-\frac{qV_{d1}}{kT}\right). \quad (2.42)$$

Таким чином, теоретично розраховану ВАХ за цією моделлю можна описати співвідношенням виду (2.39). У таблиці 2.1 наведені відмінності між двома представленими моделями на підставі рівняння (2.39).

Таблиця 2.1 – Порівняльний аналіз параметрів в представлених моделях

Модель	M	n	I_s
Дифузійна	q / kT	1	$\exp(-(q \cdot V_d - \Delta E) / k \cdot T)$
Термічна емісія	q / kT	1	$\exp(-E_{g2} / k \cdot T)$

2.5 Перенесення носіїв заряду за допомогою тунелювання

Механізми транспорту носіїв, пов'язані з тунелюванням, мають особливе значення для гетероструктур аморфний / кристалічний кремній, внаслідок того, що в аморфних напівпровідниках є квазінеперервний розподіл локалізованих станів в щілини по рухливості. Пряма гілка вольт-амперної характеристики у всіх моделях, крім моделей, що описують

тунелювання, задовільно апроксимується співвідношенням (2.39). Рівняння (2.39) може бути модифіковано і виглядає наступним чином [66]

$$I = I_s \cdot \exp(MV). \quad (2.43)$$

У цьому випадку параметр M не залежить від температури. Це пов'язано з тим, що ймовірність тунелювання визначається тільки нахилом, висотою бар'єру і щільністю станів по обидва боки бар'єра. Однак, на практиці всі тунельні моделі хоч і незначно, але все ж визначаються температурою. Це пов'язано з тим, що щільності потоків дірок та електронів залежать від температури. Математично таку залежність можна описати формулою [67]:

$$I_T = P_0 \cdot F(T) \cdot \exp(MV), \quad (2.44)$$

де I_T - струм тунелювання, P_0 - ймовірність тунелювання, $F(T)$ - набігаючий потік носіїв, що збільшується з температурою.

2.5.1 Найпростіша модель тунелювання. Найпростіші, з існуючих моделей, що описують тунелювання, схематично представлені на (рис.2.10).

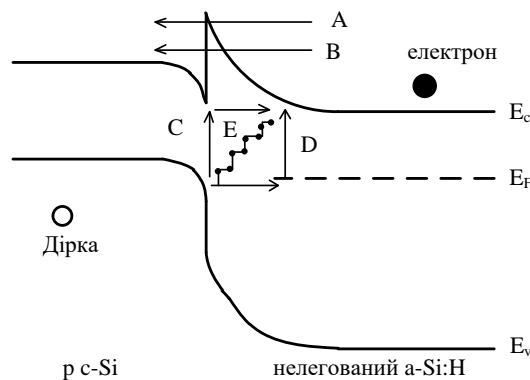


Рисунок 2.10 – Схематичне зображення найпростіших механізмів тунелювання.

Відповідно до моделі Рібена [67], [68] переважання тунельного потоку в гетеропереходах на основі кристалічних напівпровідників має місце лише в тому випадку, коли енергія носіїв близька до енергії, яка дорівнює висоті бар'єру, або менше неї на 0,1 еВ (шлях А на рис. 2.10). Для гетероструктур аморфний/кристалічний напівпровідник тунелювання через пік відбувається при енергіях нижче, ніж висота бар'єру (шлях В на рис. 2.10). Імовірність протікання струму по цьому шляху досить висока, оскільки в щілини по рухливості $a:Si:H$ є квазінеперервне розподілення щільності станів. Згідно з моделлю Рібена, в тунельних діодах переважає багатоступінчате тунелювання (шлях Е на рис. 2.10), в той час як ймовірність одноступінчастого тунелювання (шляху З або D на рис. 2.10) така, що нею можна знехтувати.

Відповідно до цієї моделі, ймовірність тунелювання через пік в зоні провідності при прямому зміщенні визначається як:

$$P = P_0 \cdot \exp(-C_0 \cdot V_{d1}^{3/2}) \cdot \exp(A_0 V_1 V_{d1}^{1/2}), \quad (2.45)$$

де C_0 і A_0 - коефіцієнти, які залежать від ефективної маси носіїв і електричного поля в перехідній області, V_1 - частина прикладеного зміщення, яка припадає на напівпровідник p -типу; V_{d1} визначається з $V_d = V_{d1} + V_{d2}$.

Загальний струм дорівнює:

$$I_T = PF(T). \quad (2.46)$$

Основні припущення моделі Рібена: 1) параметр M слабо залежить від температури; 2) температурна залежність струму насичення має активаційний характер і енергія активації перевищує значення ширини забороненої зони вузькозонного матеріалу. Відповідно до цієї моделі, струм

насичення зростає експоненціально з ростом температури, тобто $I_s \approx \exp(T / T_0)$.

Визначимо зворотний струм на прикладі гетеропереходу $nGe-pGaAs$. Щільність цього струму описується співвідношенням:

$$J_R = q \cdot v \cdot N_v \cdot W_p \cdot P, \quad (2.47)$$

де $v = qaF/h$ - частота осциляцій електронів у валентній зоні арсеніду галію; a - постійна решітки $GaAs$; N_v - щільність валентних електронів в $GaAs$; W_p - ширина збідненої області в $GaAs$; P - ймовірність тунелювання, яка визначається, згідно Францу [69], виразом:

$$P = \exp\left(\frac{-4(2 \cdot m^*)^{1/2} \cdot E_b^{3/2}}{3 \cdot q \cdot \eta \cdot F}\right), \quad (2.48)$$

де $E_b = E_{g1} - \Delta E_v$ - висота бар'єру для електронів, що тунелюють з валентної зони арсеніду галію в зону провідності германію.

Підстановка виразу для E_b в рівняння (2.47) при умові постійного електричного поля у всій збідненій області дозволяє переписати рівняння (2.47) у вигляді:

$$J_R = \left(\frac{8 \cdot q}{h \cdot a}\right) \cdot (-V_a) \cdot \exp\left(\frac{-4(2m^* \cdot q)^{1/2} \cdot (E_{g1} + \Delta E_v)}{3 \cdot \eta \cdot H} \cdot (V_d - V_a)^{1/2}\right), \quad (2.49)$$

де V_d - контактна різниця потенціалів; V_a - прикладене зміщення.

2.5.2 Тунелювання з захопленням та емісією носіїв на пастках. Для гетероструктур виду $a:Si:H/c-Si$ спостерігається слабка температурна залежність параметра M і експоненціальне зменшення I_s з ростом $\frac{1}{T}$ [70], [71], [72]. Така поведінка струму насичення суперечить моделям тунелювання, описаним раніше. Для вирішення цієї суперечності Матсуура запропонував модель багатоступеневого тунелювання з захопленням і емісією носіїв на пастках, схематично представлену на рис. 2.11 [70].

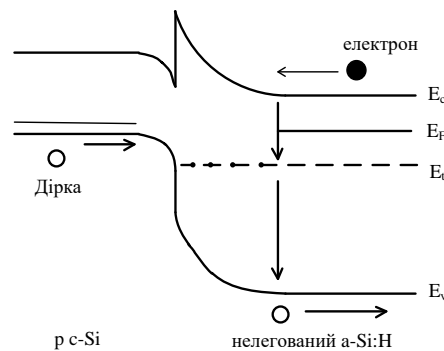


Рисунок 2.11 – Схематична модель багатоступеневого тунелювання з захопленням і емісією носіїв заряду на пастках.

Відповідно до цієї моделі, дірки з валентної зони $p-Si$ тунелюють з одного локалізованого стану в $a:Si:H$ в інший (рис. 2.11), що знаходиться на відстані, близькій до kT . Такий багатоступінчастий процес триває до тих пір, поки швидкість тунелювання не стане меншою, ніж швидкість емісії дірок у валентну зону аморфного матеріалу або, ніж швидкість рекомбінації дірок з електронами із зони провідності. Кінцева точка тунелювання повинна бути близька до границі збідненого шару в $a:Si:H$, де швидкість тунелювання зменшується завдяки зменшенню електричного поля.

Щільність струму, що протікає з $p c-Si$ в нелегований $a:Si:H$, визначається:

$$J_{C \rightarrow A} = B \cdot (e_p + \sigma_n \cdot v \cdot n) \cdot \exp(MV), \quad (2.50)$$

де B - постійна, яка не залежить від прикладеної напруги і температур σ_n - перетин захоплення для електронів; v - термічна швидкість;

Концентрацію електронів можна представити як:

$$n = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right),$$

де N_c - щільність станів в зоні провідності a : Si: H; E_F - енергія рівня Фермі; E_c - енергія дна зони провідності; e_p - швидкість емісії дірок, яка дорівнює:

$$e_p = \sigma_p \cdot v \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_T - E_v}{kT}\right),$$

де σ_p - перетин захоплення для дірок; N_v - щільність станів у валентній зоні; E_T - положення рівня пасток; E_v - енергія стелі валентної зони.

Загальна щільність струму визначається за формулою:

$$J = B \left(\begin{array}{l} \sigma_p \cdot v \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_T - E_v}{kT}\right) + \\ + \sigma_n \cdot v \cdot N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \end{array} \right) \{\exp(MV) - 1\}. \quad (2.51)$$

Перший член в дужках виразу (2.51) описує швидкість емісії дірок в валентну зону, а другий – швидкість захоплення пастками електронів із зони провідності.

Швидкість генерації електроно-діркових пар в області об'ємного заряду за умови $p < n_i$ і $n < n_i$, становить [17]:

$$G = - \left(\frac{\sigma_p \cdot \sigma_n \cdot v \cdot N_1}{\sigma_n \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_i}{kT}\right) + \sigma_p \cdot \exp\left(\frac{E_i - E_1}{kT}\right)} \right) n_i \equiv \frac{n_i}{\tau_e}, \quad (2.52)$$

де τ_e - ефективний час життя носіїв, що дорівнює зворотній величині виразу в дужках.

Щільність струму, обумовленого генерацією носіїв у збідненій області, вважається такою, що описується формулою:

$$J_{gen} = \frac{q \cdot n_0 \cdot W}{\tau_e}, \quad (2.53)$$

де W - ширина збідненого шару.

Якщо ефективний час життя носіїв мало змінюється з температурою, то генераційний струм матиме ту ж температурну залежність, що і n_0 . При заданій температурі щільність струму J_{gen} пропорційна ширині збідненого шару, яка, в свою чергу, залежить від прикладеного зворотного зсуву. Таким чином, слід очікувати, що для різкого переходу [70],[17]:

$$J_{gen} \propto (V_d + V)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.54)$$

а для плавного переходу:

$$J_{gen} \propto (V_d + V)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.55)$$

У цих виразах V_d - контактна різниця потенціалів, V - величина прикладеного зсуву.

В роботі [70] показано, що зворотні гілки ВАХ гетероструктури $a:Si: H/c-Si$ описуються співвідношенням:

$$I = \exp\left(-\frac{\Delta E_{ra}}{kT}\right) \cdot (V_d - V)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.56)$$

де ΔE_{ra} - енергія активації зворотного струму.

З урахуванням знака зсуву вираз (2.56) аналогічний виразу (2.54) і, таким чином, процеси генерації і рекомбінації носіїв у збідненій області визначають механізм переносу в гетероструктурах аморфний/кристалічний напівпровідник при зворотному зсуві [67],[68],[70],[17].

Висновки до розділу 2

1. Розглянуто особливості зонної діаграми гетероструктури аморфний/кристалічний напівпровідник з використанням сучасних уявлень про властивості $a:Si: H$. Показано, що на характеристики гетероструктур $a:Si: H/c-Si$ впливають поверхневі стани на межі поділу і стани в об'ємі аморфного напівпровідника.

2. Розглянуто різні моделі енергетичного розподілу щільності станів і механізми перенесення носіїв заряду в гетероструктурах на основі кристалічних і аморфних напівпровідників. Через наявність локалізованих станів, в щілині по рухливості $a:Si: H$, найбільш ймовірним механізмом перенесення є механізм, пов'язаний з тунелюванням.

3. Запропоновано аналітичну модель розподілу електронних станів енергетичної діаграми гетероструктури аморфний/кристалічний напівпровідник, що враховує основні особливості матеріалу. Запропонована модель передбачає, що перехід функції щільності станів між зоною та

областю «хвоста» безперервний. Зони утворення «хвостів» характеризуються шириною «хвостів» зони провідності та шириною «хвостів» валентної зони. Враховано чутливість функції щільності станів зони провідності та валентної зони до зміни ступеня розупорядкованості структури, що призводить до впливу на ширину «хвостів». Встановлено, що «хвіст» поглинання спектральної залежності нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів потрапляє в область забороненої зони і ширина цього «хвоста» росте з ростом ступеня розупорядкованості. Така модель може бути використана для визначення розподілу щільності електронних станів при аналізі спектра оптичного поглинання *a:Si:H*.

Результати досліджень, відображених в другому розділі доповідалися на конференціях [6] та опубліковані в статтях [1, 2, 6].

ФОТОПРОВІДНОСТЬ КРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ З АМОΡФНИМ НЕОДНОРІДНОСТЯМИ

До теперішнього часу більшість комерційних модулів сонячних елементів побудовані на кристалічному кремнії з ефективністю не більше 20% (перше покоління) і аморфних тонкоплівкових фотоелементів великої площі з ефективністю від 5 до 8 % (друге покоління). Концепція третього покоління – це використання нано- та мікроструктур (мікродроту). Фотоелементи з мікродроту (Vapor-Liquid-Solid – VLS-метод) відносяться до класу пристроїв з особливим конструктивним виконанням для отримання направленого транспорту носіїв заряду за рахунок особливостей геометрії і матеріалу таких структур. У тонкоплівкових фотоелементів аморфні шари кремнію синтезуються CVD-методом з газів SiH_4 , H_2 і вирощуються на підкладці з металевої фольги. Застосовується геометрія з набору мікроструктур у вигляді дротів коаксіальної формі з $p-n$ – переходом. Тому гетерокомпозиції з тонкими і надтонкими структурами можна розглядати як новий клас напівпровідникових матеріалів, фундаментальні властивості яких визначаються типом зазначених структур, їх товщиною і характером розподілу легованих домішок. Сформований на їх основі інтерфейс структури дозволяє керувати носіями заряду в об'ємі напівпровідника. Подібна структура і способи її отримання описані в роботах [73], [74], [75]. У легованому ($c-Si$)-напівпровіднику з двовимірною гетероструктурою рух нерівноважних носіїв заряду обмежений, вони можуть вільно переміщатися тільки уздовж площини шару. У граничному випадку, при сумірності двовимірних гетероструктур з довжиною хвилі де Бройля носіїв заряду формується квантова яма. Одномірні гетероструктури формують квантові нитки, в яких носії заряду переміщаються лише уздовж їх напрямку.

Поєднання фундаментальних властивостей прямозонних структур (*a-Si*) і непрямозонних (*c-Si*)-структури в єдиному (*c-Si*)-кристалі є головною відмінністю між існуючими пристроями тільки на основі (*c-Si*) або (*a-Si*)-матеріалів. У структурі (*c-Si*) носії мають велику рухливість ($\mu_n \sim 1500$, $\mu_p \sim 500$) $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$, але незначний коефіцієнт поглинання світла, крім короткохвильової області сонячного спектру, що і змушує використовувати фотоперетворювачі значної товщини (≥ 100 мкм). У структурі (*a-Si*) носії заряду мають низьку дрейфову рухливість ($\mu_n \sim 10^{-1}$, $\mu_p \sim 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$), але високий коефіцієнт поглинання світлового випромінювання, а також велику концентрацію рекомбінаційних центрів в зоні рухливості. Ці фактори і визначають низьку ефективність (*a-Si*)-фотоперетворювачів. Область прямих квантових переходів в (*c-Si*)-напівпровідника формується нанорозмірними аморфними структурами в прихованих треках уламків ядер ^{238}U при їх фотоподілі (рис. 3.1).

