

Поляризационная фоточувствительность кремниевых солнечных элементов с просветляющим покрытием из смеси оксидов индия и олова

© В.М. Ботнарюк*, А.В. Коваль*, В.Ю. Рудь†, Ю.В. Рудь, А.В. Симашкевич*, Д.А. Шербан*

* Государственный университет Молдовы,
Кишинев, Молдова

† Государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 15 августа 1996 г. Принята к печати 29 октября 1996 г.)

Изучены фотоэлектрические свойства солнечных элементов ИТО/*n*-Si при наклонном падении линейно-поляризованного света на солнечные элементы со стороны ИТО. Обнаружены поляризационная фоточувствительность и возрастание относительной квантовой эффективности фотопреобразования в результате снижения потерь на отражение. Коэффициент наведенного фотоэффекта P_I увеличивается с увеличением угла падения θ в соответствии с законом $P_I \sim \theta^2$. Изучена поляризационная фоточувствительность солнечных элементов в зависимости от энергии фотонов между ширинами запрещенных зон двух контактирующих материалов. Результаты показывают, что исследованные солнечные элементы могут быть использованы как селективные поляризметрические фотосенсоры.

Прозрачные проводящие окислы интенсивно используются в роли широкозонного полупроводникового окна, которое одновременно играет роль просветляющего покрытия с низким поверхностным слоевым сопротивлением, что в совокупности обеспечивает значительное повышение коэффициента полезного действия (кпд) солнечных элементов (СЭ) [1–3]. В частности, на основе гетеросистемы ИТО/*p-n*-Si разработаны СЭ, кпд которых возрос на $\approx 43\%$ по отношению к полученным без просветляющей пленки из смеси оксидов индия и олова (10% SnO₂ + 90% In₂O₃ (ИТО) $E_G \approx 3.6$ эВ) [1,4,5]. Поляризационная фоточувствительность СЭ до сих пор не исследовалась [1]. Настоящая работа посвящена изучению фотоэлектрических процессов структур ИТО/*n*-Si в линейно-поляризованном излучении (ЛПИ), что указывает на возможности применений СЭ в поляризационной фотоэлектронике, а также в поляризационной фотоэлектрической спектроскопии — для диагностики просветляющих свойств покрытий в готовых элементах.

1. Для создания СЭ использовались ориентированные в кристаллографической плоскости (111) пластины кремния *n*-типа проводимости марки КЭФ-4.5. Пленки ИТО осаждались на предварительно нагретые до температур $T_s \approx 400 \div 500$ °С пластины *n*-Si методом пульверизации спиртовых растворов [6] хлоридов индия и олова 9 ч (InCl₃ : 3H₂O) + 1 ч (SnCl₃ : 5H₂O) в атмосфере кислорода. Слои ИТО с геометрической толщиной $d \approx 0.5$ мкм осаждались в указанных условиях в течение $\tau \approx 40$ –60 с. Полученные пленки были электрически однородными. Концентрация свободных электронов и холловская подвижность в полученных пленках ИТО составляли $\approx 10^{21}$ см⁻³ и ≈ 30 см²/(В·с) при $T = 300$ К, соответственно. Пленки были однородно окрашены в темнолиловый цвет и обладали высокой адгезией по

отношению к химически полированной поверхности пластин *n*-Si. В диапазоне длин волн от 0.25 до 1 мкм пленки имели высокое оптическое пропускание $\approx 95\%$. После нанесения пленка ИТО снабжалась контактной сеткой из индия, а свободная кремниевая поверхность пластины покрывалась слоем Al. Площадь готовых СЭ составила ≈ 1 см².

