

Фотоэлектрические явления в солнечных элементах $ZnO(ITO)/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al$

© Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, W. Fuhs†, A. Froitzheim†

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195257 Санкт-Петербург, Россия

† Hahn–Meitner Institute, D-12489 Berlin, Germany

(Получена 18 февраля 2002 г. Принята к печати 19 февраля 2002 г.)

На подложках монокристаллического кремния получены солнечные элементы $Al/ZnO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al$ и $Al(ITO)/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al$. Исследованы фотоэлектрические свойства полученных солнечных элементов в естественном и линейно поляризованном излучении при $T = 300$ К. Обнаружена поляризационная фоточувствительность солнечных элементов, возникающая в условиях наклонного падения линейно поляризованного излучения. Установлены главные закономерности наведенного фотоплетохроизма солнечных элементов с просветляющими покрытиями ZnO и ITO. Обнаружены осцилляции в спектре наведенного фотоплетохроизма, которые связываются с интерференционными явлениями в пленках окислов. Полученные результаты показывают возможность применения солнечных элементов в качестве селективных фотоанализаторов, а метод поляризационной спектроскопии может обеспечить эффективный мониторинг просветляющих покрытий солнечных элементов.

1. Введение

Одним из основных направлений разработок эффективных фотопреобразователей оптического диапазона становится изучение структур, образованных при контакте различных модификаций веществ одного и того же атомного состава [1–5]. Такие структуры уже позволили довести квантовую эффективность фотопреобразования в гетеропереходах между аморфным и кристаллическим кремнием до 18% и реализовать в них поляризационную фоточувствительность. Очевидно, что по отношению к имеющим наиболее широкое распространение гетеропереходам между веществами различного атомного состава для структур с неизменным по координате атомным составом не существует проблем с возможной интердиффузией через гетерограницу. Данная работа принадлежит этому направлению и посвящена изучению фотоэлектрических свойств солнечных элементов, активная область которых представляет собой гетерокontakt кристаллического и аморфного кремния.

2. Методика эксперимента

Солнечные элементы (СЭ), исследованные в данной работе, были изготовлены в Hahn–Meitner Institute, а их конструкция иллюстрируется на рис. 1. Для создания СЭ применялись ориентированные в кристаллографической плоскости (111) пластины кремния p -типа проводимости толщиной 300 мкм и площадью до 10 см^2 с удельным сопротивлением $\rho = 0.5\text{--}2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $T = 300$ К. Пленки $a-Si:H(n)$ толщиной 30 нм осаждались методом высокочастотного тлеющего разряда на полированную поверхность пластины. Затем на наружную поверхность пленки наносилась пленка высокопроводящих прозрач-

ных окислов ZnO или ITO („indium–tin oxide“) толщиной 80 нм. Наконец, обратная поверхность пластины покрывалась сплошным слоем алюминия толщиной 1–1.5 мкм, тогда как свободная поверхность пленок ZnO или ITO покрывалась контактной сеткой из Al. Площадь СЭ достигала 4 см^2 .

Схема освещения СЭ естественным и линейно поляризованным излучением (ЛПИ) при различных углах падения θ приведена на рис. 1. Боковая поверхность СЭ для исключения попадания излучения защищалась светонепроницаемым экраном. Для изменения величины

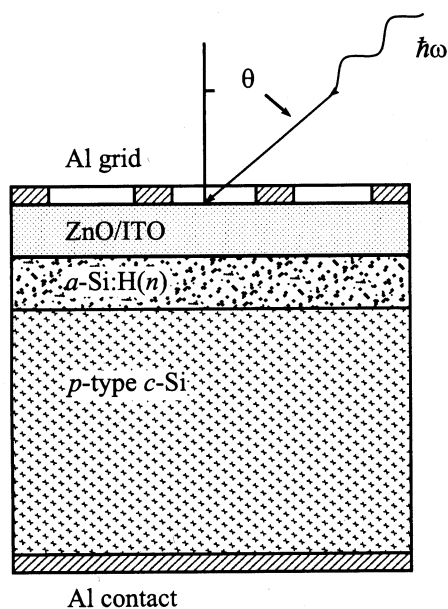


Рис. 1. Конструкция солнечного элемента $Al/ZnO(ITO)/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al$ и схема фоторегистрации.