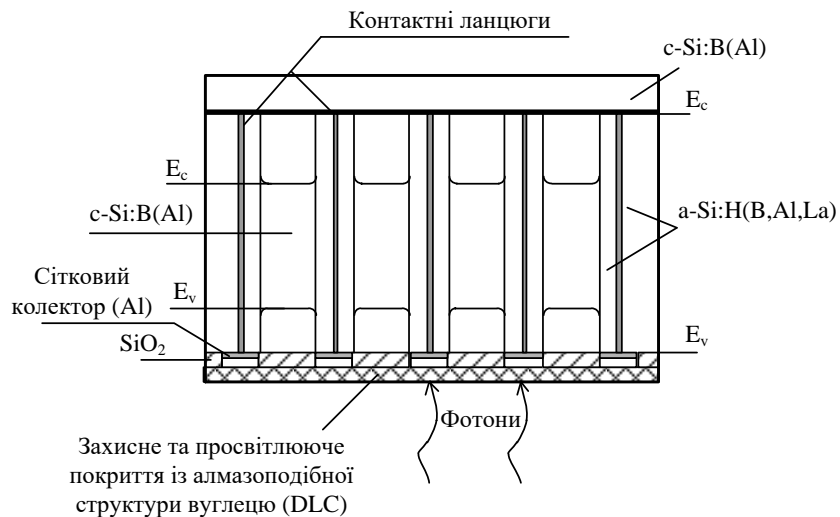


Рисунок 3.1 – Латеральні об'єднання нанорозмірних ланцюжків *a-Si: H* (B, Al) в структурі (*c-Si*) –фотоелемента і їх зонна діаграма [73].

3.1 Розрахунок спектра поглинання аморфного кремнію

Раніше була приведена модель спектральної залежності функції розподілу щільності станів для аморфного кремнію з урахуванням ступеня розупорядкованості його структури. Мірою розупорядкованості структури є ширина хвостів зони провідності γ_c і ширина хвостів валентної зони γ_v .

У загальному вигляді взаємозв'язок щільності станів і коефіцієнта поглинання λ визначається співвідношенням:

$$\lambda(h\nu) = \frac{2 \cdot \pi \cdot h}{c} \cdot \left(\frac{q}{m}\right)^2 \frac{1}{h\nu} \int N(E)f(E) \cdot N(E+h\nu)(1-f(E_{h\nu})) P(E, E+h\nu) dE, \quad (3.1)$$

де $h\nu$ - енергія фотона; z - показник заломлення; $N(E)$ - щільність станів; $f(E)$ - функція розподілу Фермі-Дірака; $P(E, E+h\nu)$ - матричний елемент оптичного переходу.

Таким чином, внесок станів з енергіями E і $E+h\nu$ в коефіцієнт поглинання визначається концентраціями заповнених вихідних станів з енергією $E - N(E)f(E)$, порожніх кінцевих станів з енергією $E + h\nu - N(E+h\nu)(1-f(E_{h\nu}))$ і величиною матричного елемента $P(E, E+h\nu)$ переходу з початкового в кінцевий стан.

Також для визначення спектральної залежності коефіцієнта поглинання передбачається:

- незалежність матричного елемента від енергії, тобто його значення однаково для всіх можливих переходів у всьому розглянутому спектральному діапазоні;

- показник заломлення не залежить від енергії фотона;

- $f(E) = 1$ і $f(E + h\nu) = 0$, тобто всі вихідні стани заповнені електронами, а всі кінцеві – порожні.

На (рис.3.2) наведені результати розрахунку спектральної залежності коефіцієнта поглинання для різних ступенів розупорядкованості структури

a:Si: H і значення таусовської ширини забороненої зони 1,85 eВ. Як показує аналіз залежностей, ступінь розупорядкованості значно впливає на коефіцієнт поглинання *a:Si: H*.

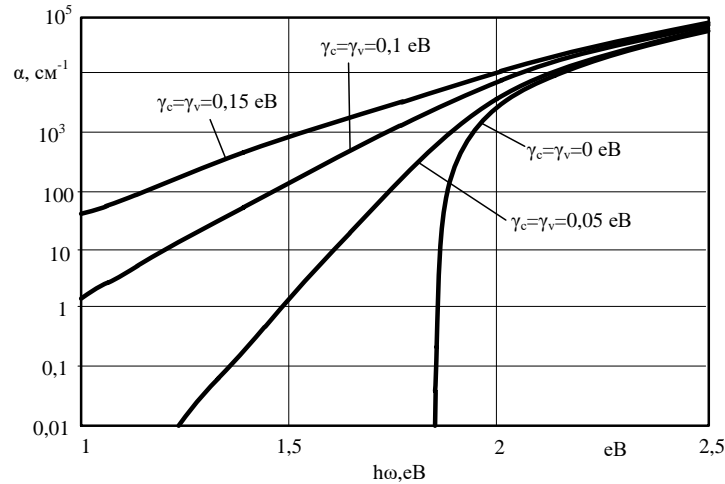


Рисунок 3.2 – Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для випадку

$$\gamma_c = \gamma_v \text{ і } E_{g0} = 1,85 \text{ eВ.}$$

3.2 Кінетика фотопровідності кристалічного кремнію з аморфними включеннями циліндричної форми

Структуру на (рис.3.1) можна розглядати як матеріал, якому властиві просторово-неоднорідні характеристики аморфного і кристалічного кремнію. Наявність гетерограниць з дефектами призводить до появи внутрішніх електричних полів, які впливають на транспортування носіїв заряду в кристалічній частині, але не позначається на загальній контактній різниці потенціалів. Таким чином, таку структуру можна замінити комбінацією аморфних прошарків циліндричної форми і мікромонокристалів кремнію, що чергуються. Утворені носії заряду рухаються в періодичній структурі кристалічного кремнію з паралельно розташованими циліндричним аморфними включеннями радіусом r , які періодично розташовані в об'ємі напівпровідника при середній відстані між центрами l . Світло, поглинаючись, генерує в об'ємі зразка електронно-діркові пари. Кількість

пар, що генерується в будь-якій точці зразка пропорційна інтенсивності світлового потоку в цій точці; тобто потужності, що припадає на одиницю площі поверхні. Відповідно до закону поглинання світла:

$$I_l = I_{l0} \cdot E^{-\alpha x}, \quad (3.2)$$

інтенсивність світла I_l в шарі dx пов'язана з коефіцієнтом поглинання λ і товщиною шару співвідношенням:

$$dI_l = -I_l(x)dx, \quad (3.3)$$

отже, енергія, що поглинається в одиниці об'єму за одиницю часу, становить:

$$\frac{dI_l}{dx} = -\alpha I_l. \quad (3.4)$$

Знак «мінус» в (3.3) і (3.4) означає, що інтенсивність світла в глибині зразка зменшується. Число електронно-діркових пар, що генеруються в одиниці об'єму за одиницю часу фотонами з енергією $h\nu$, дорівнює $\beta \cdot \alpha \cdot I_l / h \cdot \nu$, де коефіцієнт квантового виходу β показує, скільки електронно-діркових пар створює один поглинений фотон. При власному поглинанні, коли іншими механізмами можна знехтувати, квантовий вихід дорівнює одиниці.

Вираз для швидкості генерації світлом носіїв заряду в загальному випадку для зразка довільної кінцевої товщини має вигляд [76]:

$$G = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot I_{l0}(1-\rho)}{h \cdot \nu \cdot [1-\rho^2 \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot d)]} \cdot [\exp(-\alpha d) + \rho \cdot \exp[-\alpha(2d-x)]], \quad (3.5)$$

де I_{l0} - інтенсивність світлового потоку, Вт/см²; ρ - коефіцієнт відбиття світла від поверхні зразка; α - коефіцієнт поглинання; β - коефіцієнт квантового виходу, який показує, скільки електронно-діркових пар створює один поглинений фотон.

Якщо зразок досить тонкий, то закон зміни інтенсивності світла в зразку ускладнюється за рахунок ефекту багаторазового відбиття світла від поверхні зразка. При цьому, якщо $\alpha x \leq 1$, випромінювання поглинається рівномірно і вираз для швидкості генерації пар має вигляд:

$$G = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot \rho}{h \cdot \nu}. \quad (3.6)$$

Коефіцієнт поглинання α такої трифазної системи являє собою суперпозицію коефіцієнтів поглинання аморфної α_a , граничної α_{gb} і кристалічної α_c фаз, і визначається формулою:

$$\alpha = X_g \cdot \alpha_c + X_{gb} \cdot \alpha_{gb} + (1 - X_c) \cdot \alpha_a. \quad (3.7)$$

В формулі (3.7) X_g і X_{gb} - частки кристалічної фази і області границі розділу відповідно. Коефіцієнт поглинання граничного регіону α_{gb} значно більше α_a і α_c та збільшується зі зменшенням концентрації водню на границі. Оскільки розмір границі пов'язаний з концентрацією водню, то коефіцієнт α_{gb} росте з ростом ширини границі розділу. Отже, збільшується і загальний коефіцієнт поглинання структури. При певних умовах концентрація водню зменшується практично до нуля, а коефіцієнт поглинання граничного регіону досягає насичення. Оскільки при цьому зменшується X_{gb} , то коефіцієнт поглинання α теж зменшується. При дуже

великих розмірах кристалічної частини структури він наближується до коефіцієнта поглинання $c\text{-Si}$ [77].

При розрахунках передбачається, що початок координат знаходиться на осі одного з аморфних циліндрів. Дана структура n -типу провідності освітлюється випромінюванням з області фундаментального поглинання, для якого функція генерації фотонів, тобто кількість фотонів, яка генерується за 1 секунду в одиничному обсязі, не залежить від координати. Умова однорідності генерації фотонів при цьому виконується в разі слабкого поглинання. Носії, що генеруються рекомбінують як в об'ємі напівпровідника, так і на поверхнях циліндрів. При стаціонарному освітленні встановлюється такий неоднорідний просторовий розподіл концентрацій фотонів, при якому забезпечується баланс між процесами генерації і рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Внаслідок підвищеної рекомбінації носіїв заряду на поверхнях аморфних включень в структурі встановлюється неоднорідний розподіл фотонів і має місце біполярна дифузія фотонів до включень. Для симетричної структури просторовий розподіл концентрації фотонів Δn описується наступним диференціальним рівнянням:

$$\frac{\partial \cdot \Delta n}{dt} = D_n \frac{\partial^2 \cdot \Delta n}{\partial x^2} - \frac{\Delta n}{\tau_n} + G \cdot \exp(-\alpha x), \quad (3.8)$$

де Δn - концентрація надлишкових електронів; D_n - коефіцієнт дифузії; τ_n - час життя носіїв; α - коефіцієнт поглинання.

Для вирішення рівняння (3.8) використовуються такі граничні умови:

$$D \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \Big|_{x=r} = +G \cdot \Delta n(r);$$

$$D \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \Big|_{x=l} = -G \Delta n(l). \quad (3.9)$$

Перша умова відповідає рекомбінації фотоносіїв на поверхні аморфного циліндричного включення зі швидкістю поверхневої рекомбінації G , яка залежить від стану поверхні, а друга умова випливає з умов симетрії задачі, які призводять до того, що на гранях структури досягається максимальне значення концентрації фотоносіїв.

Електричні і оптичні властивості залежать від щільності енергетичних станів, яка визначається параметрами решітки і типом атомів. В аморфних матеріалах кристалічна періодичність відсутня. Зонна структура $a\text{-Si}$ відрізняється від зонної структури монокристалічного кремнію. У середині забороненої зони $a\text{-Si}$ існує так звана зона рухливості носіїв заряду. У відсутності дальнього порядку щільність станів на границях зони збільшується, а не обривається, як це має місце для монокристала. Ці приграничні області називають областями Урбаха (Urbach tails) [78]. Крім станів на границях валентної зони і зони провідності в $a\text{-Si}$ існують додаткові стани, локалізовані всередині забороненої зони. Ці стани називають міжзонними розподіленими пастками носіїв заряду і вони бувають двох типів [79]. Перший тип пасток захоплює електрони і не впливає на рух дірок, а другий тип захоплює дірки і не впливає на електрони.

Загальне рішення рівняння (3.8) має вигляд:

$$\Delta n(x) = \frac{G \cdot \tau}{1 - \alpha^2 L^2} \cdot \left(M \cdot \exp\left(\frac{x}{L}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{x}{L}\right) + \exp(-\alpha \cdot x) \right), \quad (3.10)$$

де

$$B = \exp\left(-\frac{r}{L}\right).$$

$$\frac{\exp\left(\frac{l}{L}\right) \cdot \exp(-\alpha \cdot r) \cdot (G + D \cdot \alpha) \cdot \left(G + \frac{D}{L}\right) - \exp\left(\frac{r}{L}\right) \cdot \exp(-\alpha \cdot l) \cdot (G - D \cdot \alpha) \cdot \left(G - \frac{D}{L}\right)}{\exp\left(-\frac{l}{L}\right) \cdot \left(G + \frac{D}{L}\right)^2 - \exp\left(\frac{l}{L}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot r}{L}\right) \cdot \left(G - \frac{D}{L}\right)^2},$$

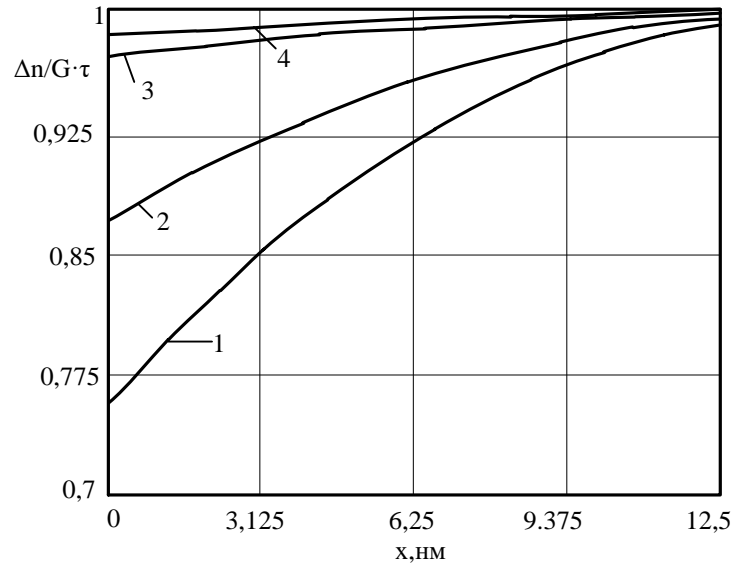
$$M = \frac{\exp\left(-\frac{r}{L}\right)}{\frac{D}{L} - G} \cdot \left(\exp(-\alpha \cdot r) \cdot (G + D \cdot \alpha) + \exp\left(-\frac{r}{L}\right) \cdot \left(G + \frac{D}{L}\right) \cdot B \right).$$

Спираючись на результати досліджень [80], [81] вихідні дані для розрахунків згідно обраної моделі – властивості аморфного кремнію, а саме, значення часу життя і дифузійної довжини неосновних носіїв, прийняті аналогічними.