Для определения поляризационных параметров фоточувствительности СЭ крепилась на столик Федорова СТФ-1, позволяющий плавно изменять угол падения излучения θ на приемную плоскость и азимутальный угол φ между электрическим вектором световой волны **E** и плоскостью падения излучения (ПП) с точностью не ниже $\pm 30'$. Соотношение площадей фотоприемной плоскости и светового пучка выбиралось таким, чтобы вплоть до максимальных углов $\theta \approx 85^\circ$ поток линейно-поляризованного излучения не выходил за пределы пленки ИТО. Для обеспечения возможности измерений фоточувствительности СЭ при максимальных значениях θ предпринимались меры к исключению виньетирования освещаемой поверхности ИТО. Фоточувствительность СЭ в ЛПИ измерялась в режиме фототока короткого замыкания, который был пропорционален плотности потока падающего излучения и это позволяло определять относительную квантовую эффективность фотопреобразования η как отношение фототока к числу падающих фотонов.

2. Полученные СЭ имели достаточно хорошие выпрямляющие свойства. Типичная стационарная вольт-амперная характеристика одной из таких структур представлена на рис. 1 (кривая 1). Пропускное направление в СЭ отвечало отрицательной полярности внешнего смещения на пленке ИТО. Прямая ВАХ в области смещений $U > 0.2$ В аппроксимируется соотношением

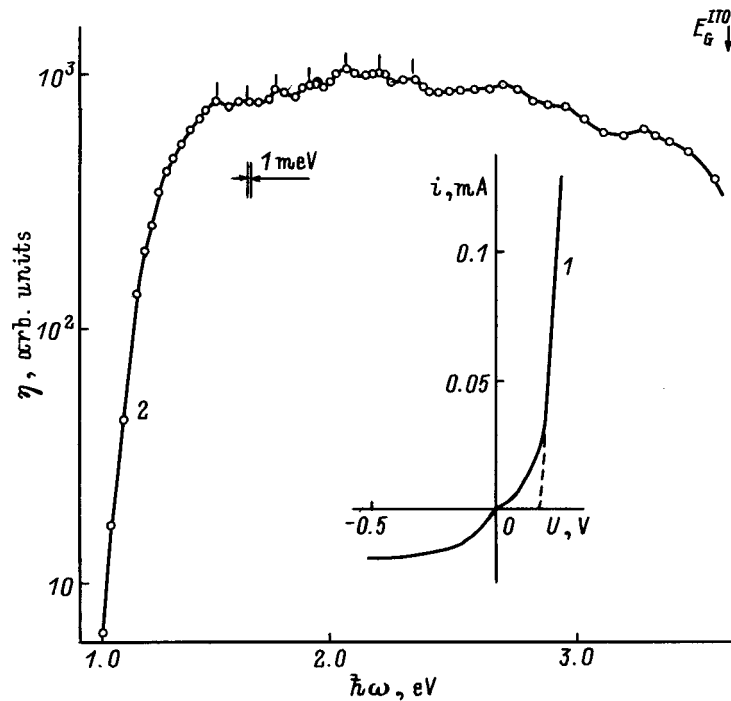


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика (1) и спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования солнечного элемента ИТО/*n*-Si ($T = 300$ К; освещение неполяризованным излучением вдоль нормали со стороны пленки ИТО.)

$U = U_{\text{cut off}} + R_{\text{res}}i$. Напряжение отсечки хорошо воспроизводится в полученных СЭ и достигает $U_{\text{cut off}} \approx 0.1$ В, что, вероятно, отвечает контактной разности потенциалов изотипного гетероконтакта ИТО/*n*-Si. Остаточное сопротивление $R_{\text{res}} \approx 4 \div 5$ кОм при $T = 300$ К, а обратные токи при $U \approx 0.5$ В обычно не превышали $2 \cdot 10^{-5}$ А. Резкий пробой наступает при достижении напряжений $U \approx 2-2.5$ В. При освещении СЭ со стороны ИТО фоточувствительность была высокой и достигала $\approx 80-90$ мА/Вт. В условиях освещения АМ 1.5 кпд полученных солнечных элементов находился на уровне 10–11 %.

Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для одного из типичных СЭ приведена на рис. 1 (кривая 2). При освещении вдоль нормали к плоскости ИТО спектр фоточувствительности широкополосный. Полная ширина спектральной полосы фоточувствительности на полувысоте составляет $\delta_{1/2} \approx 2.0$ эВ, позволяя перекрыть широкую спектральную область от 1.4 до 3.4 эВ. Следовательно, контакт между *n*-Si и просветляющей пленкой ИТО обнаруживает характерный для идеальных гетероструктур эффект окна. Длинноволновая граница СЭ определяется непрямыми межзонными переходами в узкозонной компоненте гетероструктуры. Из рис. 2 (кривая 2) видно, что в координатах $\sqrt{\eta} - \hbar\omega$ длинноволновой край фоточувствительности спрямляется и при экстраполяции $\sqrt{\eta} \rightarrow 0$ характеризуется отсечкой на оси энергий

фотонов при $\hbar\omega = 1.1$ эВ, что совпадает с шириной запрещенной зоны кремния [7].

В спектральных зависимостях $\eta(\hbar\omega)$ для всех СЭ при нормальном падении естественного излучения на плоскость пленки ИТО четко проявилась система эквидистантных пиков с расстоянием между их максимумами ≈ 0.13 эВ. Если связывать эту систему полос с интерференцией в слое ИТО с показателем преломления $n = 1.8$ [1], тогда получим толщину $d = 2.2$ мкм, что явно выше толщины пленки ИТО. Поэтому можно предположить, что наблюдаемая система полос не может быть приписана интерференции излучения в пленке ИТО и для выяснения ее природы необходимы дополнительные исследования полученных СЭ.

3. При освещении полученных структур ЛПИ вдоль нормали к плоскости пленки ИТО ($\theta = 0^\circ$) фототок не зависит от положения **E** относительно главных кристаллографических осей пластин Si. Это определяется изотропным характером фотоактивного поглощения в ИТО и Si, что и приводит к тому, что коэффициент фотоплетохроизма

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

где i^p и i^s , соответственно, фототоки при $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$ и $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$, во всей области фоточувствительности СЭ оказывается равным нулю и поэтому есть основания считать, что естественный фотоплетохроизм [8] в этих

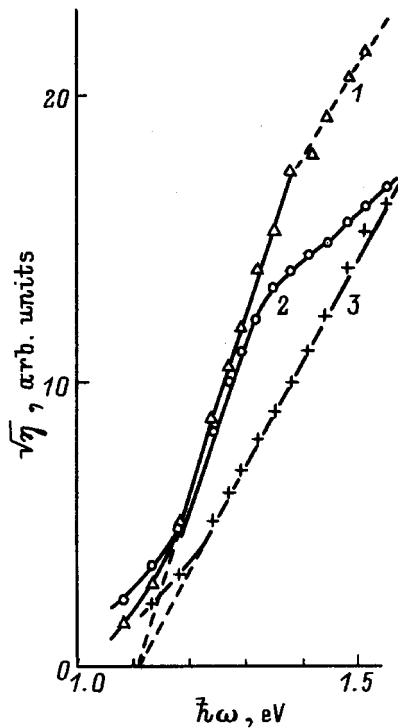


Рис. 2. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования в координатах $\sqrt{\eta} - \hbar\omega$ солнечного элемента $\text{ITO}/n\text{-Si}$ ($T = 300\text{ K}$; 1 — неполяризованное излучение, $\theta = 0^\circ$; 2 — $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$, $\theta = 70^\circ$; 3 — $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$, $\theta = 70^\circ$).

СЭ отсутствует (рис. 3). При переходе к измерениям фоточувствительности СЭ в геометрии наклонного падения ЛПИ на их приемную плоскость, т.е. при $\theta > 0^\circ$ возникают различия в значениях фототоков i^p и i^s , в результате которых коэффициент фотоплекроизма становится отличным от нуля и плавно возрастает с увеличением угла падения по квадратичному закону $P_l \sim \theta^2$. Действительно, как видно из рис. 3, *a* и *b*, зависимости $P_l(\theta)$ "выходят" из нуля при $\theta = 0^\circ$ и это свидетельствует об отсутствии естественного фотоплекроизма [8]. В случае $\theta > 0^\circ$ возникающий фотоплекроизм согласно [8] квалифицируется как наведенный, и в координатах $\sqrt{P_l} - \hbar\omega$ эти зависимости уже имеют вид прямых (рис. 3, *a* и *b*, кривые 4), что согласуется с анализом [9].