угла падения ЛПИ структуры монтировались на юстировочное устройство типа СТФ-1, которое позволяло контролировать угол падения и азимутальный угол φ между плоскостью падения (ПП) ЛПИ и вектором электрического поля световой волны \mathbf{E} с точностью $\pm 30'$. Соотношение между площадью фоторегистрирующей поверхности и светового пучка выдерживалось в ходе измерений таким, что во всем диапазоне измерения θ фоторегистрирующая плоскость СЭ не выходила за пределы светового пучка. Относительная квантовая эффективность фотообразования η определялась как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов в секунду.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичные стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) для каждого из полученных типов СЭ: Al/ZnO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al и Al/ITO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al приведены на рис. 2. Оба типа СЭ различаются только веществом просветляющего покрытия, тогда как энергетический барьер у них одинаков и представляет собой контакт кристаллической и аморфной модификаций кремния. Из рис. 2 видно, что в соответствии с энергетической диаграммой для обоих типов СЭ реализуются одинаковая полярность выпрямления и весьма близкие между собой ВАХ. Прямое направление ВАХ СЭ соответствует положительному потенциалу на c-Si. Это обусловлено опять-таки тем, что

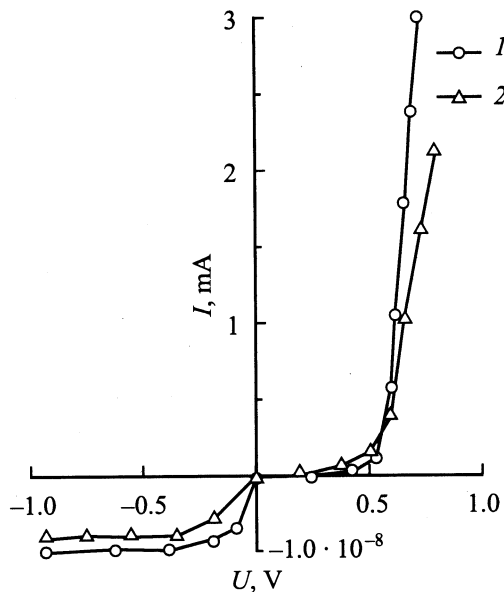


Рис. 2. Стационарные вольт-амперные характеристики СЭ Al/ZnO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al (кривая 1, образец 30 p) и Al/ITO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al (кривая 2, образец 31 p) при $T = 300$ К. (Прямое смещение соответствует положительной полярности внешнего смещения на c-Si).

Фотозлектрические свойства СЭ при $T = 300$ К

Тип СЭ	U_0 , В	R_0 , Ом	n	U_{oc} , В	$\Delta\hbar\omega^m$, эВ	$\delta_{1/2}$, эВ	P_{sc}^m , %
ITO/a-Si:H/c-Si/Al	0.56	700	~ 1.5	0.62	1.6–2.0	1.27	37
ZnO/a-Si:H/c-Si/Al	0.58	230	1.3–1.5	0.60	1.6–1.95	1.23	38

электрические свойства СЭ определяются в основном энергетическим барьером a-Si:H(n)/c-Si(p).

В области прямых смещений $U < 0.4$ В стационарные ВАХ полученных СЭ независимо от типа просветляющего окисла в пределах 5 порядков изменения тока следуют известному для фотодиодов соотношению

$$I = I_s [\exp(eU/kT) - 1]. \quad (1)$$

Диодный коэффициент n в исследованных СЭ оказался близким и находился при $T = 300$ К в пределах 1.3–1.5, что может быть связано с конкуренцией между диффузионной и рекомбинационной природой прямого тока в таких структурах. С увеличением напряжения прямого смещения $U > 0.5$ В линейная аппроксимация ВАХ СЭ вида $U = U_0 + R_0 I$ дает значения напряжения отсечки $U_0 \cong 0.6$ В и остаточного сопротивления $R_0 \cong (2.3-7) \cdot 10^2$ Ом.

Все полученные СЭ обладают выраженными выпрямляющими свойствами. При напряжениях $|U| \cong 1$ В прямой ток превышает обратный не менее чем в 10^3 раз. О высоком качестве полученных СЭ свидетельствует и тот факт, что обратные токи при напряжениях до 5 В не превышают 10^{-8} А при $T = 300$ К. Следует отметить, что наиболее низкие величины остаточного сопротивления и диодного коэффициента наблюдались в СЭ, включающих в качестве просветляющего покрытия ZnO.