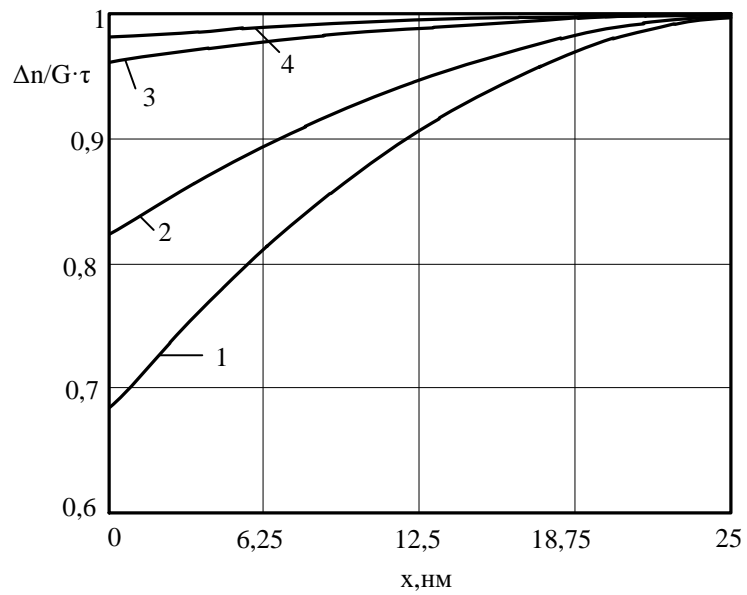
На рис.3.3 – рис.3.5 наведені результати моделювання впливу геометрії аморфних неоднорідностей в *c-Si* на кінетику фотопровідності. Результати моделювання наведені для чотирьох швидкостей поверхневої рекомбінації:

- перша крива для $G = 200$ м/с;
- друга крива для $G = 100$ м/с;
- третя крива для $G = 20$ м/с;
- четверта залежність $G = 10$ м/с.

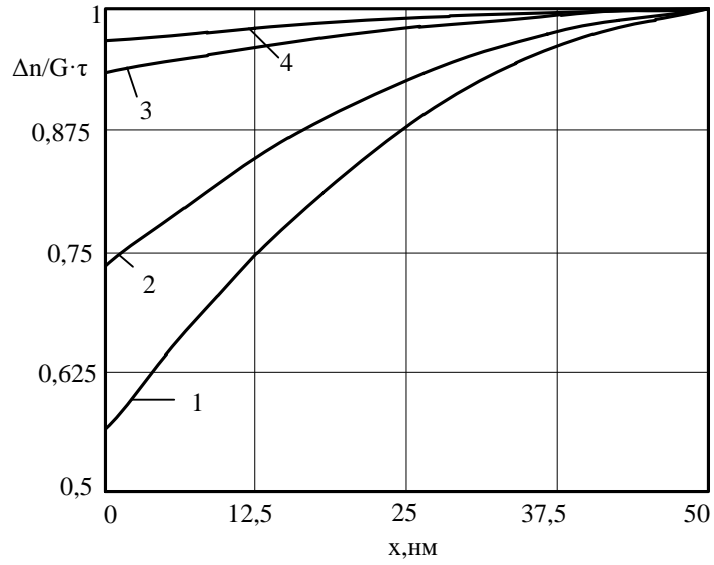
Моделювання проводилось з урахуванням вкраплень різного радіусу r та для різної відстані (l) між вкрапленнями.



а) відстань між краплями 25 нм

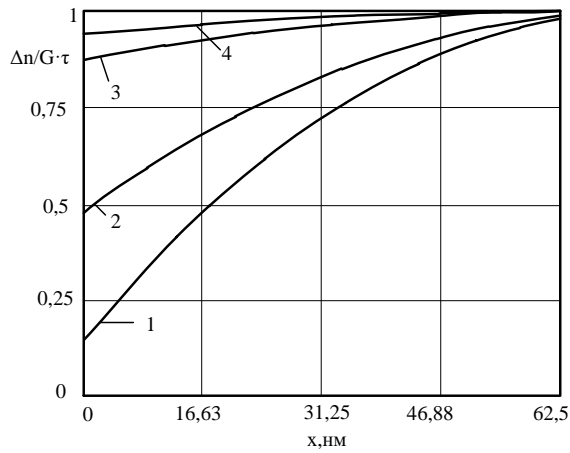


б) відстань між краплями 50 нм

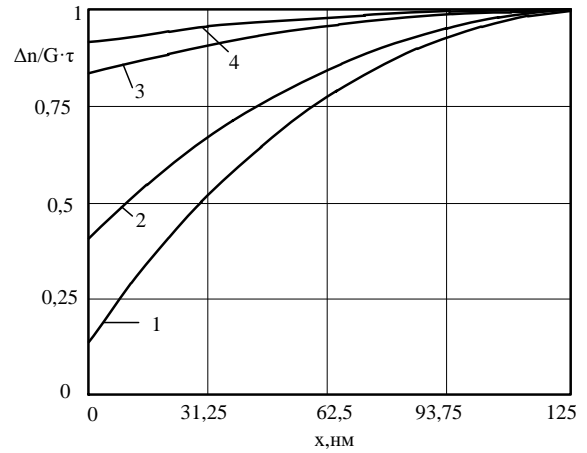


в) відстань між краплями 100 нм

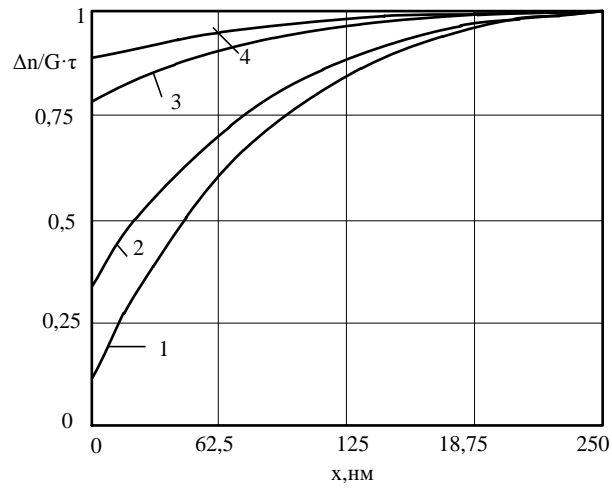
Рисунок 3.3 – Залежності розподілу фотонів в зразку при $r = 5$ нм і різних значень швидкості поверхневої рекомбінації та відстанями між включеннями.



а) відстань між краплями 125 нм

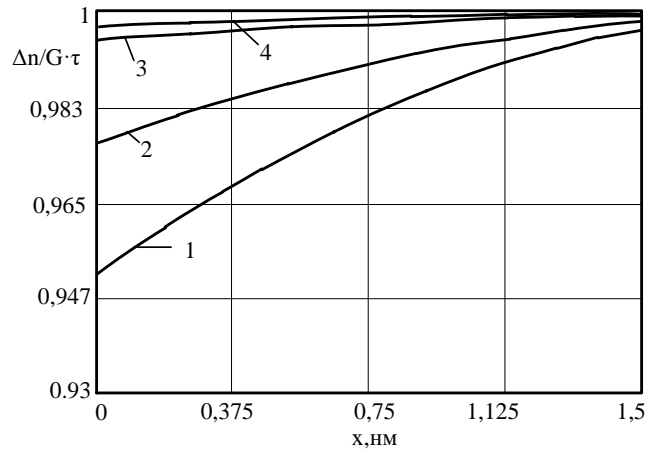


б) відстань між краплями 250 нм

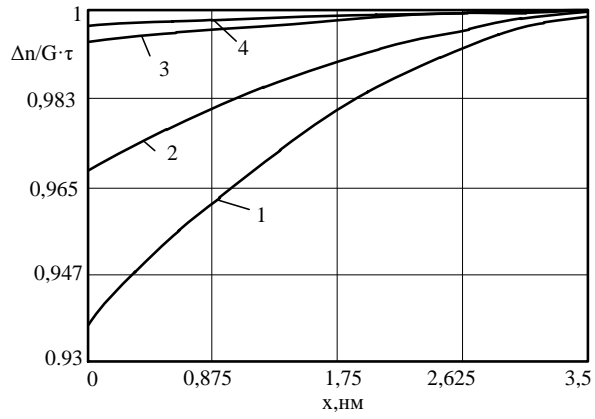


в) відстань між краплями 500 нм

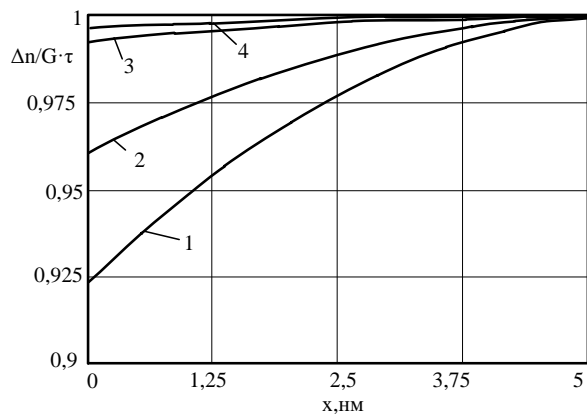
Рисунок 3.4 - Залежності розподілу фотонів в зразку при $r = 25$ нм і різних значень швидкості поверхневої рекомбінації та відстанями між включеннями.



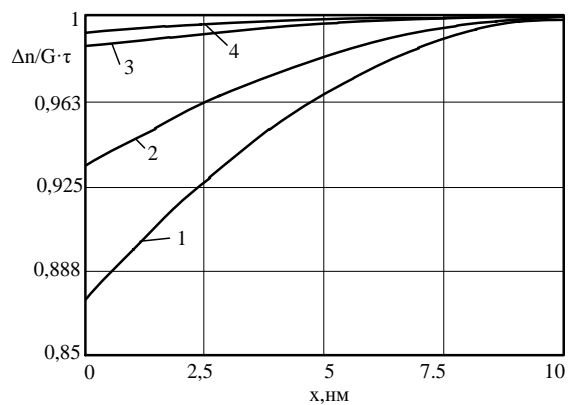
а) відстань між краплями 3 нм



б) відстань між вкрапленнями 7 нм

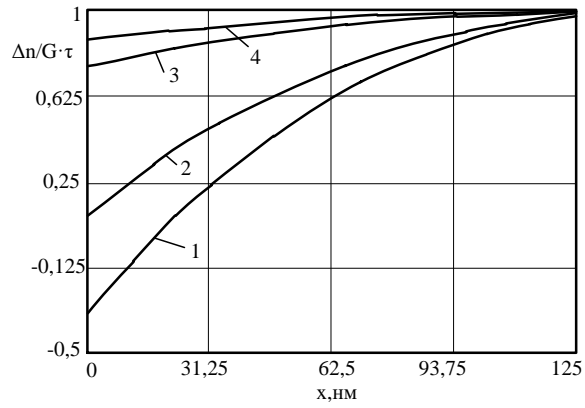


в) відстань між вкрапленнями 10 нм

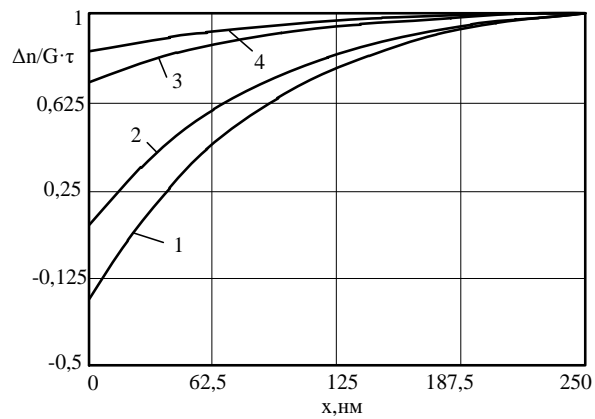


г) відстань між вкрапленнями 20 нм

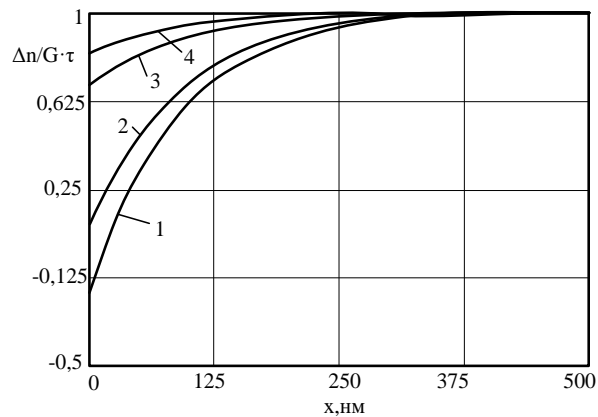
Рисунок 3.5 – Залежності розподілу фотонів в зразку при $r = 1$ нм і різних значень швидкості поверхневої рекомбінації та відстанями між включеннями.



а) відстань між краплями 250 нм

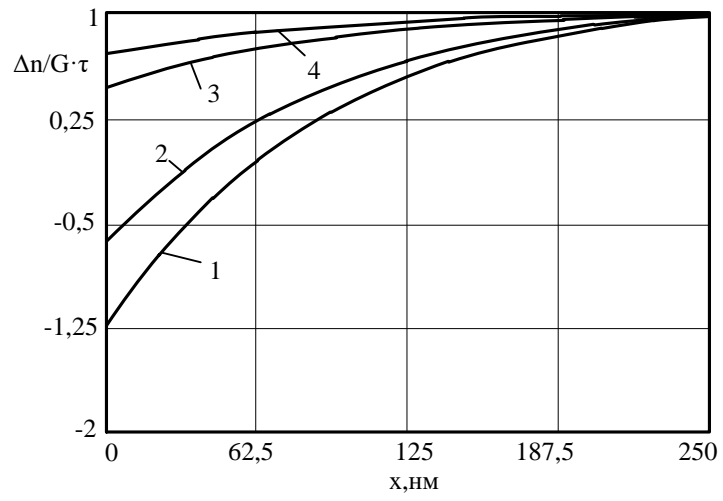


б) відстань між краплями 500 нм

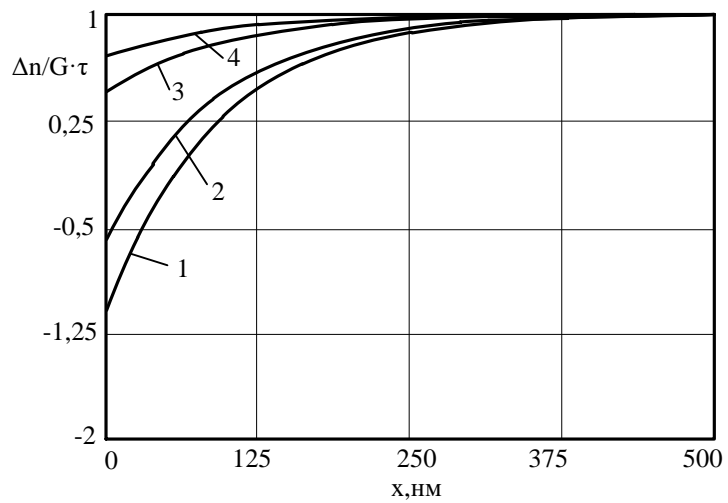


в) відстань між краплями 1000 нм

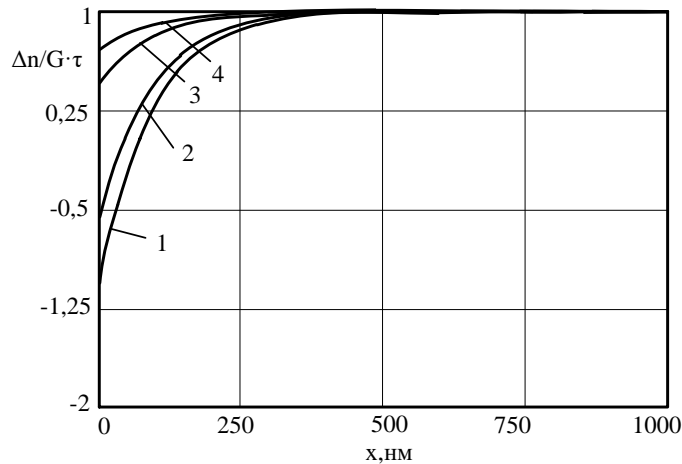
Рисунок 3.6 – Залежності розподілу фотонів в зразку при $r = 50 \text{ nm}$ і різних значень швидкості поверхневої рекомбінації та відстанями між включеннями.



а) відстань між краплями 500 нм



б) відстань між краплями 1000 нм



в) відстань між вкрапленнями 2000 нм

Рисунок 3.7 – Залежності розподілу фотоносіїв в зразку при $r = 100$ нм і різних значень швидкості поверхневої рекомбінації та відстанями між включеннями.