Из данных на рис. 3, *a* и *b* также следует, что величина коэффициента P_l при изменении энергии фотонов ЛПИ в области фоточувствительности СЭ обнаружила явную зависимость от энергии фотонов, что противоречит проведенному без учета эффекта просветления теоретическому рассмотрению и многочисленным экспериментальным результатам, полученным в условиях, когда этим эффектом можно пренебречь [8–12].

Из приведенных на рис. 3, *a* и *b* зависимостей фототоков i^p и i^s от угла падения ЛПИ можно также видеть, что для одной из поляризаций эти зависимости

находятся в качественном соответствии с ожидаемым из соотношений Френеля, описывающих прохождение световой волны через границу двух сред [13]. Такие зависимости представлены на рис. 3, *b* (кривые 1 и 2). Из них следует, что для поляризованной в плоскости падения световой волны фототок i^p с ростом угла падения увеличивается и проходит вблизи $\theta \approx 75^\circ$ через максимум. Это возрастание $\frac{i^p}{i^p_0} \approx 1.2$ и соответствует снижению потерь на отражение. Для другой поляризации $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$ (рис. 3, кривая 2) фототок i^s , напротив, во всем диапазоне изменения θ падает с ростом угла падения и это отвечает увеличению потерь на отражение.

При других энергиях фотонов (рис. 3, *a*, кривые 1 и 2) фототоки i^p и i^s имеют одинаковую угловую зависимость, близки по величине на одинаковых θ и обнаруживают максимум на практически одинаковом угле $\theta \approx 55^\circ$. Следовательно, при изменении энергии фотонов падающего излучения встречаются области, когда для обеих поляризаций ЛПИ с увеличением θ происходит рост фототоков, свидетельствующий о падении потерь на отражение не только для волны $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$, но и для $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$, что не вытекает из соотношений Френеля [13,14]. Такую закономерность в поляризационной зависимости фототока от угла падения ЛПИ, по нашему мнению, можно связать с эффектом просветления пленкой ИТО. Этот эффект, как следует из рис. 1 (кривая 2), не проявился ярко в спектральной зависимости η при использовании неполяризованного света. Однако, с переходом к ЛПИ, в спектральных зависимостях i^p и i^s возникают максимумы и минимумы фототока, которые были "скрыты" в случае естественного излучения суммированием вклада от света с полным набором поляризаций.

На рис. 4 приведены типичные спектры квантовой эффективности фотопреобразования для двух поляризаций падающего ЛПИ на поверхность пленки ИТО под углом $\theta \approx 75^\circ$, когда влияние поляризации на фотоактивное поглощение в соответствии с $P_l \sim \theta^2$ уже достаточно большое. Длинноволновый край фотоактивного поглощения при этом расщепляется, $i^p > i^s$ в соответствии с соотношениями Френеля [13]. Из рис. 2 (кривые 2 и 3) видно, что для обеих поляризаций длинноволновый край фоточувствительности СЭ следует характерной для непрямых межзонных переходов корневой зависимости $\sqrt{i^p}, \sqrt{i^s} \sim \hbar\omega$, причем экстраполяция этих зависимостей к нулю дает одинаковое и совпадающее со случаем естественного излучения (рис. 2, кривая 1) значение отсечки по оси энергий, равное ширине запрещенной зоны кремния [7]. Этот факт согласуется с наведенной наклонным падением ЛПИ природой анизотропии фотоактивного поглощения [8], возникающей вследствие поляризационной зависимости прохождения границы сред воздух/ИТО излучением разных поляризаций и отражающей вырождение состояний верхней валентной зоны кремния в отсутствие направленных возмущений.

