

06;07;12

## Фотоэлектрические свойства солнечных элементов ИТО/ $p^+ - p^-$ -InP в линейно поляризованном излучении

© В.М. Ботнарюк<sup>1</sup>, Л.В. Горчак<sup>1</sup>, С.Д. Раевский<sup>1</sup>, В.Ю. Рудь<sup>2</sup>, Ю.В. Рудь<sup>3</sup>, Д.А. Шербан<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Государственный университет, Кишинев, Молдавия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 27 ноября 1996 г. В окончательной редакции 28 ноября 1997 г.)

Гетеропереходы на основе фосфида индия и прозрачных проводящих пленок широкозонных окислов уже нашли применение в разработках высокоэффективных солнечных элементов, позволяющих довести их коэффициент полезного действия до 18% [1–3]. В данной работе представлены результаты первых исследований в линейно поляризованном излучении (ЛПИ) фотоэлектрических свойств солнечных элементов (СЭ), представляющих собой гетероконтакт между монокристаллическим фосфидом индия и пленкой из смеси оксидов индия и олова (пленки ИТО,  $E_g \cong 3.6 \text{ eV}$  [4]).

**1.** Конструктивные особенности использованных для поляризационных исследований СЭ представлены на рис. 1. Как показали физико-технологические исследования, максимальный КПД удастся воспроизводимо реализовать, если на монокристаллических пластинах фосфида индия дополнительно сформировать эпитаксиальный слой фосфида индия. Структуры  $p^+ - p^-$ -InP выращивались при температурах  $720 - 750^\circ\text{C}$  в хлоридной газотранспортной системе  $\text{In-PCl}_3 - \text{H}_2$  на ориентированных в плоскости (100) пластинах InP с концентрацией свободных дырок  $p^+ \cong 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ K}$  и разориентацией относительно направления [110] порядка  $3 - 4^\circ$ . В процессе эпитаксии обеспечивалось однородное легирование InP цинком, что приводило к получению слоев с концентрацией дырок  $p^- \cong 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  и холловской подвижностью  $\mu_p \cong 90 - 120 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

Прозрачные однослойные покрытия ИТО (с геометрической толщиной пленки примерно  $500 \text{ \AA}$ ) наносились на свободную зеркальную плоскость эпитаксиального слоя  $p$ -InP (рис. 1) методом пульверизации спиртовых растворов хлорида индия ( $\text{InCl}_3 : 3\text{H}_2\text{O}$ ) и олова ( $\text{SnCl}_4 : 5\text{H}_2\text{O}$ ). Процесс осаждения проводился на нагретые до температур  $T_s = 400 - 450^\circ\text{C}$  подложки InP в атмосфере кислорода в течение  $40 - 60 \text{ s}$ . Наиболее прозрачные в видимой области спектра пленки ИТО с коэффициентом пропускания  $T = 95\%$  удалось получить при  $T_s = 450^\circ\text{C}$  и соотношения компонент раствора  $\text{InCl}_3 : \text{SnCl}_4 \cong 9 : 1$ . При этом пленки ИТО имели концентрацию свободных электронов  $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  и холловскую подвижность  $\mu_n \cong 30 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . Пленки были равномерно окрашены в темно-лиловый цвет и обладали высокой адгезией в отношении поверхности InP.

Поляризационные исследования фоточувствительности проводились с использованием монохроматора SPM-2 с призмой из  $\text{SiO}_2$  и поляризационных фильтров,

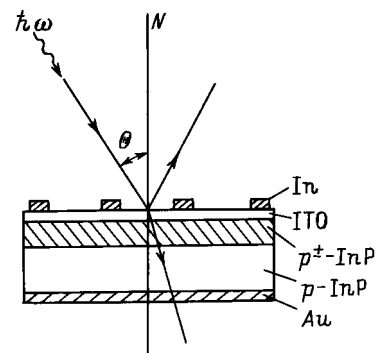
обладающих в исследуемом спектральном диапазоне постоянной и близкой к 100%-ной степенью поляризации. Структуры монтировались на столик Федорова СТФ-1, что обеспечивало возможность изменения угла падения излучения  $\Theta$  на приемную плоскость и азимутального угла  $\varphi$  между электрическим вектором световой волны  $\mathbf{E}$  и плоскостью падения (ПП) излучения с точностью не ниже  $30'$ .