На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що фотопровідність кристалічного кремнію з включеннями аморфного кремнію циліндричної форми збільшується зі зменшенням відстаней між включеннями при незмінному радіусі включення та зменшується в разі збільшення радіусу включень при незмінній відстані між ними. Встановлено, що фотопровідність визначається швидкістю поверхневої рекомбінації фотоносіїв і може значно падати при її збільшенні. Останнє має місце в матеріалах з високою концентрацією аморфних включень, коли площа поверхні включень, яка припадає на одиницю об'єму, значна, тобто коли відношення відстані між включеннями до їх радіусу досягає максимальної величини.

На рис.3.5 і рис.3.7 має місце наявність, так званої, негативної фотопровідності [82],[83]. Негативна фотопровідність проявляється в тому, що при висвітленні зразка його провідність не збільшується, а зменшується

до значення меншого, ніж темнове. Наявність такого ефекту можна пояснити утворенням на поверхні досліджуваної напівпровідникової структури інверсного вигину зон через прилипання основних носіїв заряду на так званих «повільних» поверхневих рівнях.

3.3 Кінетика фотопровідності кристалічного кремнію з аморфними включеннями сферичної форми

Модель, що розглядається в цьому підрозділі, представлена напівпровідником n -типу, в якому рівномірно розташовані сферичні вкраплення аморфного кремнію радіусом r_0 і середньою відстанню між центрами вкраплень l . Приймаємо, що на напівпровідник потрапляє світлове випромінювання, яке утворює електронно-діркові пари, кількість яких не залежить від координати і швидкість генерації дорівнює G . Внаслідок рекомбінації фотоносіїв на поверхні вкраплень, в напівпровіднику встановлюється неоднорідний розподіл фотоносіїв і відбувається їх дифузія до вкраплень. Для визначення просторового розподілу концентрації носіїв Δp для випадку сферичної симетрії в області $r_0 \leq r \leq l$ необхідно розв'язати стаціонарне одновимірне рівняння безперервності:

$$\frac{d^2 \Delta p}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d \Delta p}{dr} - \frac{\Delta p}{L_p^2} = -\frac{\tau_p G}{L_p^2}. \quad (3.11)$$

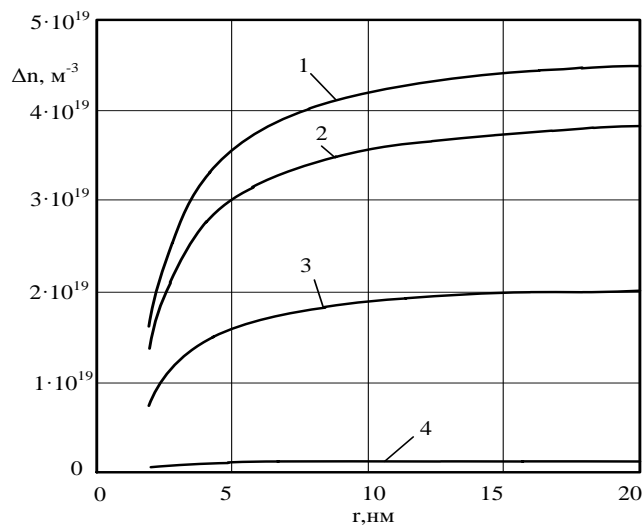
З граничними умовами на поверхнях включень:

$$\begin{aligned} \frac{d \Delta p(r_0)}{dr} &= \frac{\tau_p G}{L_p^2} \Delta p(r_0); \\ \frac{d \Delta p(l)}{dr} &= 0, \end{aligned} \quad (3.12)$$

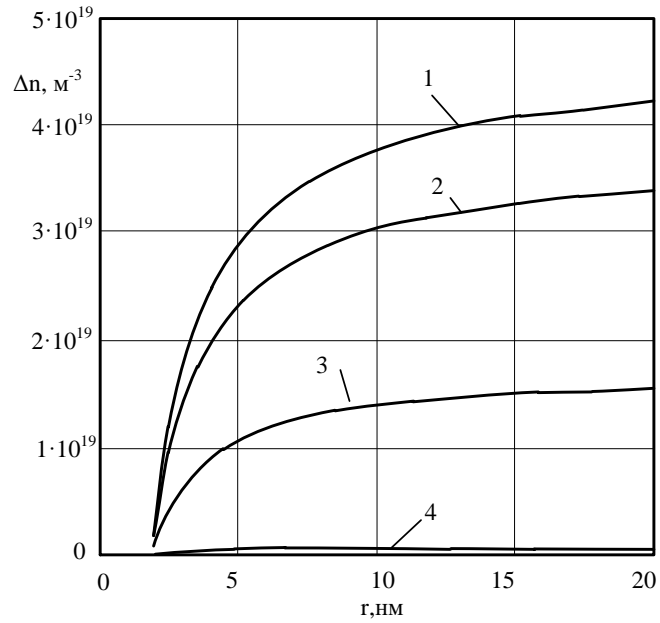
де Δp - концентрація надлишкових дірок; L_p - дифузійна довжина пробігу дірок (10^{-7} м); τ_p - час життя дірок (10^{-6} с); G - швидкість поверхневої рекомбінації, яка залежить від стану включень (3.5).

Перша гранична умова описує рекомбінацію носіїв на поверхні аморфних включень, а друга оснований на припущенні максимальної концентрації фотоносіїв по центру відстані між включеннями.

Шляхом розв'язання рівняння (3.11) з граничними умовами (3.12), визначаємо залежності фотопровідності кристалічного кремнію зі сферичними вкрапленнями аморфного кремнію від радіуса вкраплень і відстані між ними для різних значень швидкості поверхневої рекомбінації (рис 3.8) і різних довжин хвиль, світлового випромінювання, що поглинається (рис. 3.8, рис.3.9).



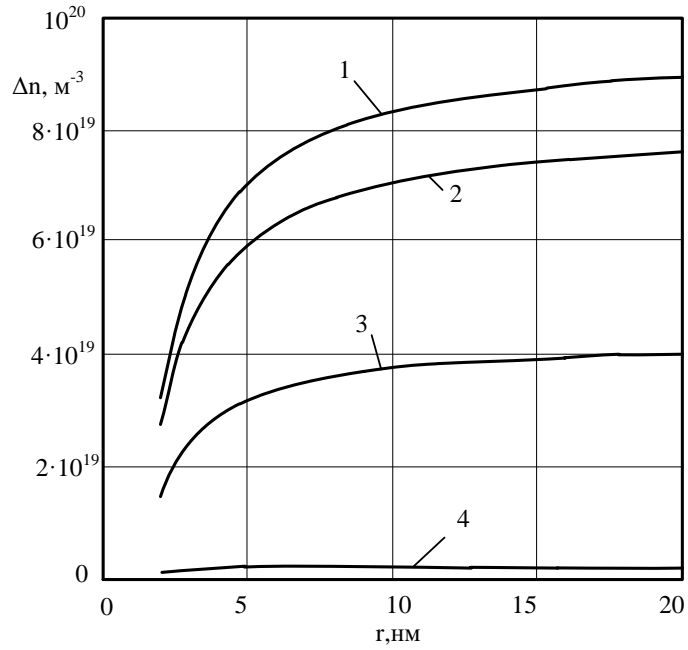
а)



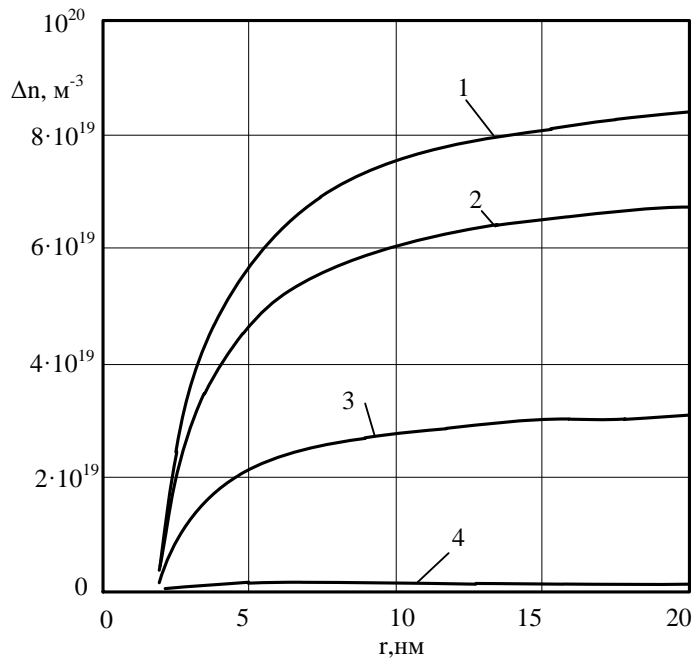
б)

Рисунок 3.8 - Залежності фотопровідності від радіуса сферичних аморфних вкраплень для різних значень швидкості поверхневої рекомбінації $G = 10\text{м/с}$ (а) і $G = 100\text{м/с}$ (б) при довжині хвилі випромінювання 1мкм .

Моделювання проводилось з урахуванням різних відстаней між вкрапленнями. На рис.3.8 – рис.3.9 приведено залежності для таких значень: 1 - $l = 7 \cdot 10^{-8}$ м; 2 - $l = 5 \cdot 10^{-8}$ м; 3 - $l = 3 \cdot 10^{-8}$ м; 4 - $l = 1 \cdot 10^{-8}$ м.



а)



б)

Рисунок 3.9 – Залежності фотопровідності від радіуса сферичних аморфних вкраплень для різних значень швидкості поверхневої рекомбінації $G = 10 \text{ м / с}$ (а) і $G = 100 \text{ м/с}$ (б) при довжині хвилі випромінювання $0,7 \text{ мкм}$.

Таким чином, визначено, що фотопровідність кристалічного кремнію зі сферичними вкрапленнями аморфного кремнію, як і у випадку циліндричних вкраплень, збільшується зі зростанням відстані між вкрапленнями при фіксованому радіусі. Збільшення радіусу вкраплення також призводить до зростання фотопровідності при фіксованій відстані між ними. Крім того, зі збільшенням швидкості поверхневої рекомбінації фотопровідність структури зменшується.

Висновки до розділу 3

1. Розраховано спектральні залежності коефіцієнта поглинання для різних ступенів розупорядкованості структури $a:Si:H$ і значення таусовської ширини забороненої зони 1,85 еВ. З аналізу залежностей можна сказати, що ступінь розупорядкованості значно впливає на коефіцієнт поглинання $a:Si:H$.

2. Проведено моделювання фотопровідності напівпровідникової структури, що представляє собою кристалічний кремній з рівномірно розташованими вкрапленнями аморфного кремнію для випадку однорідної генерації фотоносіїв. На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що фотопровідність кристалічного кремнію з включеннями аморфного кремнію циліндричної форми збільшується зі зменшенням відстаней між включеннями при незмінному радіусі включення та зменшується в разі збільшення радіусу включень при незмінній відстані між ними.

3. Встановлено, що фотопровідність визначається швидкістю поверхневої рекомбінації фотоносіїв і може значно падати при її збільшенні. Останнє має місце в матеріалах з високою концентрацією аморфних включень, коли велика площа поверхні включень, яка припадає на одиницю об'єму, тобто коли відношення відстані між включеннями до їх радіусу досягає якомога більшої величини.

4. Виявлено можливий прояв при певних геометричних розмірах, так званої, негативної фотопровідності. Негативна фотопровідність проявляється в тому, що при висвітленні зразка його провідність не збільшується, а зменшується до значення меншого, ніж темнове. Наявність даного ефекту пояснюється утворенням на поверхні досліджуваної напівпровідникової структури інверсного вигину зон через прилипання на так званих «повільних» поверхневих рівнях основних носіїв заряду.

5. Визначені залежності фотопровідності кристалічного кремнію зі сферичними вкрапленнями аморфного кремнію від радіуса вкраплень і відстані між ними для різних значень швидкості поверхневої рекомбінації і різних довжин хвиль. Встановлено, що фотопровідність кристалічного кремнію зі сферичними вкрапленнями аморфного кремнію збільшується зі зростанням відстані між вкрапленнями при фіксованому радіусі. Збільшення радіусу вкраплення також призводить до зростання фотопровідності при фіксованій відстані між ними. Зі збільшенням швидкості поверхневої рекомбінації фотопровідність структури зменшується.

Результати досліджень, відображених в третьому розділі доповідалися на конференціях [3, 4, 8, 9, 10, 12] та опубліковані в статтях [3, 5, 7].

РОЗДІЛ 4

ФОРМУВАННЯ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ КРЕМНІЄВИХ СТРУКТУР ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Для ефективної роботи сонячного елемента (СЕ) необхідно дотримання ряду умов:

- оптичний коефіцієнт поглинання активних шарів напівпровідника повинен бути достатньо великим, щоб забезпечити поглинання значної частини енергії сонячного випромінювання в межах товщини шарів;

- електрони і дірки, що генеруються при освітленні мають ефективно збиратися на контактних електродах;

- СЕ повинен мати значну енергетичну висоту бар'єру;

- повний опір, ввімкнений послідовно з активним елементом, має бути малим для зменшення втрат потужності [84], [85],.

Необхідність виконання цих вимог зумовила використання широкого спектру матеріалів, технологічних і конструкторських рішень. Технологічні процеси створення квантово-розмірних структур для генерації фотоносіїв і перетворення спектра короткохвильового випромінювання в випромінювання, яке конвертується в (*c-Si*) – СЕ в електричну енергію з максимальною ефективністю, будуть визначати в найближчому майбутньому шляхи вдосконалення сонячних батарей.

На рис. 4.1 наведено спектральний розподіл інтенсивності сонячного випромінювання для різних атмосферних умов [86], [87]. Верхня крива відповідає сонячному спектру за межами атмосфери, тобто при нульовій повітряній масі (стандарт AM0). Цей розподіл можна апроксимувати розподілом інтенсивності випромінювання абсолютно чорного тіла при температурі 5800 К. Інтегральна потужність випромінювання при цьому становить 1.353 кВт/м². Криві AM1 та AM2 ілюструють спектральний розподіл сонячного випромінювання на поверхні Землі, коли Сонце в зеніті

та при куті між Сонцем та зенітом 60° , відповідно. При цьому повна потужність випромінювання – відповідно порядку 924 та 691 Вт/м. Середня інтенсивність випромінювання на Землі приблизно співпадає з інтенсивністю випромінювання при $AM=1.5$ (Сонце – під кутом 45° до горизонту).

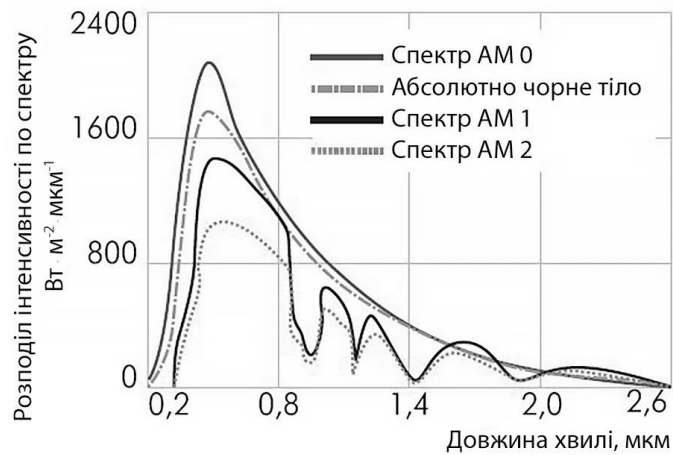


Рисунок 4.1 – Спектральний розподіл інтенсивності сонячного випромінювання.