При освещении СЭ возникает фотонапряжение, связанное с разделением фотогенерированных пар активной областью a-Si:H(n)/c-Si(p). Для всех СЭ оказалось характерным, что подложка этих структур c-Si всегда заряжается положительно. Это находится в соответствии с направлением выпрямления СЭ и их приближенной зонной диаграммой. Величина фотонапряжения насыщения U_{oc}^∞ для полученных СЭ (см. таблицу) оказалась близкой к напряжению отсечки в прямых ВАХ этих структур, что позволяет принять эти значения в качестве высоты потенциального барьера, реализуемой при образовании контакта кристаллических подложек p-Si с аморфными пленками a-Si:H.

Нагрузочная ВАХ для типичного СЭ площадью $S = 4$ см² приведена на рис. 3. Нагрузочные характеристики для СЭ с просветляющими покрытиями из ZnO и ITO оказались близкими, так как определяются энергетическим барьером между кристаллом и аморфной пленкой кремния. Видно, что для полученных СЭ характерны высокие значения плотности тока короткого замыкания, достигающие в лучших структурах $j_{sc} = 27$ мА/см² при

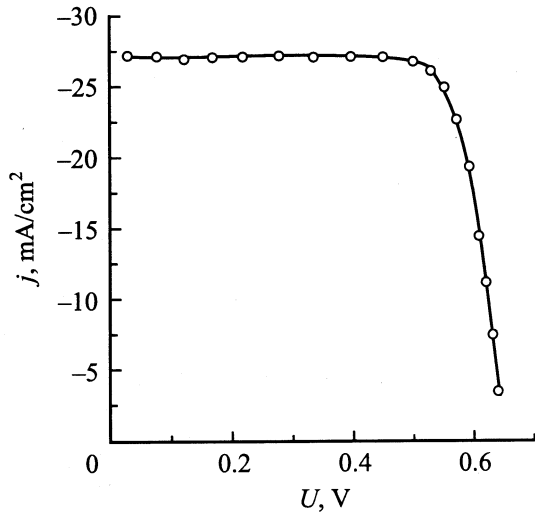


Рис. 3. Нагрузочная характеристика СЭ Al/ZnO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al при $T = 300$ К. (Площадь структуры $S = 4$ см², плотность освещения $L = 100$ мВт/см², атмосферная масса AM1.5. Полярность U и j отвечает c-Si(p)).

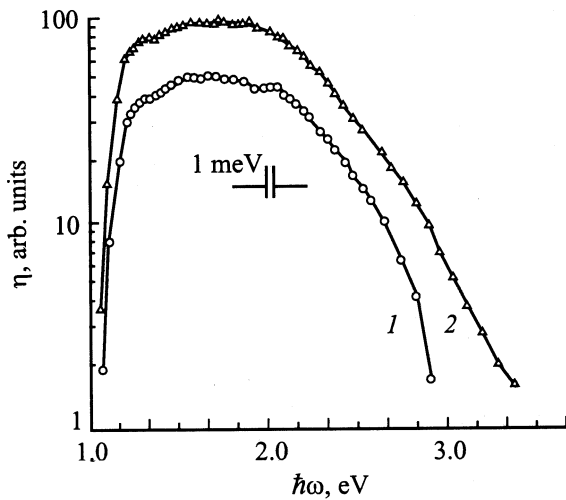


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования СЭ Al/ZnO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al (кривая 1) и Al/ITO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al (кривая 2) в неполяризованном излучении при $T = 300$ К. Для исключения наложений спектры смещены вдоль оси ординат.

факторе заполнения нагрузочной ВАХ $\beta \cong 78\%$ и коэффициенте полезного действия $\sim 14\%$ в нормальных условиях. Указанные величины оказались хорошо воспроизводимыми и в ходе измерений не обнаруживали каких-либо деградационных явлений.