**2.** Измерения темновых вольт-амперных характеристик (рис. 2, кривая 1) показали, что полученные СЭ при площадях  $1 - 2 \text{ cm}^2$  воспроизводимо обнаруживают выпрямление  $10^3 - 10^4$  при напряжениях смещения  $U \cong 0.5 \text{ V}$ . Прямая ветвь этих характеристик в области  $U > 0.5 \text{ V}$  аппроксимируется соотношением

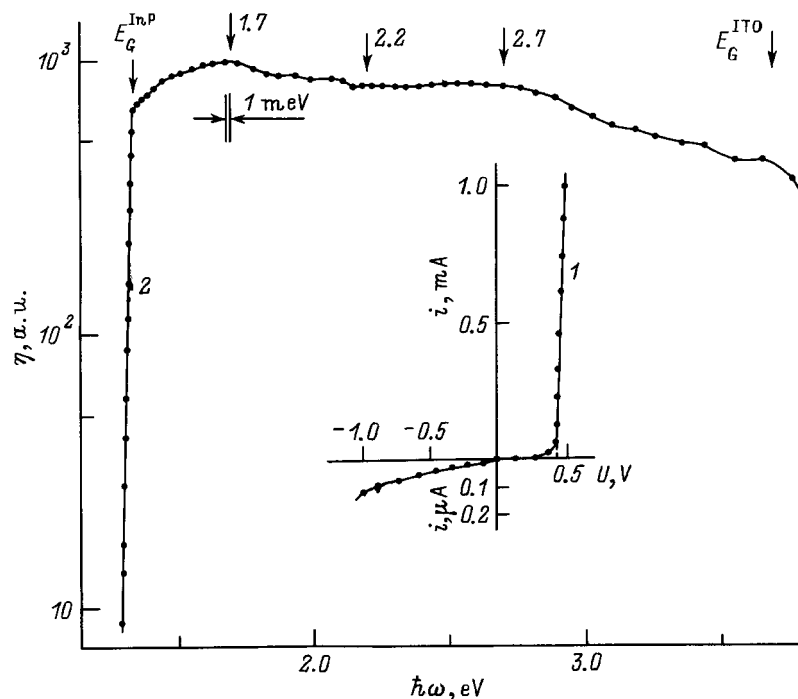
$$U = U_{\text{cut off}} + R_{\text{res}} i,$$

где  $U_{\text{cut off}} = 0.42 - 0.45 \text{ V}$  и  $R_{\text{res}} = 400 - 500 \Omega$  для различных СЭ.

Обратный ток при  $U = 1 \text{ V}$  для полученных СЭ обычно не превышает  $10^{-7} \text{ A}$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Полярность выпрямления и фотонапряжения отвечают энергетической



**Рис. 1.** Конструкция гетеропереходных структур ИТО/InP и схема их освещения.



**Рис. 2.** Стационарная вольт-амперная характеристика (1) и спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования (2) структуры ИТО/InP.  $T = 300 \text{ K}$ , освещение неполяризованным излучением,  $\Theta = 0$ .

диаграмме ИТО/ $p - \text{InP}$ . При освещении СЭ со стороны ИТО токовая фоточувствительность достигала максимальных значений  $S_i = 0.14 \text{ A/W}$  при  $T = 300 \text{ K}$  и оказалась технологически воспроизводимым параметром. Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$ , вычисляемая как отношение фототока короткого замыкания  $i$  к числу падающих фотонов, для одного из полученных СЭ при освещении неполяризованным излучением вдоль нормали к плоскости пленки ИТО приведена на рис. 2 (кривая 2). Видно, что в диапазоне между значениями ширины запрещенных зон контактирующих веществ реализуется известный для реальных гетеропереходов "эффект окна" в отношении интенсивности неполяризованного света [5–7]. Длинноволновый край  $\eta$  экспоненциальный и характеризуется высокой крутизной  $s = 120 \text{ eV}^{-1}$ , типичной для прямозонных материалов, к которым относится InP. Энергетическое положение длинноволнового края и четкая ступенька в спектре  $\eta$  различных СЭ при  $\hbar\omega \cong 1.335 \text{ eV}$  позволяют отнести эти особенности к межзонному поглощению излучения узкозонной компонентой гетероперехода ИТО/InP. Полная ширина спектрального контура  $\eta$  на его полувысоте достигает  $1.9 \text{ eV}$ , что характеризует полученные СЭ как широкополосный фотопреобразователь в актуальной для солнечных элементов спектральной области. Воспроизводимо проявившиеся в области максимальной фоточувствительности СЭ максимумы при  $1.7$  и  $2.7 \text{ eV}$  и минимум при  $2.2 \text{ eV}$  при их освещении неполяризованным светом, по-видимому, можно отнести на счет интерференции естественного