При перетворенні сонячного випромінювання в інтервалі довжин хвиль (0,25-3,2) мкм в електричну енергію в (*c-Si*) фотоперетворювачі існують два основних обмеження: перше відноситься до області ІЧ-випромінювання ($\lambda \geq 1,1$ мкм), в якому конвертування відбувається тільки через термічні процеси, а друге пов'язане з великими енергетичними втратами фотонів в області інфрачервоної і короткохвильової частини видимого спектру з довжиною хвилі $\lambda < 0,5$ мкм. Коефіцієнт корисної дії (ККД) промислових (*c-Si*)-фотоперетворювачів становить (13-15)%, а на основі аморфного кремнію \sim (5-8) % і визначається частиною спектра сонячного випромінювання, яка використовується, і структурною електропровідністю. Для підвищення ефективності (*c-Si*)-СЕ необхідно в процесі перетворення сонячного випромінювання в електричну енергію охопити ширшу область сонячного

спектру з інтенсивними потоками фотонів. Низька фоточутливість в області короткохвильового випромінювання в (*c-Si*) – СЕ пов'язана з малою глибиною його повного поглинання ($\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$) матеріалом напівпровідника. Носії заряду з малою рухливістю рекомбінують ще до їх поділу в електричному полі *p-n*-переходу. Максимальна спектральна чутливість (*c-Si*) – СЕ знаходиться в області енергій фотонів (1,6-1,4) еВ, що відповідає випромінюванню з довжиною хвилі в діапазоні (0,77-0,88) мкм (рис.4.1) [88], [89].

Гетерокомпозиції з тонкими і надтонкими структурами можна розглядати як новий клас напівпровідникових матеріалів, фундаментальні властивості яких визначаються типом зазначених структур, їх товщиною і характером розподілу легуючих домішок. Сформовані на їх основі структури дадуть можливість керувати носіями зарядів в обсязі напівпровідника [90], [91].

У легованому (*c-Si*)-напівпровіднику з двовимірною гетероструктурою рух нерівноважних носіїв заряду обмежений, вони можуть вільно переміщатися тільки уздовж площини шару. У граничному випадку при сумірності двовимірних гетероструктур з довжиною хвилі де Бройля носіїв заряду формується квантова яма. Одномірні гетероструктури формують квантові нитки, в яких носії заряду переміщаються тільки уздовж них. Поєднання фундаментальних властивостей прямозонних (*a-Si*) і непрямозонних (*c-Si*) структур в єдиній (*c-Si*) – матриці є основною відмінністю від існуючих пристроїв, створених на основі лише (*c-Si*) або (*a-Si*)-матеріалів. У структурі (*c-Si*) носії заряду мають велику рухливість ($\mu_n \sim 1500$, $\mu_p \sim 500$) $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, але незначний (крім короткохвильової області сонячного спектра) коефіцієнт поглинання світла, що і змушує використовувати великі товщини СЕ (≥ 100 мкм). У структурі (*a-Si*) носії заряду мають низьку дрейфову рухливість ($\mu_n \sim 10^{-1}$, $\mu_p \sim 10^{-3}$) $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, але значний коефіцієнт поглинання світлового випромінювання, а також велику

концентрацією рекомбінаційних центрів. Ці фактори і визначають низьку ефективність ($a\text{-Si}$)–SE.

Подібна аморфно-кристалічна кремнієва структура розглядається в роботах ННЦ ХФТІ та ХНУРЭ [92], [93]. В роботах досліджуються процес накопичення радіаційних дефектів для створення аморфних фаз в об'ємі монокристалічного кремнію уламками поділу ядер ^{238}U при його опроміненні γ -квантами гальмівного випромінювання з максимальною енергією 12 MeV для формування об'єднань із $a\text{:Si:H(B)}/c\text{-Si(B)}$ структур в ($c\text{-Si}$)-напівпровіднику. При цьому область прямих квантових переходів в $c\text{-Si}$ може формуватися нанорозмірними аморфними структурами в прихованих треках уламків ядер ^{238}U при їх фотоподілі. Довжина хвилі перевипромінювання залежить від концентрації атомів водню, імплантованих в ці структури, а струмоznімання визначається їх радіаційної провідністю (РП).

В $a\text{:Si: B (H)}$ -структурах з великою концентрацією дефектів і чужорідних атомів, впроваджених в процесі їх аморфізації, енергія рекомбінації може виділятися у вигляді більш дрібних порцій, ніж при прямій рекомбінації. У тонкому шарі, де $\alpha(\lambda)\delta \ll 1$ (δ –товщина аморфного шару), випромінювання поглинається рівномірно. Аморфна фаза з $E_g=1,6$ eV є «оптичним вікном» для випромінювання з довжиною хвилі $\lambda \leq 0,77$ мкм (табл. 4.1). Перетворення інфрачервоної і короткохвильової області випромінювання з $\lambda \sim 0,5$ мкм в випромінювання з енергією $\sim 1,6$ eV може істотно підвищити ефективність кремнієвих SE.

Радіаційна провідність (РП) [92], [93] $a\text{:Si: B (H)}$ -структури формується на початку прихованого треку уламків ядер ^{238}U за рахунок непружних електрон-електронних зіткнень з атомами кристала. В кінці прихованого треку РП формується в сильно розупорядкованих $c\text{-Si: B}$ -структурах за рахунок пружних електрон-фононних зіткнень. Глибина прихованого треку з аморфною фазою і з РП визначається рівнем попередньої фрагментації ($c\text{-Si}$)-структур високоенергетичними електронами

Розупорядкування структур (приховані треки) за глибиною пробігу уламків ядер урану в (*c-Si*)-напівпровіднику багато в чому визначає кінетику радіаційної провідності, обумовлену концентрацією поверхневих станів. Структури з підвищеною питомою електричною провідністю необхідні для збору носіїв заряду з об'єму (*c-Si*) –напівпровідника.

Таблиця 4.1 - Глибина поглинання випромінювання в *c-Si/a-Si*-структурах і втрати енергії при фотоефекті в різних ділянках сонячного спектра

$E(h\nu)$, eV	λ , μm	$X_{(c-Si)}=1/\alpha_{(c-Si)}(\lambda)$ μm , $E_{g(c-Si)}=1,12\text{ eV}$	$X_{(a-Si)}=1/\alpha_{(a-Si)}(\lambda)$ nm, $E_{g(a-Si)}=1,6\text{ eV}$,	Діапазон спектра випромінюванн я, μm	Втрати енергії випромінюва ння в (<i>c-Si</i>)- структурах, %
0,38	3,2	Оптичне вікно	Оптичне вікно	3,2÷1,1	*100 до
1,12	1,1	100	Оптичне вікно	*1,1-границя фотоефекта для $E_{g(c-Si)}=1,12\text{ eV}$	границі фотоефекта
1,4	0,88	14	Оптичне вікно	0,88÷1,1	20
1,6	0,77	10	Оптичне вікно	0,77÷1,1	30
2,46	0,5	1	68 nm	0,5÷1,1	54,5
4,92	0,25	0,1	9 nm	0,25÷1,1	82,2

* Фундаментальне обмеження фотоефекту $E(h\nu)\leq E_g$ в області інфрачервоного випромінювання.

В роботах [92], [93] досліджено фрагмент монокристалічної кремнієвої пластини підданої опромінюванню уламками поділу ядер урану. Мікрофотографії поверхні зразків до и після опромінювання уламками поділу урану и хімічного травлення представлені на рис.4.2. Зображення поверхні початкової, неопроміненої кремнієвої пластини в скануючому електронному мікроскопі представлене на рис. 4.2а, на рис. 4.2б – його збільшений фрагмент, який позначено пунктирною лінією на рис. 4.2а. На рис. 4.4 с,d представлена фотографія опроміненого зразка після хімічного

травлення та її збільшений фрагмент. На поверхні пластини кремнію спостерігаються нерозвинуті пори (кратери) з невеликою кількістю пор, що йдуть вглиб пластини кремнію. Такий же результат спостерігається на пластинах кремнію, підданих опромінюванню і глибокому анодному травленню.

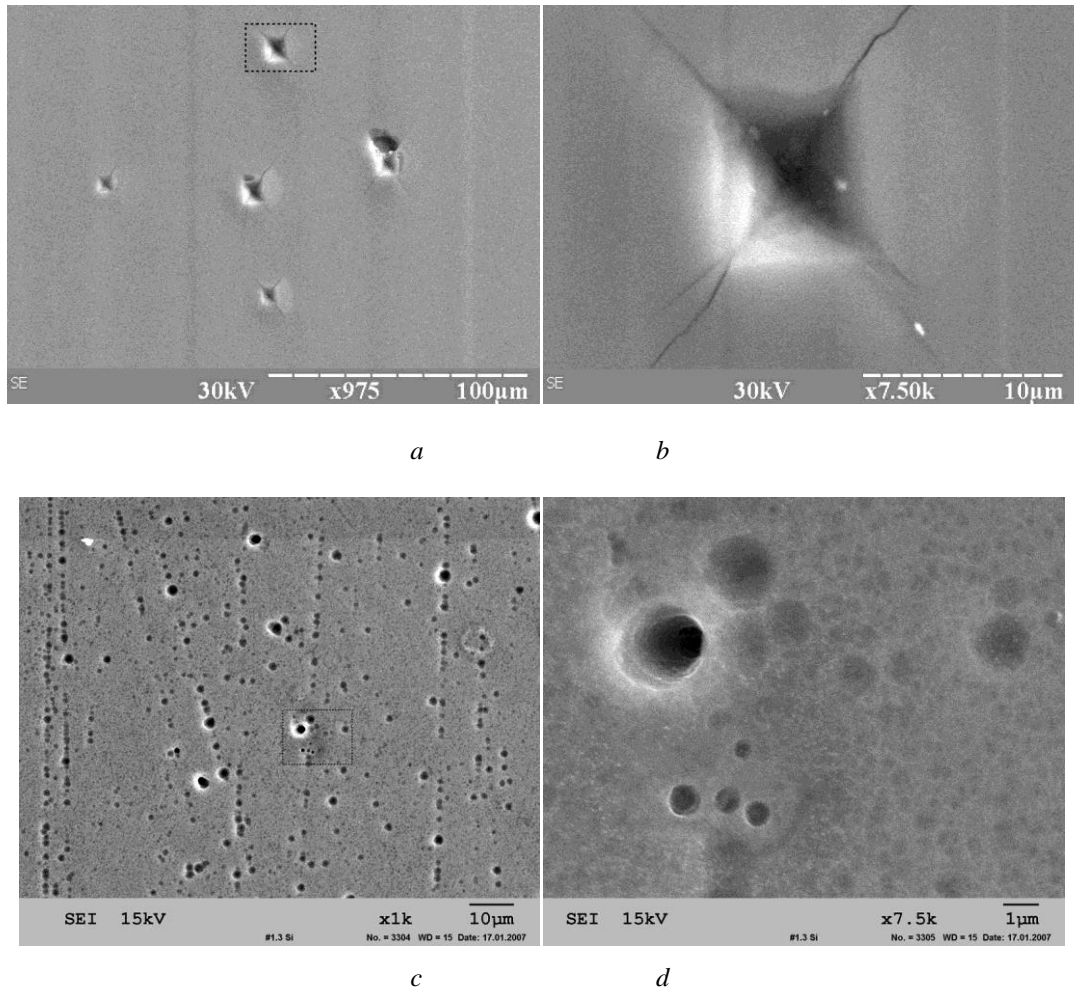
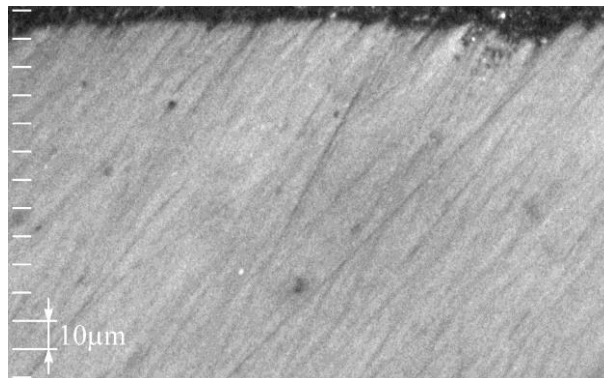


Рисунок 4.2 - Мікрофотографії поверхні зразків до опромінювання (a, b) і після опромінювання уламками ядер урану і травлення (c, d). На b і d зображені збільшені фрагменти фотографій a і c (позначені пунктирною лінією).

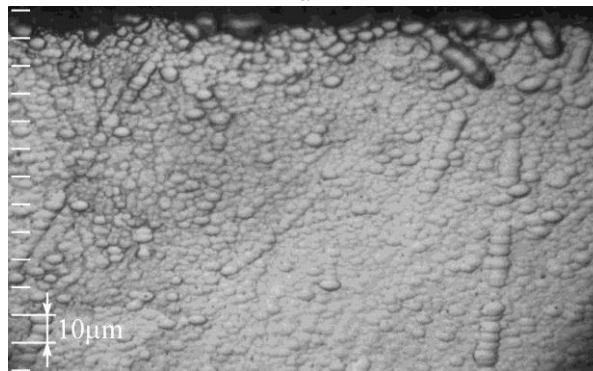
На рис. 4.3а показана структура шліфа поперечного перерізу фрагмента кремнієвої пластини після механічної поліровки, опромінювання було проведено з верхньої поверхні зразка. Зображення, одержане за допомогою металографічного мікроскопа, показує, що мікроструктура

монокристалічного кремнію не виявляється. На рис. 4.3b представлена мікроструктура кремнію підданого хімічному травленню в розчині азотної і плавикової кислоти в об'ємних співвідношеннях $HNO_3 : HF = 2 : 1$. Видно, що на поперечному перерізі зразків кремнію утворилися так звані ямки травлення, пов'язані з розтравленням порушень кристалічної структури, що є на поверхні монокристалічного кремнію (виходів дислокацій, включень домішок і т.п.)

Після електрохімічного травлення того ж зразка в електроліті, що містить $HF:H_2O:C_2H_5OH = 1 : 1 : 2$ при щільності струму травлення $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (рис. 4.11c) спостерігається збільшення щільності ямок травлення поблизу поверхні зразка (верхня частина фотографії). У обох випадках (рис. 4.3b і рис. 4.3c) ямки травлення розташовані нерівномірно по поперечному перетину зразка. Ділянка, прилегла до поверхні, що була опромінена уламками урану, має істотно більшу густину і розмір ямок травлення. Товщина цього шару складає від 5 до 30 мкм.



a



b

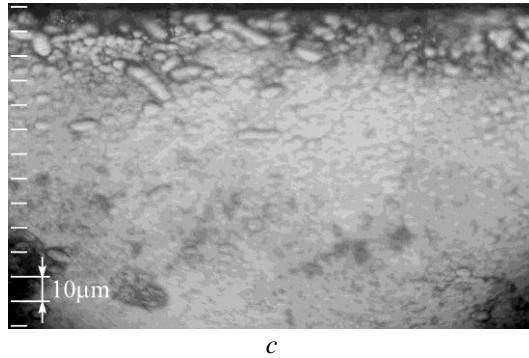


Рисунок 4.3 – Мікрофотографії поперечного перерізу зразка після опромінення уламками урану: а) структура шліфа після механічної поліровки; б) мікроструктура кремнію після хімічного травлення в розчині азотної і плавикової кислоти в об’ємних співвідношеннях $HNO_3 : HF = 2 : 1$; с) мікроструктура того ж зразка кремнію після електрохімічного травлення в електроліті, що містить $HF:H_2O:C_2H_5OH = 1 : 1 : 2$ при щільності струму травлення $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

За результатами рентгенофазового аналізу, в складі зразків монокристалічного кремнію встановлена наявність деякої кількості аморфної фази, що утворилася в результаті їх опромінювання уламками розподілу ядер ^{238}U .

На рис.4.4а приведена характерна рентгенограма порошку початкового зразка монокристалічного кремнію. На рис. 4.4б – рентгенограма монокристалічного кремнію. На рис.4.4с приведена рентгенограма монокристалічного кремнію, опроміненого уламками поділу ядер ^{238}U . У діапазоні малих кутів, від 10 до 30° , спостерігається “гало” пов’язане, певно, з наявністю аморфної фази в кристалічному кремнії. Після відпалу (рис.4.4d) величина “гало” зменшується, що пов’язано з частковою рекристалізацією аморфної фази.