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования для типичных СЭ с двумя различными по составу просветляющими покрытиями при их освещении поляризованным излучением приведены на рис. 4. По величине спектральной области фоточувствительности получен-

ные СЭ при их освещении со стороны широкозонных пленок ($E_G^{\text{ITO}} \cong 3.2\text{--}3.45$ эВ [6], $E_G^{\text{ZnO}} = 3.6$ эВ [7] при $T = 300$ К) обнаружили широкий диапазон энергий фотонов $\Delta\hbar\omega^m$, в пределах которого η достигает максимального уровня (см. таблицу). Длинноволновая граница фоточувствительности СЭ определяется межзонными переходами в общей для обоих типов структур узкозонной компоненте — кристаллическом кремнии. В координатах $\sqrt{\eta}\hbar\omega = f(\hbar\omega)$ длинноволновый край фоточувствительности СЭ спрямляется и при экстраполяции дает отсечку при энергии ~ 1.1 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны c-Si [7]. Полная ширина спектров фоточувствительности на их полувысоте $\delta_{1/2}$ в полученных СЭ, как видно из таблицы, также демонстрирует широкополосный характер фоточувствительности структур, в которых широкозонная компонента получена путем потери дальнего порядка в кремнии. Важно также подчеркнуть, что в спектрах η СЭ нет выраженных осцилляций, свидетельствующих об интерференции неполяризованного излучения (рис. 4).

Если сравнивать спектры η для полученных СЭ с данными [4], то обращает на себя внимание значительное возрастание величины $\delta_{1/2}$ от 0.7 до 1.27 эВ, которое достигнуто в результате уменьшения толщины пленок a-Si:H от 100 до 30 нм. Выраженный коротковолновый спад в спектрах СЭ при $\hbar\omega > 2$ эВ, по-видимому, следует связывать в основном с фундаментальным поглощением в пленках a-Si:H, поскольку сильное оптическое поглощение в использованных при создании СЭ пленках окислов наступает только при $\hbar\omega > 3$ эВ [6,7].

Исследования фоточувствительности СЭ в ЛПИ показали, что при их освещении по нормали к фотоприемной плоскости окисла (ZnO и ITO) фототок не зависит от пространственной ориентации вектора \mathbf{E} . Это определяется изотропным характером фотоактивного поглощения в составляющих эту структуру компонентах, что и приводит к тому, что коэффициент фотополюхризма

$$P_I = \left(\frac{i^p - i^s}{i^p + i^s} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где i^p и i^s — соответственно фототоки в случае совмещения \mathbf{E} с плоскостью падения излучения $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$ и $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$ во всей области фоточувствительности СЭ оказывается тождественно равным нулю. Поэтому есть основания сделать заключение о том, что естественный фотополюхризм [8] в этих структурах отсутствует. При измерениях фоточувствительности СЭ в условиях наклонного падения ЛПИ (рис. 1) возникают различия между i^p и i^s при $\theta = \text{const}$, в результате которых коэффициент фотополюхризма начинает отличаться от нуля и плавно возрастает с ростом угла падения по квадратичному закону $P_I \propto \theta^2$, что соответствует анализу [9]. Поскольку при $\theta = 0$ поляризационная разность фототоков отсутствует $\Delta = i^p - i^s \equiv 0$, возникающую при $\theta > 0$ поляризационную фоточувствительность с учетом [10] следует квалифицировать как наведенный наклонным падением ЛПИ фотополюхризм (НФ).

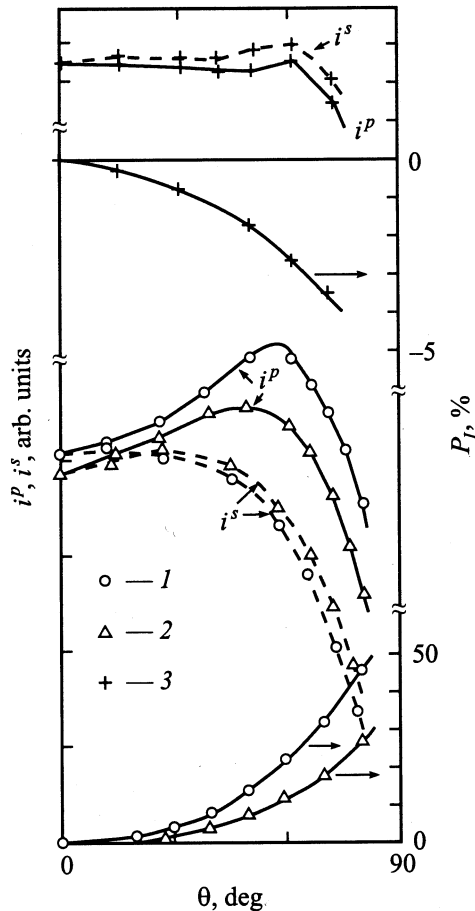


Рис. 5. Зависимости фототока короткого замыкания и коэффициента наведенного фотоплекрохризма от угла падения ЛПИ для СЭ Al/ITO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al при $T = 300$ К. (Освещение со стороны ИТО; $\hbar\omega$, эВ: 1 — 1.27, 2 — 1.55, 3 — 1.94).