излучения в просветляющей пленке ИТО. Действительно, полученная из спектрального положения этих максимумов и известного показателя преломления для ИТО [8] оценка толщины интерференционной пленки  $d = 480 \text{ \AA}$  соответствует ее геометрической толщине [1,8–10]. Однако соотношение значений  $\eta$  в максимумах и минимуме достаточно низкое ( $\sim 1.15$ ), что не позволяет однозначно интерпретировать факт проявления интерференции в спектральных зависимостях  $\eta$  в естественном излучении.

3. Перейдем к рассмотрению результатов применения поляризационной фотоэлектрической спектроскопии [11] к исследованию СЭ ИТО/InP. Главные положения этих исследований сводятся к следующему. При освещении солнечных элементов ЛПИ вдоль нормали к плоскости ИТО (рис. 2, угол падения  $\Theta = 0$ ) фототок короткого замыкания во всей области фоточувствительности не зависит от положения электрического вектора световой волны относительно главных кристаллографических осей InP. Следовательно, естественный фотолюксхромизм в таких структурах отсутствует, что связано с изотропным характером фотоактивного поглощения [11]. Переход к наклонному падению ЛПИ ( $\Theta \neq 0$ ) сопровождается возникновением неравенства фототоков  $i^p > i^s$ , когда электрический вектор световой волны  $\mathbf{E}$  параллелен ( $i^p$ ) и перпендикулярен ( $i^s$ ) по отношению к плоскости падения (ПП) излучения. На рис. 3, *a* и *b* в качестве примеров даны типичные зависимости фототоков от угла падения (кривые 1 и 2). Видно, что с ростом угла падения  $\Theta$  фототоки для обеих поляризаций излучения проявили сходное поведение: рост, прохожде-