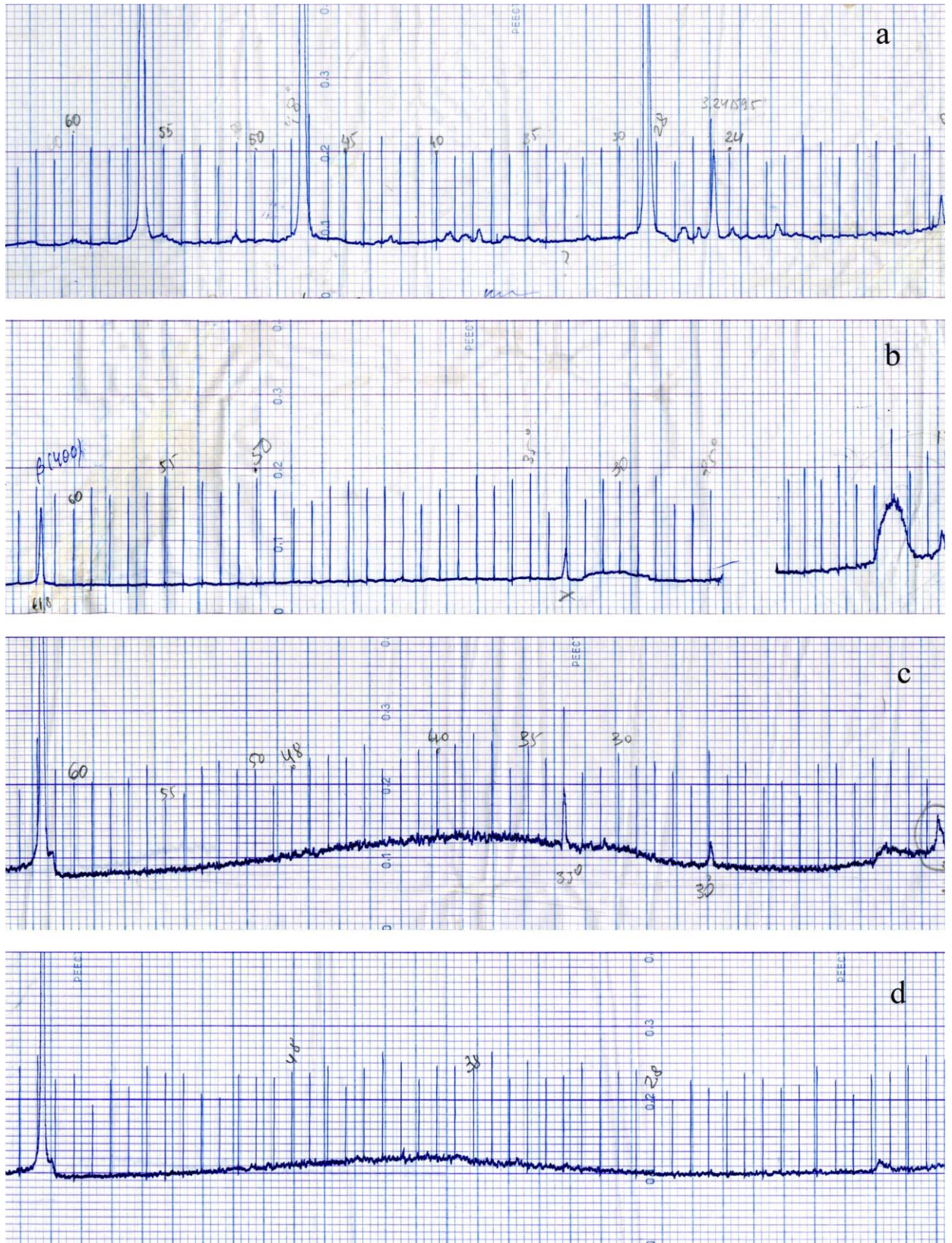


Рисунок 4.4 – а) Рентгенограма порошку початкового зразка монокристалічного кремнію р-типу. б) Рентгенограма початкового зразка монокристалічного кремнію р-типу, товщиною 380 мкм. с) Рентгенограма опроміненого уламками поділу ^{238}U зразка монокристалічного кремнію р-

типу, товщиною 380 мкм (поглинена доза γ –опромінювання – 25 МГр). d)

Рентгенограма опроміненого уламками поділу ядер ^{238}U зразка монокристалічного кремнію р-типу, товщиною 380 мкм (поглинена доза γ -опромінювання – 25 МГ р) після відпалу при 450°C.

Фотопровідність і час життя зразків опромінених гамма-квантами досліджувалися НВЧ фотомодуляційними методами, котрі мають наступні переваги:

- не потребують механічного контакту з об'єктом дослідження. Тому можливе проведення досліджень об'єктів, що знаходяться на деякій відстані від датчика;

- велика проникаюча здатність НВЧ хвиль в матеріали, за винятком металів. При цьому вимір характеристик проводиться для всього об'єму матеріалу, а не тільки поверхні;

- матеріали датчиків не взаємодіють з досліджуваним зразком, що знаходяться в безпосередньому контакті з його поверхнею;

- відсутність жорстких вимог до геометрії досліджуваного матеріалу;

- частота резонаторного датчика залежить тільки від геометричних розмірів останнього;

- мікрохвильові датчики стійкі до впливу навколишнього середовища. Для порівняння, на ІЧ датчики впливають пари води та пил, на напівпровідникові датчики негативно діють високі температури;

- на низьких частотах (ємнісні і резистивні датчики) провідність на постійному струмі часто спотворює сигнал, що характеризує електричні властивості матеріалу. Провідність на постійному струмі суттєво залежить від температури і кількості електронів провідності. На НВЧ вплив провідності на постійному струмі зникає;

- мікрохвильові виміри досить швидкі на відміну від використання датчиків іонізуючих випромінювань, де через принципово статистичний

характер вимірювань точність залежить від часу вимірювання, поглинання і активності джерела;

- НВЧ електромагнітні хвилі не руйнують досліджуваний матеріал.

Однак, поряд з перевагами, НВЧ датчики мають деякі недоліки:

- чим вище частота, тим дорожчими стають електронні компоненти вимірювальної системи;

- деякі НВЧ датчики необхідно калібрувати індивідуально для різних матеріалів;

- конструкції датчиків часто пристосовують до певного типу вимірювань, що призводить до низької універсальності;

- датчики чутливі до зміни всіх характеристик досліджуваного матеріалу;

- через відносно великі довжини хвиль, максимальна просторова роздільна здатність НВЧ датчиків обмежена.

Для вимірювання фотопровідності і часу життя носіїв заряду в зразках застосовувався НВЧ резонаторний вимірювальний перетворювач, яким є циліндричний резонатор з H_{012} – видом коливань [94], [95]. При цьому інформативною виявляється залежність його основних сигналів вимірювальної інформації (добротності і резонансної частоти) від рівня включення зразка в поле резонатора, а також від електрофізичних параметрів матеріалу. Досліджуваний зразок, як схематично показано на рис.4.5, розміщується всередині такого резонатора, що складається з двох співвісних частин, перпендикулярно його осі, повністю перекриваючи поперечний переріз резонатора. Застосування двох поршнів дозволяє змінювати розташування зразка в полі вимірювального перетворювача з метою знаходження оптимального рівня його включення і отримання максимального сигналу фотопровідності на виході резонатора. При зовнішньому розташуванні зразка, коли він замінює собою одну зі стінок резонатора, забезпечити помітне включення його в поле резонатора не вдається.

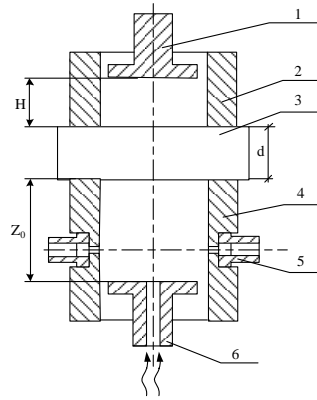


Рисунок 4.5 – Конструкція вимірювального перетворювача з двома налагоджувальними поршнями і внутрішнім розташуванням зразка. 1, 6 – налагоджувальні поршні; 2, 4 – частини складеного резонатора; 3 - зразок; 5 – підводжуючі хвилеводи.

На рис. 4.6 представлена функціональна схема НВЧ установки для вимірювання фотопровідності та часу життя носіїв заряду.

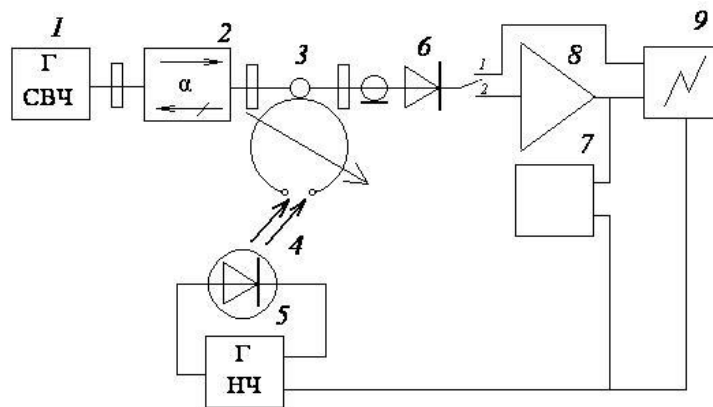


Рисунок 4.6 – Функціональна схема установки для виміру часу життя носіїв заряду: 1- НВЧ-генератор, 2 – феритовий вентиль, 3 – НВЧ-резонатор, 4 – світлодіод, 5 – генератор сигналів спеціальної форми, 6 – НВЧ-діод, 7 – синхронний детектор, 8 – селективний підсилювач, 9 – осцилограф.

На рис. 4.7 наведені результати вимірювання фотопровідності на різних сторонах зразка Si (1 та 2 на рисунку) після радіаційної обробки та відпалу

для різних довжин хвиль опромінення (а – 1мкм, б – 0,57мкм). Зміна фотопровідності в результаті відпалу зразка на рис. 4.7-4.8 обумовлено зміною структури дефектів, утворених в результаті радіаційної обробки зразка та відновленні обірваних зав'язків в структурі аморфних вкраплень.

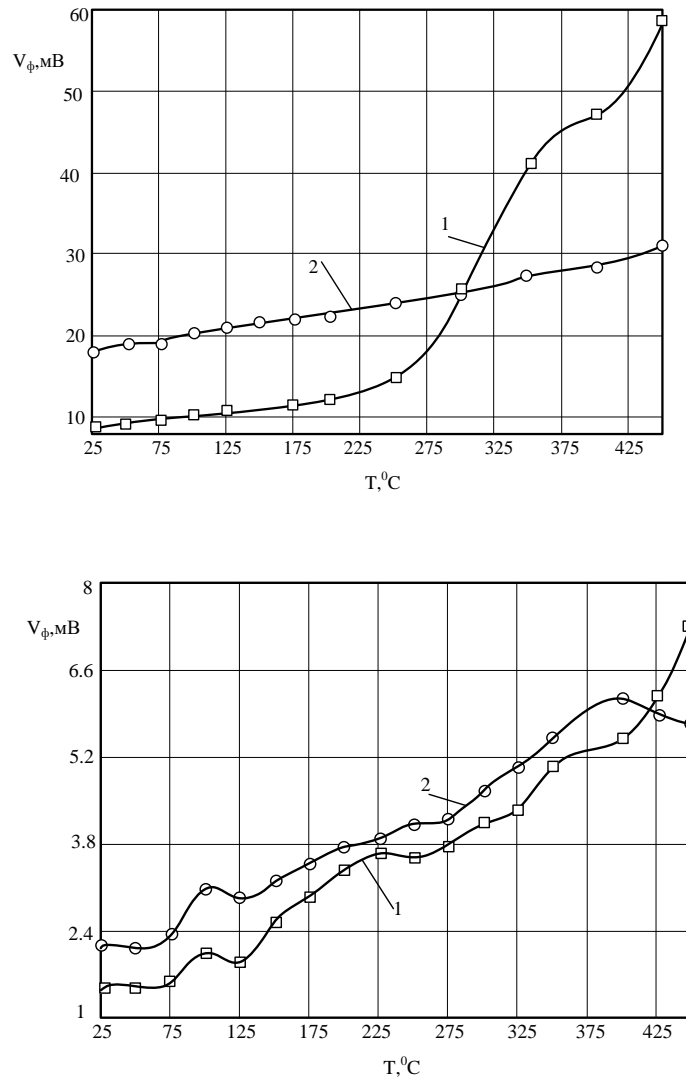


Рисунок 4.7 – Фотопровідність зразка *Si* після радіаційної обробки та підпалу.

Для визначення вкладу в фотопровідність структури аморфних включень виконана нормівка кожної функціональної залежності на величину фотопровідності *c-Si* зразка до його радіаційної обробки. Значення фотопровідності зразка до радіаційної обробки наведено в таблиці 4.2. На

рис. 4.8 наведені залежності нормованої фотопровідності для різних довжин хвиль опромінення. (а – $\lambda=1\text{мкм}$, б – $\lambda=0,57\text{мкм}$).

Таблиця 4.2 – Фотопровідність зразка до радіаційної обробки

Сторона 1		Сторона 2	
$V_{0,\text{мВ}} (\lambda=1\text{мкм})$	10,5	$V_{0,\text{мВ}} (\lambda=1\text{мкм})$	1,93
$V_{0,\text{мВ}} (\lambda=0,57\text{мкм})$	20,43	$V_{0,\text{мВ}} (\lambda=0,57\text{мкм})$	3,05

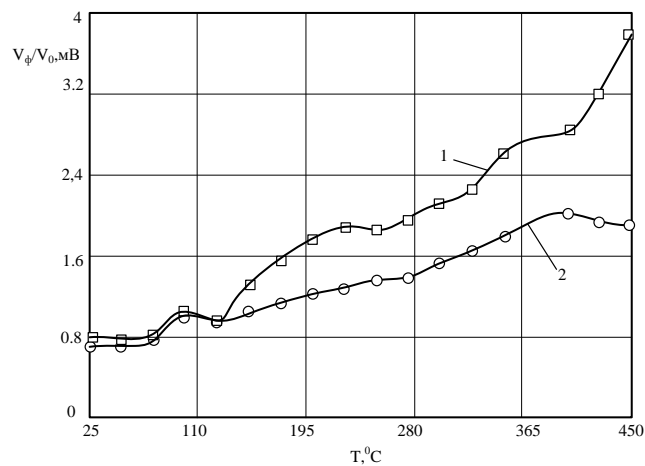
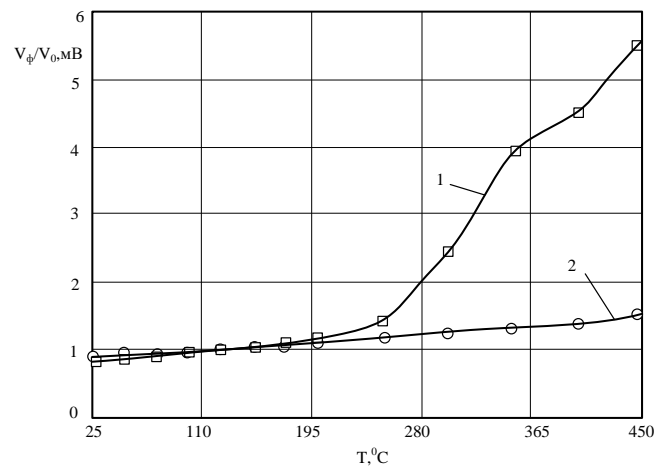


Рисунок 4.8 – Залежності нормованої фотопровідності *c-Si* зразка після радіаційної обробки в залежності від температура відпалу.