Комплекс поляризационных исследований СЭ на основе двух модификаций кремния включал измерения зависимостей фототоков i^p и i^s от угла падения и зависимостей фототока от азимутального угла φ между \mathbf{E} и ПП i_φ при $\hbar\omega = \text{const}$ в пределах всей области фоточувствительности структур.

Азимутальные зависимости фототока во всем диапазоне $0 < \theta < 90^\circ$ для обоих типов СЭ оказались одинаковыми и следовали соотношению

$$i_\varphi = i^p \cos^2 \varphi + i^s \sin^2 \varphi, \quad (3)$$

причем во всей области фоточувствительности выполнялось соотношение $|i^p| > |i^s|$, а угловое положение экстремумов фототока оставалось неизменным.

На рис. 5 приведены некоторые типичные для СЭ зависимости фототоков i^p и i^s от угла падения ЛПИ. Их характер оказался чувствителен к энергии падающих фотонов. Так, например, при $\hbar\omega = 1.27$ эВ зависимости i^p и i^s от θ находятся в соответствии с ожидаемыми из соотношений Френеля, описывающих прохождение световой волны границы воздух-ИТО (ZnO) [11–13].

Рост величины i^p в данном случае связывается с устранением потерь на отражение только для p -волны, тогда как при увеличении энергии фотонов встречаются также области, когда рост фототоков наблюдается как для p -, так и для s -волн (рис. 5, кривая 2). Это может быть свидетельством возникновения просветления не только для p -, но и для s -волн, в результате чего наступает сближение зависимостей i^p и i^s от θ и соответствующее снижение P_I относительно предыдущего случая (рис. 1, кривая 1). Согласно [10], такая закономерность зависимостей $i^p(\theta)$ и $i^s(\theta)$ может быть связана с интерференцией ЛПИ в таких пленках ИТО и ZnO. Как следует из рис. 5, в пределах области фоточувствительности полученных СЭ возникают также аномальные зависимости фототоков от угла θ , когда $i^p < i^s$, и в результате этого коэффициент P_I становится отрицательным (кривая 3).

Амплитуда коэффициента наведенного фотоплекрохризма полученных СЭ во всем диапазоне их фоточувствительности в соответствии с теорией [10] плавно возрастает по закону

$$P_I \propto \theta^2. \quad (4)$$

Однако в полученных СЭ с изменением энергии падающих фотонов при $\theta = \text{const}$ происходит изменение амплитуды коэффициента наведенного фотоплекрохризма (рис. 5), что с учетом [10] свидетельствует об интерференционных явлениях в пленках ZnO и ИТО и не согласуется с теорией [9], в которой интерференция как раз не учтена.

На рис. 6 приведены типичные спектральные зависимости коэффициента НФ для обоих видов СЭ при $\theta = 75^\circ$. В отличие от анализа [9] спектры P_I обнаружили выраженный осциллирующий характер. Из рис. 6 видно, что экспериментальные значения коэффициента НФ в максимумах (кривые 1 и 2) оказались, с одной стороны, близкими между собой $P_I \cong 38\%$, а с другой — практически совпали с расчетной спектральной зависимостью P_I (кривая 3), полученной на

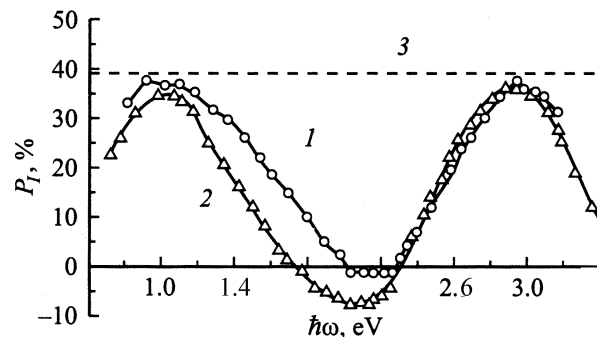


Рис. 6. Спектральные зависимости P_I для СЭ Al/ZnO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al (кривая 1) и Al/ITO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al (кривая 2) при $T = 300$ К, $(\theta = 75^\circ)$, кривая 3 — расчет [9] для границы воздух-окисел с $n \cong 2$.