В области максимальной фоточувствительности СЭ (рис. 4, кривые 1 и 2) фототоки для разных поля-

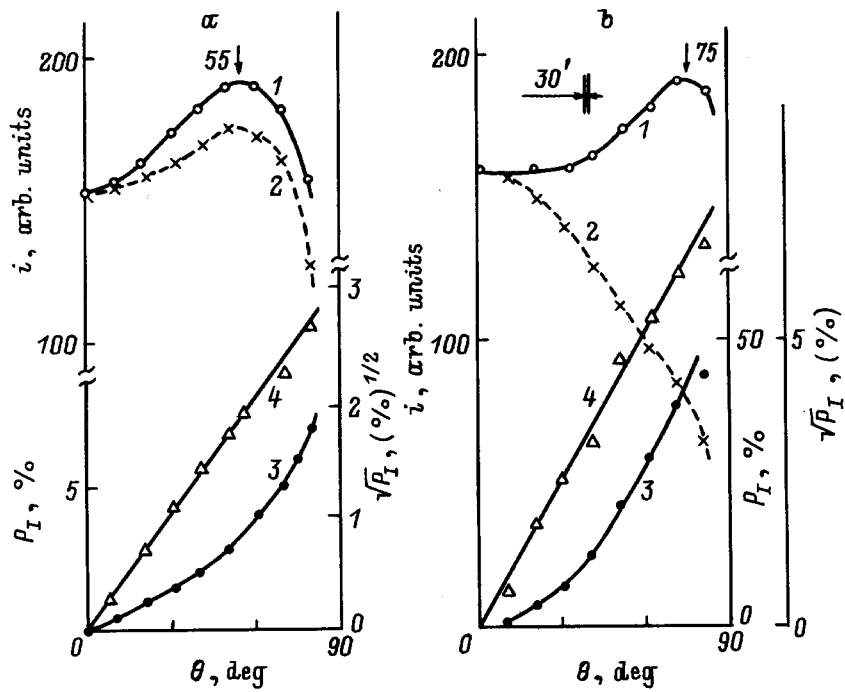


Рис. 3. Зависимость фототоков короткого замыкания (1,2) и коэффициента наведенного фотоплекроизма (3,4) солнечного элемента ПГО/*n*-Si ($T = 300$ К; $\hbar\omega$, эВ: $a - 1.60$, $b - 1.27$).

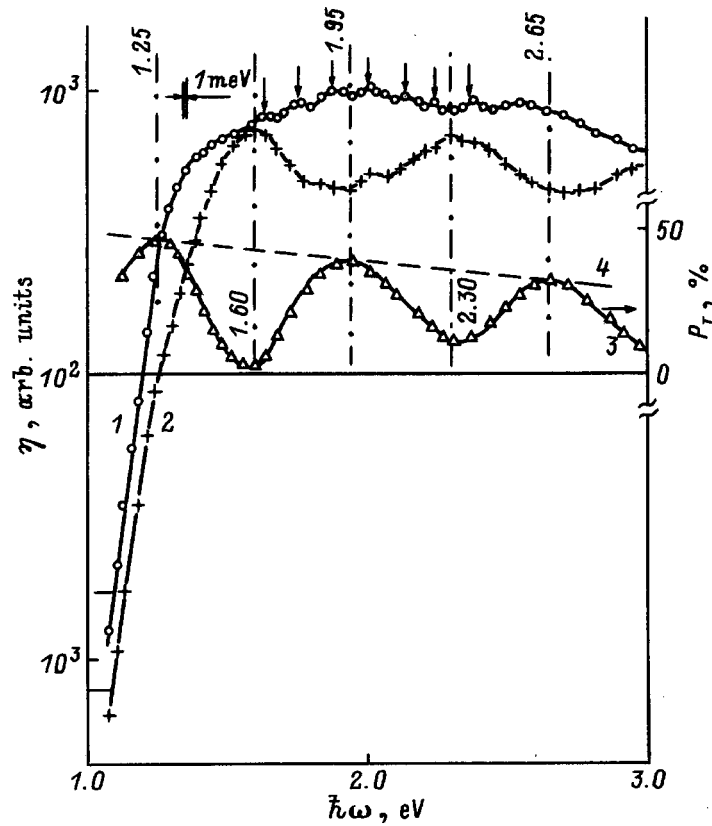


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности (1,2) и коэффициента наведенного фотоплекроизма (3,4) солнечного элемента ПГО/*n*-Si ($T = 300$ К; $\theta = 70^\circ$, 1 — $E \parallel$ ПП, 2 — $E \perp$ ПП).