Для теоретичного опису наведених залежностей побудовані залежності надлишкових носіїв заряду, які збільшують провідність напівпровідникової

пластини, тобто створюють фотопровідність, величина якої, віднесена до одиниці поверхні пластини товщиною d [96]:

$$\sigma_{ph} = e \cdot \mu_n \cdot \Delta N, \quad (4.1)$$

де

$$\Delta N = \int_0^d \Delta n(x) \cdot dx.$$

Загальна кількість носіїв в шарі товщиною d визначається інтегруванням (3.10) та після перетворень отримуємо наступний вираз:

$$\Delta N = \frac{G \cdot \tau}{\alpha} \cdot \frac{1 - \exp(-\alpha d)}{1 + \frac{G \cdot \tau}{L} \cdot \operatorname{cth}\left(\frac{d}{2 \cdot L}\right)} \cdot \left[1 + \frac{G \cdot L}{D} \cdot \frac{\left[\operatorname{cth}\left(\frac{d}{2 \cdot L}\right) - \alpha \cdot L \cdot \operatorname{cth}\left(\frac{\alpha \cdot d}{2}\right) \right]}{1 - \alpha^2 \cdot L^2} \right]. \quad (4.2)$$

За рис. 4.2 було визначено, що на 10 мкм^2 зразка кристалічного кремнію припадає від кількох одиниць до кількох десятків аморфних включень різного розміру та форми. Рис. 4.3 свідчить про те, що це можуть бути включення як сферичної, так і циліндричної форми. Якщо припустити, що в структурі домінують циліндричні включення і вирішуючи зворотну задачу було визначено, що ступінь розупорядкованості зразка γ змінюється в діапазоні від 0,04 до 0,065. Тобто в об'ємі кристалічної структури за розрахунками присутньо приблизно 5% аморфних включень.

Результати розрахунків відносно зміни фотопровідності з урахуванням (3.1) приведені на рис. 4.9 (крива 1 – $\lambda=0,57 \text{ мкм}$, крива 2 – $\lambda= 1 \text{ мкм}$). При розрахунках допускалось, що зміна фотопровідності обумовлена зміною ступеня розупорядкованості аморфних включень.

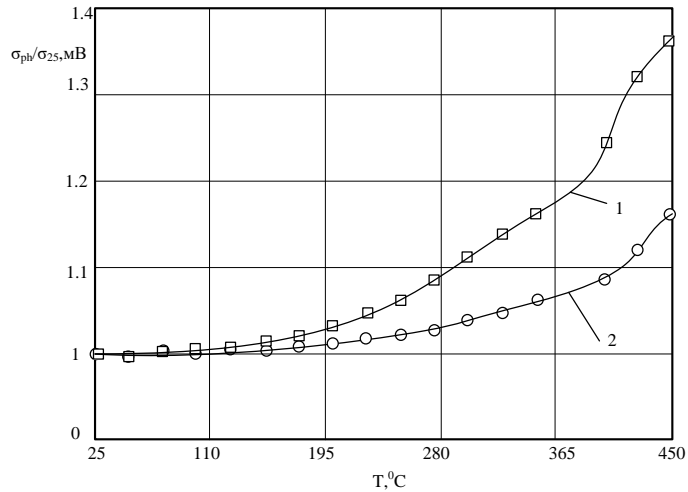


Рисунок 4.9 – Результати розрахунку відносної зміни фотопровідності.

Висновки до розділу 4

1. Розглянуто процеси, що обмежують ефективність перетворення сонячного випромінювання в електричну енергію в (*c-Si*) – фотоелементах на рівні ККД (13-15)%. Для підвищення ефективності кремнієвих СЕ необхідно, структурувати вихідний (*c-Si*) - матеріал, створивши в ньому одну або кілька наступних модифікацій:

- квантово-розмірні структури для управління потоками електронів при їх фотогенерації, створювані при виконанні умови $\lambda_{\text{Deb}} > \Delta_{(c-Si)}$.

- нанорозмірні структури з підвищеною радіаційною провідністю для виведення носіїв заряду з малою рухливістю (дірок) з обсягу (*c-Si:B*) - напівпровідника;

- нанорозмірні структури для перетворення УФ і області спектра з $\lambda \sim 0,5$ мкм в більш довгохвильову частину ($\lambda \sim 0,77$ мкм), випромінювання якої найбільш ефективно конвертується в електричну енергію. Лінії фотолюмінесценції визначаються нанорозмірними *a:Si:B* (Н) –структурою в прихованих треках уламків розподілу ядер урану в *c-Si:B*-напівпровіднику і концентрацією імплантованого атомарного водню.

2. Експериментально отримані в роботах [92], [93] результати радіаційно оброблених зразків свідчать про наявність в зразку аморфних

включень різноманітної геометрії та розмірів. Здійснено інтерпретацію отриманих результатів щодо фотопровідності у відносних одиницях.

3. Зміна фотопровідності в результаті відпалу зразка обумовлена зміною структури дефектів, утворених в результаті радіаційної обробки зразка та відновленню обірваних зв'язків в структурі аморфних включень та інтерпретовано як зміну ступеня розупорядкованості і зразка. Побудовані графіки відносної зміни фотопровідності з урахуванням зміни ступеня розупорядкованості зразка при його термічній обробці.

4. Отримані чисельно-розраховані результати за характером зміни кривих співпадають з експериментально отриманими результатами. Це свідчить про можливість застосування для оптимізації структур та моделей фотоперетворювачів на основі сплавів неупорядкованого і кристалічного кремнію. Вихідними даними для такої моделі мають бути експериментально отримані параметри шарів. Крім того, модель повинна дозволяти вирішувати зворотні задачі з метою екстракції електрофізичних параметрів елементів структури фотоперетворювача з його експериментальних характеристик.

Результати досліджень, відображених в четвертому розділі доповідалися на конференції [13].

ВИСНОВКИ

Дисертаційну роботу присвячено отриманню властивостей гетероморфних напівпровідникових матеріалів на основі кристалічного та аморфного кремнію різного виду та ступеня аморфізації, суттєвих з точки зору застосування їх у фотоелектричних перетворювачах для сонячної енергетики.

Основні наукові результати роботи полягають у наступному:

1. Створено модель енергетичного розподілу щільності електронних станів енергетичної діаграми гетероструктури аморфний/кристалічний напівпровідник, яка враховує конструктивно-технологічні особливості фотоелектричних перетворювачів та технології отримання неупорядкованих напівпровідників і мікрокристалічного кремнію. Дана модель припускає, що перехід функції щільності станів між зоною та областю «хвоста» безперервний.

Області утворення «хвостів» характеризуються шириною їх як у зоні провідності, так і у валентній зоні. При вивченні впливу розупорядкованості враховано чутливість функції щільності станів зони провідності та валентної зони до змін ширини вказаних «хвостів». Встановлено, що «хвіст» спектральної залежності нормованої узагальненої функції розподілу щільності станів потрапляє в область забороненої зони і ширина його росте з ростом ступеня розупорядкованості. Таку модель може бути використано для визначення розподілу щільності електронних станів при аналізі спектра оптичного поглинання $a:Si:H$.

2. Отримано спектральні залежності коефіцієнта поглинання для різних ступенів розупорядкованості структури $a:Si:H$ і значення таусовської ширини забороненої зони 1,85 еВ. Як впливає з аналізу залежностей, ступінь розупорядкованості суттєво впливає на коефіцієнт поглинання $a:Si:H$.

3. Виявлено за допомогою моделювання, що фотопровідність кристалічного кремнію з рівномірно розташованими включеннями аморфного кремнію циліндричної форми збільшується зі зменшенням відстаней між включеннями при незмінному радіусі включень та зменшується в разі збільшення радіусу включень при незмінній відстані між ними. Встановлено, що фотопровідність такої структури визначається швидкістю поверхневої рекомбінації фотоносіїв і може значно знижуватися при її збільшенні. Це явище має місце в матеріалах з високою концентрацією аморфних включень, коли площа поверхні включень, яка припадає на одиницю об'єму зразка, відносно велика. При певних геометричних розмірах спостерігався прояв так званої негативної фотопровідності.

4. Визначено залежності фотопровідності кристалічного кремнію зі сферичними вкрапленнями аморфного кремнію від радіуса вкраплень і відстані між ними для різних значень швидкості поверхневої рекомбінації і різних довжин хвиль. Встановлено, що фотопровідність кристалічного кремнію зі сферичними вкрапленнями аморфного кремнію збільшується зі зростанням відстані між вкрапленнями при фіксованому радіусі. Збільшення радіусу вкраплення призводить до збільшення фотопровідності при фіксованій відстані між ними. Зі збільшенням швидкості поверхневої рекомбінації фотопровідність структури зменшується.

5. Встановлено вплив вкраплень аморфного кремнію різної геометричної форми на фотопровідність монокристалічної кремнієвої структури та зроблено порівняння отриманих результатів з експериментальними. З'ясовано, що варіації фотопровідності в результаті відпалу зразка обумовлені зміною структури дефектів, утворених в результаті радіаційної обробки зразка та відновленням зруйнованих зв'язків в структурі аморфних включень, що можна інтерпретувати як модифікацію ступеня розупорядкованості зразка. Побудовано графіки відносної зміни фотопровідності з урахуванням ступеня розупорядкованості зразка після його термічної обробки.

6. Отримані в дисертації результати якісно та кількісно співпадають з відомими експериментальними даними. Це свідчить про можливість їх застосування для удосконалення структур фотоперетворювачів на основі сплавів неупорядкованого і кристалічного кремнію. Вихідними даними для таких моделей є експериментально визначені параметри шарів. Крім того, запропоновані в роботі моделі забезпечують розв'язання зворотних задач з метою екстракції електрофізичних параметрів елементів структури фотоперетворювача з його експериментально отриманих характеристик.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. да Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: Учебн.пособие / А. да Роза пер. С англ. Под ред. С.П. Малышенко, О.С. Попеля. – Долгопрудный: Изд.дом «Интеллект». – Москва: МЭИ, 2010. – С.- 704.
2. Перспективы энергетических технологий 2008. Сценарии и стратегии до 2050г. / Международное энергетическое агенство. OECD/IEA, 2008.
3. Клименко В.В. Мировая энергетика и климат планеты в XXI веке / В.В. Клименко, А.Г. Терешин // История и современность. – 2009. - №2. – С. 87-94.
4. Клименко В.В. Мировая энергетика и климат планеты в XXI веке в контексте исторических тенденций / В.В. Клименко, А.Г. Терешин, О.В. Микушина // Рос. Хим. Жур. Им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. LII. - № 6.- С.11-17.
5. Photovoltaics Report // URL: <http://ise.fraunhofer> (дата звернення 17.03.2019).
6. Street R. A. Hydrogenated Amorphous Silicon / R. A. Street. - Cambridge University Press. – 2010. – 417 p. – ISBN 9780511525247.
7. Как и зачем бизнесу переходить на светодиодное освещение // URL: <https://bakertilly.ua/ru/news/id43078> (дата звернення 17.03.2019).
8. Алфёров Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, Вып. 8. – С. 937-948.
9. Солнечная энергия — самый быстрый путь уменьшить энергетическую зависимость Украины // URL: <https://bakertilly.ua/ru/news/id43082> (дата звернення 17.03.2019).

10. Hu, Z., Liao, X., Diao, H., Cai, Y., Zhang, S., Fortunato, E., Martins, R. Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells. // J. Non-Cryst. Solids. -2006. – V. 352. - № 9-20. – P. 1900-1903
11. F. Lasnier and T. G. Ang, Photovoltaic Engineering Handbook, Adam Hilger Bristol, New York, 1990
12. Desalvo, F. Georgis, C. F. Pirri, E. Tresso, P. Rava, R. Galloni, R. Rizzoli, C. Summonte. Optoelectronic properties, structure and composition of a-SiC:H films grown in undiluted and H₂ diluted silane-methane plasma. J. Appl. Phys., 1997, Vol. 81, No 12, p.7973-7980.
13. Markvart, Tom and Castaner, Luis (eds.) (2003) Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications , Oxford, UK. Elsevier, 998pp/
14. Андреев В.М. Гетероструктурные солнечные элементы//ФТП. – 1999. – Т. 33, Вып. 9.– С. 1035-1038.
15. K.Tanaka, E.Maruyama, et al., Amorphous Silicon, John Wiley & Sons, New York, 1998.
16. A. Madan, M.P. Shaw, The Physics an Applications of Amorphous Semiconductors, Academic Press, Inc. San Diego, California ,1998
17. Зи С. Физика полупроводниковых приборов / Зи С // М.: Мир, 1984. 449с.
18. Мейтин М. Фотовольтаика: материалы, технологии, перспективы / М. Мейтин // Электроника – НТ. 2000. № 3. С.13-23.
19. Бабыченко О.Ю. Многокомпонентные полупроводниковые структуры в конструкциях солнечных элементов // Радиотехника. – 2017. – В. 189. – С. 172 – 178.
20. Хейванг. .Аморфные и поликристаллические пленки. М.: Мир, 1988. 158с.
21. G de Cesare, F. Irrera, M. Tucci. Materiasl Research Society Symp. Proc. – PP. 937 -942.
22. S.O. Kasap, Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.2001.

23. Непомнящих А.И., Еремин В.П., Красин Б.А. и др. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики // Известия Вузов. Материалы электронной техники. 2002. - № 4. – С.16-24.
24. Перспективы энергетических технологий 2008. Сценарии и стратегии до 2050г. / Международное энергетическое агенство. OECD/IEA, 2008.
25. B. Rech, H. Wagner. Potential of amorphous silicon solar cells / B. Rech, H. Wagner// Appl. Phys. A. 69 (1999). PP. 155 – 167.
26. Beck, N., Meier, J., Fric, J., Remes, Z., Poruba, A., Fluckiger, R., Pohl, J., Shah, A., Vanecek, M. Enhanced optical absorption in microcrystalline silicon // J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – V. 198-200. – P. 903-906.
27. H. Kepner. Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells / H. Kepner, J. Meier, P. Torres // Appl. Phys. A. 69 (1999). PP. 169 – 177.
28. J. Meier. Progress in amorphous and “micromorph” silicon solar cells PV in Europe / J. Meier, U. Kroll, J. Spitznagel // 2002. P. 440-443.
29. Ефремов, М.Д., Аржанникова, С.А., Володин, В.А., Камаев, Г.Н. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2007. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 51–60.
30. Remaki, B., Populaire, C., Lysenko, V., Barbier, D. Electrical barrier properties of meso-porous silicon // Mat. Sci. Eng. – 2003. – V. 101. – P. 313-317.
31. Guha. Science and technology of amorphous silicon alloy photovoltaics / Guha, J. Yang. // IEEE Trans. On ED. V. 46 (1999). № 10. PP. 2080 – 2085.
32. F.Roca. Silicon heterojunction cells R&D in Europe. / F.Roca, J.Carabe, A.Jäger-Waldau // Proc. IEEE-31, 31th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Orlando, USA, January 2005.
33. L.F. Marsal, J Pallares, X. Correg, J Calderer, R. Alcubilla / J. Appl. Phys., vol. 79, № 11, 1996, pp. 8493 – 8497.
34. L.F. Marsal, J Pallares, X. Correg, A. Orpella, D. Bardes, R. Alcubilla / J. Appl. Phys., vol. 85, № 2, 1999, pp. 1216 – 1221.