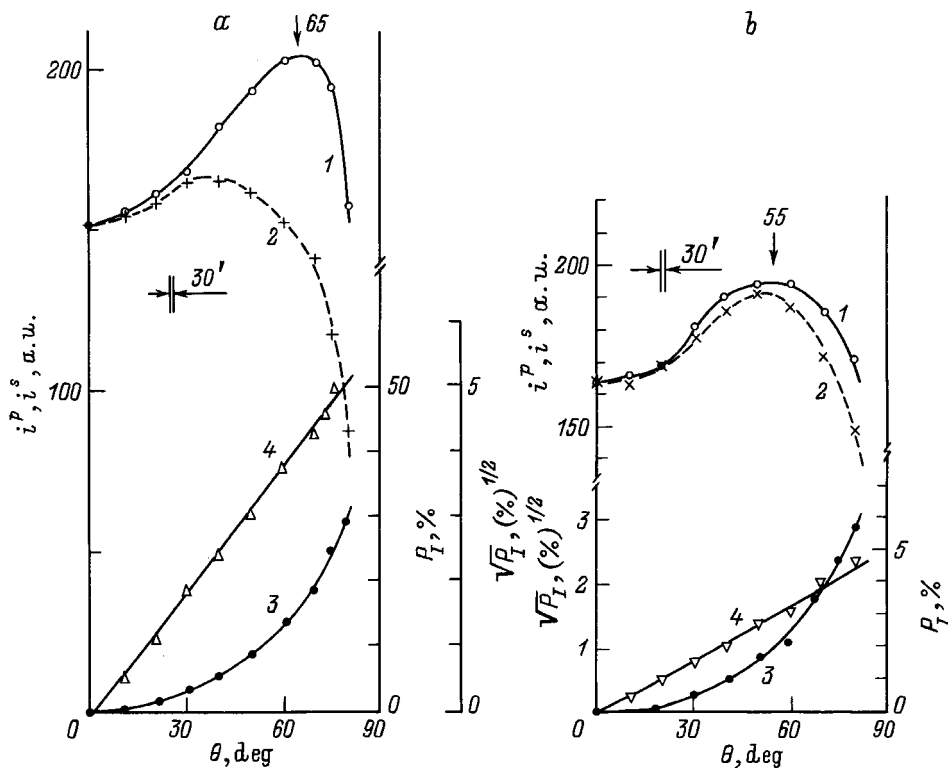


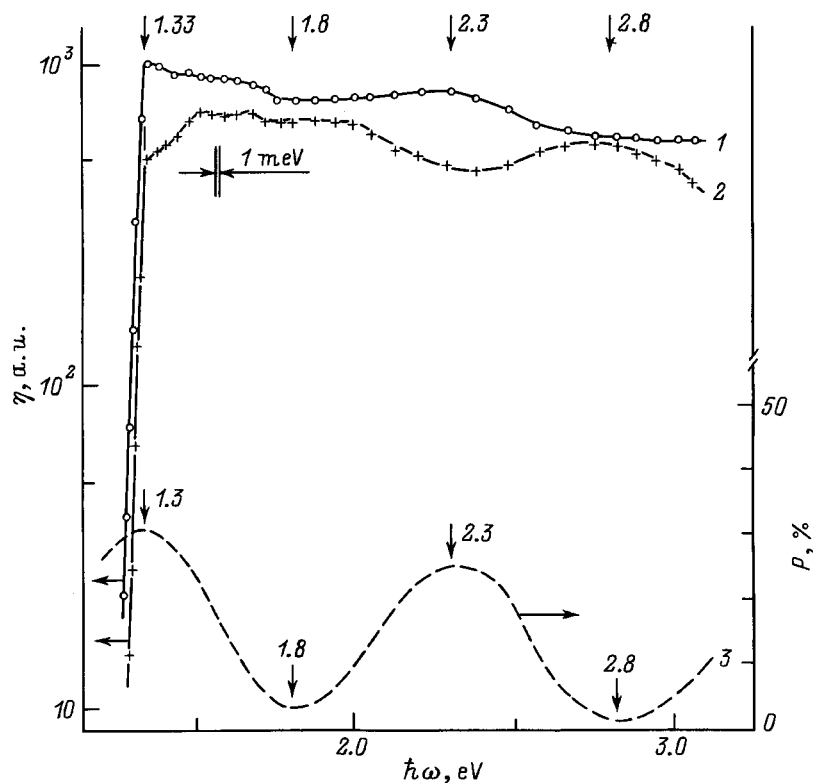
Рис. 3. Зависимости фототоков короткого замыкания (1 —  $i^p$ ,  $\mathbf{E} \parallel$  ПП, 2 —  $i^s$ ,  $\mathbf{E} \perp$  ПП) и коэффициента наведенного фотоплекроизма (3, 4) структуры ГТО/InP.  $T = 300$  К;  $\hbar\omega = 2.25$  (a), 1.72 (b).

ние максимума и последующее падение при высоких  $\Theta$ . Это — новая закономерность. Действительно, в предыдущих работах было показано, что в соответствии с соотношениями Френеля для амплитудных коэффициентов прохождения световой волны границ двух сред (воздух–полупроводник) фототок в условиях достаточно высокого качества поверхности только при  $\mathbf{E} \parallel$  ПП имеет рассмотренные выше особенности, а максимум  $i^p$  связывается с устранением потерь на отражение [11–14]. В то же время для фототока  $i^s$  наблюдался монотонный спад с ростом  $\Theta$ , что также согласуется с соотношениями Френеля, согласно которым при  $\mathbf{E} \perp$  ПП рост  $\Theta$  сопровождается увеличением отражения. В случаях ухудшения качества поверхности как  $i^s$ , так и  $i^p$  монотонно понижались с ростом  $\Theta$  [15–18]. В данном случае исследуемый объект содержит просветляющую пленку ГТО, что и может быть причиной указанных выше особенностей  $i^s(\Theta)$ , свидетельствующих о понижении потерь на отражение для  $\mathbf{E} \perp$  ПП пленкой ГТО. Измерения поляризационных зависимостей  $i^p(\Theta)$  и  $i^s(\Theta)$  во всей области фоточувствительности СЭ показали, что неравенство  $i^p > i^s$  сохраняется в исследуемом диапазоне  $0 \leq \Theta < 90^\circ$ . По этой причине поляризационная разность фототоков  $\Delta i = i^p - i^s$  сохраняет положительный знак в исследованном диапазоне углов  $\Theta$  и энергий фотонов, однако ее величина обнаруживает достаточно сильную спектральную зависимость при  $\Theta = \text{const}$  (рис. 3). Действительно, при освещении