ризации — i^p и i^s изменяются в противофазе. Так, максимумам в спектральной зависимости $i^p(\hbar\omega)$ при 1.95 и 2.65 эВ отвечают минимумы на кривой $i^s(\hbar\omega)$ и, наоборот, максимумам в спектре $i^s(\hbar\omega)$ при 1.60 и 2.30 эВ отвечают минимумы в спектре $i^p(\hbar\omega)$. Обратим внимание на тот факт, что вблизи энергий фотонов 1.60 и 2.30 эВ происходит сближение между спектральными кривыми $i^s(\hbar\omega)$ и $i^p(\hbar\omega)$, тогда как при энергиях 1.95 и 2.65 эВ, напротив, наблюдается максимальное расхождение между $i^s(\hbar\omega)$ и $i^p(\hbar\omega)$.

Видно, что при сложении поляризационных зависимостей $i^s(\hbar\omega)$ и $i^p(\hbar\omega)$, соответствующему переходу от ЛПИ к естественному излучению, можно получить наблюдаемый при освещении неполяризованным излучением спектр $\eta(\hbar\omega)$, в котором проявившиеся в ЛПИ (рис. 4, кривые 1 и 2) особенности "замыкаются" и поэтому не проявляются. Здесь уместно отметить, что четко проявившаяся в естественном излучении система из 7 эквидистантных максимумов (рис. 1, кривая 2) сохранились и в ЛПИ, но только в поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$.

Если проявившиеся в ЛПИ минимумы при 1.95 и 2.65 эВ или максимумы при 1.60 и 2.30 эВ в зависимостях $\eta^p(\hbar\omega)$ и $\eta^s(\hbar\omega)$ связать с интерференцией излучения в пленке ИТО, тогда оценки толщины пленки дают значение $d \approx 0.47$ мкм, что практически совпадает с измеренной толщиной ИТО.

Наиболее яркое влияние поляризации на фотоактивное поглощение в структурах ИТО/Si отразилось в спектральной зависимости коэффициента наведенного фотоплетохроизма (рис. 4, кривая 3). В ней отчетливо виден осциллирующий характер фотоплетохроизма. Минимумы фотоплетохроизма соответствуют области сближения в спектральных зависимостях $\eta^p(\hbar\omega)$ и $\eta^s(\hbar\omega)$, тогда как максимумы P_I отвечают максимумам в зависимости $\eta^p(\hbar\omega)$ и минимумам $\eta^s(\hbar\omega)$. Поэтому есть основания заключить, что спектральную зависимость наведенного фотоплетохроизма можно в последующем применять для контроля величины и спектрального положения эффекта просветления. Ясно, что эффект максимален в минимумах спектральной зависимости наведенного фотоплетохроизма при $P_I \rightarrow 0$. Поскольку при условии $P_I = 0$ выполняется равенство фототоков $i^p = i^s$, можно считать, что при этом обеспечивается просветление для волн обеих поляризаций. В то же время и при достижении максимумов в зависимостях $P_I(\hbar\omega)$ также происходит просветление. Однако поскольку при этом $i^p > i^s$, можно утверждать, что просветление обеспечивается только для волн $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$, тогда как для поляризации $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$ преобладает отражение, что и вызывает спад i^s относительно i^p .