35. М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973, 416с.
36. A.Rose, Phys.Rev. 97, 1538 (1955).
37. П.А. Иванов, О.И. Коньков, Е.И. Теруков. ФТП, 34(5), 617 (2000).
38. L.F. Marsal, J. Pallares, X.Correig, R. Alcubilla. Semicond. Sci. Technol. 11 (1996). PP. 1209 – 1213.
39. R. L. Anderson. IBM J. Res. Dev. 4, 283 (1960).
40. R. L. Anderson. Solid-State Electronics vol. 5, pp. 341 -351.
41. Markvart T. Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation / T. Markvart, L. Castaner// Elsevier, 2005. – 555 p.
42. Baia Neto, A.L., Lambertz, A., Carius, R., Finger, F. Relationships between structure, spin density and electronic transport in ‘solar-grade’ microcrystalline silicon films // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – V. 299-302. – P.274-279.
43. Allan G., Delerue C., Lannoo M. Electronic Structure of Amorphous Silicon Nanoclusters//Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78, № 16. –P. 3161- 3164.
44. Gogoi, P., Dixit, P.N., Agarwal, P. Amorphous silicon films with high deposition rate prepared using argon and hydrogen diluted silane for stable solar cells // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2007. – V. 91. – P. 1253-1257
45. Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov. Thin Film solar cell: fabrication, characterization and applications. – Wiley series in materials for electronic & optoelectronics application, 2006. – 504p.
46. Pereira, L., Zhang, S., Ferreira, I., Águas, H., Fortunato, E., Martins, R. Characterization of the density of states of polymorphous silicon films produced at 13.56 and 27.12 MHz using CPM and SCLC techniques // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – V. 338–340. – P. 206–210.
47. Butte, R, Vignoli, S., Meaudre, M., Meaudre, R., Marty, O., Saviot, L., Cabarrocas, R.P. Structural, optical and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at 150°C // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V. 266-269. – P. 263.

48. D.J. Chadi. Theoretical study of the atomic structure of silicon (211), (311), and (331) surfaces / D.J. Chadi // *Phys. Rev. B*. 1984. 29. PP.785 – 792.

49. Droz C, Goerlitzer M, Wyrsh N, Shah A. Electronic transport in hydrogenated microcrystalline silicon: similarities with amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2000; 266–269: 319–324.

50. Tim Searle. Properties of silicon and its alloys. / Tim Searle // INSPEC, The institution of electrical engineers, London, United Kingdom., 1998. – 425p.

51. Vanecek M., Kocka J., Stuchlik J., Kozisek Z., Stika O., Triska A. «Density of states in undoped and doped glow discharge a-Si:H» // *Solar Energy Mater.*, vol 8, (1983), pp. 411-423.

52. Sologub O.Yu. Determination of amorphous silicon absorption spectrum // *Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo-2013: conference proceedings 23rd International Crimean Conference*, 2013. – P. 754-755.

53. P.W. Anderson, *Phys.Rev.*, vol. 109, № 5 (1978), pp.1492-1505.

54. Cohen M.H., Fritzsche H., Ovshinsky S. R. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, № 20, (1969), pp.1065 -1068.

55. Davis E. A., Mott N.F. *Phil. Mag.*, vol.22, (1970), pp.903-922.

56. D. Cohen. Density of states from junction measurements in hydrogenated amorphous silicon / *Semiconductor and Semimetals*, vol. 21, part C(D), J.I. Pancove ed., Academic Press (1984), pp.9 – 98.

57. H. Matsuura, H. Okushi. Electrical properties amorphous/crystalline semiconductors heterojunction / *Amorphous and microcrystalline silicon devices* // vol. 2, 1992, pp. 517 – 561.

58. Street R. A. *Cambridge Solid State Science Series: Hydrogenated amorphous silicon*. – Cambridge University Press., 1991. – 417p.

59. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surf. Sci. R* 138, 1 (2000).

60. Tim Searle. Properties of silicon and its alloys. – INSPEC, The institution of electrical engineers, London, United Kingdom., 1998. – 425p.

61. Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov. Thin Film solar cell: fabrication, characterization and applications. – Wiley series in materials for electronic & optoelectronics application., 2006. – 504p.

62. Jha A. R. Solar cell technology and applications.– Taylor and Francis Group, LLC., 2010. – 280p. (40).

63. Schubert, M.B., Merz, R. Flexible solar cells and modules // Phil. Mag. – 2009. – V. 89. – P. 2623-2644

64. Nsakalagos L., Balch J., Fronheiser J., Koreva-ar B.A., Sulima O., Rand J. Silicon nanowire solar cells//Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. –P. 233117(1)-233117(3).

65. S. Fonash. Solar Cell Device Phisics. – Academic Press, New York, 1

66. A. G. Ghynoweth, W.L. Feldmann, R. A. Logan. – Phys. Rev. 121, 684 (1961).

67. A. R. Riben, D.L. Feucht. – Solid – State Elecrtonics 9, (1966), pp. 1055 -1065.

68. A. R. Riben, D.L. Feucht. – Int. J. Electron. 20 583 (1966).

69. W. Franz, Handb. Phys. 17, 15 (1956).

70. H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, K. Tanaka. - J. Appl. Phys. 55(4). (1984), pp.1012 – 1019.

71. H. Matsuura. - J. Appl. Phys. 64(4). (1988), pp.1964 – 1973.

72. H. Matsuura. – IEEE Transactions on electron devices. Vol. 36 (12), pp. 298 -2914.

73. V.P.Yefimov, A.S.Abyzov, A.N.Dovbnaya, V.V.Slezov, A.V.Rybka, V.V.Zakutin, N.G.Reshetnyak, A.A.Blinkin, E.P.Bereznyak, V.S.Dyomin, V.P.Romasko, Yu.E.Gordienko, S.V.Babychenko, G.N.Bendeberya. Formation of nano-size condensed states in amorphous-crystal silicon multi-interface structures. // In: Nucleation Theory and Applications. Ed. By J.W.P. Schmelzer, G. Röpke, V. B. Priezhev, Dubna, JINR, 2008, -pp. 327-341.

74. Шпак Г. Солнечный свет в конце тоннеля / Г. Шпак // Наука в сибире. 2007. №15.

75. Рязанов К.В. Перспективы развития солнечной энергетики. / К.В.Рязанов // КАБЕЛЬ-news. 2009. №12-1.С.81-85.

76. Алферов Ж.И. Будущее солнечной энергетики. Наука и жизнь. Интернет-интервью. Начало:21.02.2007/ Окончание:20.03.2007. Режим доступа: <https://www.nkj.ru/interview/8370>.

77. Zhu Q. Bias sensitive a-Si :C:H multispectral detectors / Q. Zhu, Coors S, Schneider B. // IEEE Tran. Electron Devices. 1998. 45P.1696-1398.

78. Ежов В. Тенденции развития электронных технологий. Ближайшие перспективы / В.Ежов // Новая электроника России 2009:Отраслевой журнал. 2009. С.11-17.

79. Спир У. Фундаментальные и прикладные исследования материала приготовляемого в тлеющем разряде / У.Спир, Ле Комбер П. // Физика гидрогенизированного аморфного кремния. 1987. Вып.1. С. 85-155.

80. Бродски В. Аморфные полупроводники / В. Бродски. Мир. М. 1982. 419с.

81. Балагуров, Л.А. Пористый кремний: получение, свойства, возможные применения // Материаловедение. -1998. Вып. 1. – С. 50–56; Вып. 3. – С. 23–45.

82. Карась Н.І. Позитивна і негативна фотопровідність в макропористі кремнії // Тез. Доп. VI Української наук. Конф. По фізиці Напівпровідників (УНКФН), Чернівці, 30 вересня – 4 жовтня 2013 р. – С. 276-277.

83. Зуев В.О., Саченко А.В. Теоретичне дослідження поверхнево-чутливих фотоефектів у Si // УФЖ. – 1973. – 18, №10. – С. 1680-1687.

84. Хеванг. Аморфные и поликристаллические пленки.- М.: Мир, 1987, 158с.

85. Айвазова А.А. Неупорядоченные полупроводники / А.А.Айвазова. Высшая школа, М. 1995. 352с.

86. Street RA Cambridge Solid State Science Series: Hydrogenated amorphous silicon. - Cambridge University Press., 1991. - 417p.

87. Kondo, M., Nasuno, Y., Mase, H., Wada, T., Matsuda, A. Low-temperature fabrication of microcrystalline silicon and its application to solar cells // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. –V. 299-302. – P. 108-112.

88. Diehl, F., Scheib, M., Schroder, B., Oechsner, H. Enhanced optical absorption in hydrogenated microcrystalline silicon: an absorption model // J. Non-Cryst. Solids. - 1998. - V. 227-230. - P. 973-976.

89. Jha AR Solar cell technology and applications.- Taylor and Francis Group, LLC., 2010. - 280p.

90. Володин, В.А., Качко, А.С. Кристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния с применением фемтосекундных лазерных импульсов // ФТП. – 2011. – Т. 45. – С. 268-273

91. The Structures for Controlling Charge Carriers in Silicon Photo Cells. A.N.Dovbnya and V.P.Yefimov. Telecommunications and Radio Engineering, V. 66, (2008), pp. 1-18.

92. ANDovbnya, VPYefimov, GDPugachev, VSDyomin, NADovbnya, JEGordienko, BGBorodin, SVBabychenko, TASemenets. The influence of γ -irradiation and ^{238}U fragments on the properties of single-crystal Silicon. // Problems of atomic science and technology. Series " Nuclear Physics Investigations, "Kharkov (Ukraine) .- 2006, № 3 (47). -P. 179-181.

93. А.Н.Довбня, В.П.Ефімов, Г.Д.Пугачев, В.С.Демін, Н.А.Довбня, Ю.Е.Гордієнко, Б.Г.Бородін, С.В.Бабиченко, Т.А.Семенец. Формування розупорядкованих структур і їх перетворення в аморфну фазу в обсязі (с-Si) - напівпровідника осколками ядер, що утворюються при γ -опроміненні матеріалів, що розщеплюються. // "Нові Технології", 2005, № 1 - 2 (7- 8). - С. 11-16.

94. Бабыченко С.В., Бородин Б.Г., Гордиенко Ю.Е. Неразрушающий технологический СВЧ контроль параметров полупроводниковых структур на основе арсенида галлия //Радиоэлектроника и информатика. № 2. 2004г. С. 43 - 47.

95. V.A.Antonova, V.N.Borschev, V.R.Kopach, N.P.Klochko, A.M.Listratenko, N.I.Slipchenko, V.I.Shkalet. Comprehensive optimization of the frontal Structure elements of Solar Cells for Space application. //Functional Materials.–Kharkov, STS "Institute for Single Crystals"–2003, В. 10, № 1. -P. 168-174.

96. М.Г. Севастьянов, В.С. Лобков, А.Г. Шмельов, А.В. Леонтьев, В.Л. Матухін, А.В. Бобир, Є.І. Теруков, А.В. Кукін. Вивчення електронних властивостей плівок водогенізованого аморфного кремнію методами фемтосекундною спектроскопії. // Фізика і техніка напівпровідників, 2013, том 47, вип. 10.

ДОДАТОК А

Список публікацій за темою дисертації:

1. Пащенко А.Г. Определение функций плотностей электронных состояний в аморфном кремнии / А.Г. Пащенко, О.Ю. Сологуб² // Радиотехника. – 2012. - В.169. - С. 337 - 342.
2. Pashchenko A.G. Definition of electronic states densities functions in amorphous silicon / A.G. Pashchenko, O.Yu Sologub // Telecommunications and Radio Engineering (English translation of Elektrosvyaz and Radiotekhnika). – 2014. - Т. 73(5). - Р. 447 - 455.
3. Бабыченко О.Ю. Фотопроводимость кристаллического кремния с аморфными вкраплениями сферической формы // Радиотехника. -2015. - В. 182. - С. 157 - 160.
4. Бабыченко О.Ю. Многокомпонентные полупроводниковые структуры в конструкциях солнечных элементов // Радиотехника. – 2017. – В. 189. – С. 172 – 178.
5. Бабыченко О.Ю. Кинетика фотопроводимости с-Si с аморфными неоднородностями /О.Ю. Бабыченко, А.Г. Пащенко //, Радиотехника. -2017. – В. 190. – С. 36 – 43.
6. Babychenko O.Y. States density distribution for determination of a-Si:H photoconductivity / O.Y. Babychenko, A.G. Pashchenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. - V. 9 No 5. - 05044(4pp).
7. Babychenko O.Y. Kinetics of photoconductivity of c-Si with amorphous inhomogeneities / O.Y. Babychenko, A.G. Pashchenko // Telecommunications and Radio Engineering (English translation of Elektrosvyaz and Radiotekhnika). - 2018. - Т. 77(2). - Р. 161 - 171.
8. Babychenko O.Yu. Multicomponent semiconductor structures in the design of solar cells // Telecommunications and Radio Engineering (English translation of Elektrosvyaz and Radiotekhnika). - 2018. - Т. 77(5). - Р. 425 - 433.

² Сологуб – прізвище автора до заміжжя.

ДОДАТОК Б

Тези конференцій, відомості про апробацію результатів дисертації.

1. Сологуб О.Ю. Исследование численной полуклассической модели одноэлектронного транзистора // Радиоелектроника і молодь в ХХІ ст.: матеріали 13-го Міжнародного молодіжного форуму, 2009 р., Харків: ХНУРЕ, 2009. - Ч.1. – С. 297.

2. Сологуб О.Ю. Многокомпонентные полупроводниковые структуры в конструкциях солнечных элементов // Радиоэлектроника и молодежь в ХХІ веке: материалы 14-го Международного молодежного форума, 2010 г. – Харьков: ХНУРЭ, 2010. - Ч.1. - С. 431.

3. Sologub O. Yu. Calculation of the spectrum of fundamental optical absorption compounds A_3B_5 //Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo – 2010: conference proceedings 20th International Crimean Conference, 2010. - P.807 - 808.

4. Сологуб О.Ю. Расчет спектральной зависимости края собственного поглощения полупроводниковых твердых растворов с прямой структурой энергетических зон // Функциональная база нанoeлектроники: сб. науч. тр. III Междунар. науч. конф., 2011 г. – Харьков - Кацивели: ХНУРЭ, 2010. – С. 353 - 354.

5. Сологуб О.Ю. Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии // Радиоэлектроника и молодежь в ХХІ веке: материалы 15-го Юбилейного Международного молодежного форума, 2011 г. – Харьков: ХНУРЭ, 2011. - Т.1. - С. 71 - 72.

6. Пащенко А.Г. Модель распределения электронных состояний для определения спектра оптического поглощения аморфного кремния / А.Г. Пащенко, О.Ю. Сологуб, В.Г. Вербицкий // Функциональная база нанoeлектроники : сб. науч. тр. IV Междунар. науч. конф., 30 сент. – 3 окт. 2011 г. – Харьков - Кацивели: ХНУРЭ, 2011. – С. 82 – 85.

7. Sologub O.Yu. Optical properties of amorphous hydrogenated Si // Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo 2011: conference proceedings 21st International Crimean Conference, 2011. - P. 769 - 770.

8. Sologub O.Y. Intraband absorption in quantum dots // Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo-2012: conference proceedings 22nd International Crimean Conference, 2012. - P.723 - 724.

9. Sologub O.Yu. Determination of amorphous silicon absorption spectrum // Microwave and Telecommunication Technology CriMiCo-2013: conference proceedings 23rd International Crimean Conference, 2013. - P. 754 - 755.

10. Бабыченко О.Ю. Влияние аморфных вкраплений на свойства кристаллического кремния // Радіоелектроніка та молодь у XXI столітті: матеріали 20-го Ювілейного Міжнародного молодіжного форуму, 2016 р. – Харків: ХНУРЕ, 2016. - Т.1. - С. 9 - 10.

11. Gritsunov A. Theory of natural oscillatory systems and advance in nanoelectronics / A. Gritsunov, I. Bondarenko, A. Pashchenko, O. Babychenko // Telecommunications and Computer Engineering, TCSET 2018: proceedings 14th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, 2018. - P.410 - 415.

12. Бабыченко О.Ю. Влияние геометрии аморфных неоднородностей на фотопроводимость c-Si // Радіоелектроніка і молодь в XXI ст.: матеріали 22-го Міжнародного молодіжного форуму, 2018 р., Харків: ХНУРЕ, 2018. - С. 47 - 48.

13. Бабыченко О.Ю. Дослідження фотопровідності кристалічного кремнію з аморфними включеннями // Сучасні інформаційні та електронні технології: 20-та міжнародна науково-практична конференція, 2019 р., Одеса, 2019. – С. 118 – 119.