основании [9] для границы воздух-ITO и воздух-ZnO, которая в силу близости значений показателей преломления в этих окислах $n \approx 2-2.1$ [6,7] является общей. Экспериментальные спектральные зависимости $P_I(\hbar\omega)$ дают возможность указать спектральные области, где исследованные СЭ могут использоваться в качестве селективных фотодетекторов линейно поляризованного ($\hbar\omega_1 \cong 1.0$ эВ и $\hbar\omega_2 \cong 3.0$ эВ) или естественного ($\hbar\omega_3 \cong 2-2.2$ эВ) излучений. Очевидно, что выбор параметров просветляющих окислов ZnO и ITO может применяться при управлении спектральным диапазоном наведенной поляризационной фоточувствительности СЭ. Здесь важно указать на новую возможность применения поляризационной фотоэлектрической спектроскопии для оптимизации параметров полученных СЭ. Поскольку поляризационное условие $P_I = 0$ соответствует полному просветлению [10] и соответственно росту квантовой эффективности η , фотоэлектрическая спектроскопия может использоваться в экспрессном мониторинге СЭ. Представленные на рис. 6 спектры P_I , в частности, указывают также на то, что созданные просветляющие покрытия практически не работают в области максимума квантовой эффективности СЭ. Следовательно, разработка антиотражающих покрытий на актуальный для СЭ диапазон энергий 1–1.8 эВ может обеспечить дальнейшее повышение достигнутой в полученных структурах квантовой эффективности фотопреобразования.

4. Заключение

Таким образом, солнечные элементы на основе гетероконтакта кристаллической и аморфной фаз кремния с просветляющей пленкой окислов (ITO, ZnO) могут использоваться в качестве селективных фотосенсоров линейно поляризованного излучения, а поляризационная фотоэлектрическая спектроскопия позволяет при этом обеспечить экспрессный неразрушающий мониторинг готовых СЭ и, следовательно, производить целенаправленную корректировку природы и методик нанесения оптически однородных просветляющих покрытий.

Список литературы

- [1] K.O. Kuda, H. Okamoto, Y. Hamakawa. J. Appl. Phys., **22**, L605 (1999).
- [2] R. De Rosa, M.L. Grill, G. Sasikala, M. Tucci. Sol. St. Phenomena, **67–68**, 563 (1999).
- [3] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **31**, 254 (1997).
- [4] Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. ФТП, **34**, 818 (2000).
- [5] Н. Мелл, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. ФТП, **35**, 1316 (2001).
- [6] S. Ashok, P.P. Sharma, S.J. Fonash. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED–27**, 725 (1980).
- [7] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник (М., Наука, 1979).
- [8] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП **30**, 1921 (1996).
- [9] G.A. Medvedkin, Yu.V. Rud'. Phys. St. Sol. (a), **67**, 333 (1981).
- [10] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **33**, 513 (1999).
- [11] Г.С. Ландсберг. *Оптика* (М., Наука, 1976).
- [12] В.М. Ботнарюк, А.В. Коваль, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, А.В. Симашкевич, Д.А. Щербак. ФТП, **31**, 800 (1997).
- [13] Ю.В. Рудь. Изв. вузов. Физика, **29**, 68 (1986).

Редактор Л.В. Беляков

Photoelectrical phenomena in ZnO(ITO)/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al

Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud', E.I. Terukov, W. Fuhs†, A. Froitzheim†

loffte Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

† Hahn–Meitner Institute,
D-12489 Berlin, Germany

Abstract Solar cells (SC) Al/ZnO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al and Al/ITO/a-Si:H(n)/c-Si(p)/Al on silicon substrate have been obtained. Photoelectrical properties of SC under natural and linearly polarized light (LPL) at 300 K were investigated. Polarized photosensitivity of SC arising under inclined linearly polarized irradiation was detected. The nature of induced photopleochroism of SC with ZnO and ITO coatings was established. Oscillations photopleochroism induced found in the spectrum of can be related to interference phenomena in oxide films. Results obtained show the possibility of SC application as selective photosensors of LPL. Polarization spectroscopy technique can ensure the effective monitoring of antireflection SC coatings.