светом с энергией фотонов  $\hbar\omega = 2.25$  eV (рис. 3, a) величина  $\Delta i$  при аналогичных углах  $\Theta$  оказывается существенно выше, чем при  $\hbar\omega = 1.72$  eV (рис. 3, b). В последнем случае кривые  $i^p(\Theta)$  и  $i^s(\Theta)$  обнаруживают тенденцию к совмещению, из-за чего  $\Delta \rightarrow 0$ . Если теперь обратиться к спектральной зависимости квантовой эффективности фотопреобразования (рис. 2, кривая 2), то следует отметить, что низкая поляризационная разность  $\Delta i$ , когда свет обеих поляризаций испытывает при  $\Theta \approx 55^\circ$  слабое отражение и соответственно достигается высокое фотоактивное поглощение, сопутствует максимуму фототока, свидетельствующему о просветлении. В то же время обратим внимание, что высокая поляризационная разность  $\Delta i$  (рис. 3, b) при  $\hbar\omega = 2.25$  eV, когда рост фототока доминирует только для поляризации  $\mathbf{E} \parallel$  ПП, имеет место при энергиях фотонов, отвечающих минимуму фототока  $i^s$  вблизи 2.2 eV (рис. 2, кривая 2). Следовательно, когда роль просветления пленкой ГТО падает, то зависимости  $i^p(\Theta)$  и  $i^s(\Theta)$  начинают приближаться к ожидаемым из соотношений Френеля [9,10].

На рис. 3, a и b (кривые 3 и 4) приведены типичные примеры зависимостей коэффициента наведенного фотоплекроизма [11]

$$P_i = \left( \frac{i^p - i^s}{i^p + i^s} \right) \cdot 100\%.$$



**Рис. 4.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования (1 —  $E \parallel \text{ПП}$ , 2 —  $E \perp \text{ПП}$ ) и коэффициента наведенного фотоплетохроизма (3) структуры ИТО/ $\text{InP}$ . ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $\Theta = 70^\circ$ ).

Во всей области фоточувствительности наведенный фотоплетохроизм СЭ оказался положительным и его знак отвечает соотношениям Френеля. При фиксированной энергии фотонов коэффициент фотоплетохроизма следует соотношению  $P_i \sim \Theta^2$ . В то же время необходимо подчеркнуть, что коэффициент наведенного фотоплетохроизма, как и  $\Delta i$ , обнаружил выраженную зависимость от энергии фотонов. Последнее противоречит рассмотрению [19,20] и экспериментальным данным [11–13]. Это опять-таки связано с тем, что в [20] не учитывался эффект просветления, а в исследованных ранее объектах этот эффект практически не проявлялся.

Типичные спектральные зависимости фототоков короткого замыкания в ортогональных поляризациях при  $\Theta = \text{const}$  для одного из СЭ представлены на рис. 4 (кривые 1 и 2). Как и в условиях нормального падения естественного излучения на фронтальную плоскость СЭ (рис. 2, кривая 2), при наклонном падении ЛПИ в обеих поляризациях проявляется широкополосный характер спектральных зависимостей фототока. Во всей спектральной области фоточувствительности поляризационная разность  $\Delta i > 0$ , однако ее величина зависит от энергии фотонов. Это связано с тем, что фототоки  $i^p$  и  $i^s$  осциллируют по спектру в противофазе. Действительно, максимуму  $i^p$  сопутствует минимум  $i^s$  и наоборот. Энергетическое расстояние между максимумами, как и в случае неполяризованного света (рис. 2), может быть приписано интерференции ЛПИ в пленке ИТО. При

этом необходимо подчеркнуть, что глубина модуляции фототока по спектру при наклонном падении в ЛПИ оказывается выше, чем для неполяризованного света (рис. 2).