Если значения наведенного фотоплетохроизма в максимумах зависимости $P_I(\hbar\omega)$ соединить прямой (рис. 4, кривая 4), тогда налицо слабая зависимость P_I от энергии фотонов, как и предсказывает теоретический анализ наведенного фотоплетохроизма [9]. Тогда имеющиеся "провалы" экспериментальной зависимости $P_I(\hbar\omega)$ (кривая 3) относительно экстраполированной по ее макси-

мальным значениям зависимости (кривая 4) наглядно демонстрируют области просветляющего действия пленки ИТО. Максимальные значения P_I^m в соответствии с [9] позволяют оценить величину показателя преломления материала входного окна СЭ $n \approx 1.8-2$, что соответствует ИТО. Наблюдаемый спад P_I^m с ростом энергии фотонов (рис. 4, кривая 4), по-видимому, свидетельствует о некотором снижении n по толщине пленки в направлении к наружной плоскости ИТО.

В заключение укажем, что максимальная азимутальная токовая фоточувствительность в полученных нами СЭ при углах падения $\theta \approx 70^\circ$ достигает 80 мА/(Вт · град) при $T = 300$ К. Следовательно, такие солнечные элементы могут использоваться в качестве селективных поляризационных сенсоров, а сами поляризационные измерения фоточувствительности СЭ — в неразрушающей диагностике готовых структур и технологии создания просветляющих покрытий.

Эта работа была поддержана Комитетом Европейского сообщества (Contract INTAS N 94-3998).

Список литературы

- [1] М.М. Колтун. *Оптика и метрология солнечных элементов* (М., Наука, 1985) с. 280.
- [2] *Солнечная энергетика*, под ред. Ю.Н. Малевского и М.М. Колтуна (М., Мир, 1979) с. 375.
- [3] О.П. Агнихатри, Б.К. Гупта. *Селективные поверхности солнечных установок* (М., Мир, 1984) с. 312.
- [4] А.И. Малик, В.А. Баранюк, В.А. Манассон. *Гелиотехника*, № 1, 3 (1980).
- [5] N. Mardesich. In: *Rec. 15th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, Kissimee, 1981 (N.Y., IEEE, 1981) p. 446.
- [6] Н.В. Суйковская. *Химические методы получения тонких прозрачных пленок* (Л., Химия, 1971) с. 198.
- [7] П.И. Баранский, В.П. Ключков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1975) с. 240.
- [8] Ю.В. Рудь. *Изв. вузов. Физика*, **29**, № 8, 67 (1986).
- [9] G.A. Medvedkin, Yu.V. Rud'. *Phys. St. Sol.*, **A67**, 333 (1981).
- [10] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **26**, 1861 (1992).
- [11] S.G. Konnikov, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', D. Melebaev, A. Berkeliev, M. Serginov, S. Tilevov. *Jap. J. Appl. Phys.*, **32-3**, 515 (1993).
- [12] В.Ю. Рудь. Автореф. канд. дис. (ФТИ РАН, Спб., 1995) с. 17.
- [13] Г.С. Ландсберг. *Оптика* (М., 1976) с. 927.
- [14] Р. Аззам, М. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (М., 1981) с. 584.

Редактор В.В. Чалдышев

Polarization photosensitivity of silicon solar cells with indium-tin-oxide anti-reflection coatings

V.M. Botnaryuk*, A.V. Coval*, V.Yu. Rud'†, Yu.V. Rud',
A.V. Simashkevich*, D.A. Sherban*

* State University of Moldova, Kishinev, Moldova

† State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia
A.F.Ioffe Physicotechnical Institute,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract The photoelectric properties of ITO/*n*-Si solar cells have been studied. A polarization photosensitivity and an increase in the arbitrary quantum efficiency of photoconversion were observed when the reflection losses were reduced as a result of oblique incidence of linearly polarized light on a solar cells from ITO film side. The induced photopleochroism coefficient P_l increased with increasing angle of incidence θ in accordance with the law $P_l \sim \theta^2$. The polarization photosensitivity of solar cells was found to depend on the photon energy of the band gaps of the two materials in contact. The results indicated that the investigated solar cells could be used as selective polarimetric photosensors.