На рис. 4 приведена также типичная спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоплетохроизма  $P_i(\hbar\omega)$  для элемента ИТО/ $\text{InP}$  при  $\Theta = \text{const}$ . Эта зависимость проявляет яркий осциллирующий характер фотоплетохроизма. Энергетическое положение максимумов и минимумов коррелирует с определяемым из спектральных зависимостей  $\eta$ , однако очевидно, что достоверность их определения из зависимостей  $P_i(\hbar\omega)$  при  $\Theta = \text{const}$  несомненно выше. Это обстоятельство обусловлено в первую очередь тем, что при наступлении эффекта просветления свет обеих поляризаций испытывает сильное поглощение, из-за чего  $i^p \cong i^s$  и  $P_i \rightarrow 0$ . Именно с этим связаны оба минимума на кривой  $P_i(\hbar\omega)$  при энергиях фотонов 1.8 и 2.8 eV. Проявление эффекта просветления при этом контролируется оптической толщиной пленки ИТО. Максимумы на зависимостях  $P_i(\hbar\omega)$  реализуются, когда величина  $\Delta i$  при сканировании по спектру становится максимальной. Очевидно, что такой случай возникает при достижении максимума  $i^p$  и минимума  $i^s$ . Последнее сопутствует просветлению  $p$ -волны и отражению  $s$ -волны и наиболее выражено в условиях псевдобрюстеровского отражения [9,10]. Этот эффект полностью контролируется состоянием границы воздух–пленка и определяется только показателем

преломления ИТО. Последнее подтверждается тем, что определенный из значений коэффициента наведенного фотоплекроизма в максимумах 28% при 1.3 eV и 25% при 2.3 eV (рис. 4, кривая 3) в соответствии с [20] показатель преломления  $n = 1.8-2.0$ , что согласуется с известным для ИТО [8].

В заключение укажем, что полученные солнечные элементы позволяют обеспечить максимальную азимутальную фоточувствительность  $\approx 80 \text{ mA/W} \cdot \text{deg}$  при  $\Theta = 75-80^\circ$ . Следовательно, наведенный фотоплекроизм структур ИТО/InP может быть использован в фотоэлектрических поляриметрических системах. С другой стороны, следует также указать, что поляризационная фотоэлектрическая спектроскопия солнечных элементов ИТО/InP может найти применение для контроля технологии создания просветляющих слоев и диагностики их качества в готовых структурах.

## Список литературы

- [1] Колтун М.М. Оптика и метрология солнечных элементов. М.: Наука, 1985. 280 с.
- [2] Ботнарюк В.М., Гагара Л.С., Горчак Л.В. и др. // Гелиотехника. 1990. Т. 23. С. 37–40.
- [3] Botnariuc V., Gagara L., Negru E. et al. // Solar Energy in Romania. 1993. V. 2. N 1. P. 53–57.
- [4] Check G., Genis A. // Sol. St. Technol. 1980. Vol. 23. N 1. P. 102–107.
- [5] Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. радио, 1979. 232 с.
- [6] Лунев А.В., Рудь Ю.В., Таиров М.А. и др. // Изв. вузов. Физика. 1988. Т. 31. № 8. С. 39–45.
- [7] Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник. М.: Мир, 1975. 432 с.
- [8] Стриха В.И., Кильчицкая С.С. Солнечные элементы на основе контакта металл–полупроводник. СПб., 1992. 136 с.
- [9] Ландсберг Г.С. Оптика. М., 1976. 926 с.
- [10] Горбань И.С. Оптика. К.: Вища школа, 1979. 224 с.
- [11] Рудь Ю.В. // Изв. вузов. Физика. 1986. Т. 29. № 8. С. 68–86.
- [12] Конников С.Г., Мелебаев Д., Рудь В.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 12. С. 39–45.
- [13] Конников С.Г., Мелебаев Д., Рудь В.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 24. С. 11–17.
- [14] Konnikov S.G., Rud' V.Yu., Rud' Yu.V. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. N 3. P. 515–517.
- [15] Melebaev D., Rud' V.Yu., Rud' Yu.V. // Cryst. Res. Technol. 1996. Vol. 31. N 2. P. 269–272.
- [16] Rud' V.Yu., Rud' Yu.V. // Abstracts 3<sup>th</sup> Intern. Workshop: Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies. Freiburg (Germany), 1996. P. 31.
- [17] Рудь В.Ю. Автореф. канд. дис. СПб., 1995. 19 с.
- [18] Жилыев Ю.В., Назаров Н., Рудь В.Ю. и др. // ФТП. 1993. Т. 27. Вып. 7. С. 1611–1617.
- [19] Рудь Ю.В., Медведкин Г.А. А.С. СССР. № 671634. БИ. № 41. 1980.
- [20] Medvedkin G.A., Rud' Yu.V. // Phys. St. Sol. (a). 1981. Vol. 67. N 2. P. 333–337.