Фоточувствительность тонкопленочных солнечных элементов ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se₂

© Т. Вальтер[×], В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь⁺, Г.В. Шок⁺

[×]Институт физической электроники, 70569 Штуттгарт, Германия 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 тонкопленочных солнечных элементов ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se₂ с применением поляризационной спектроскопии фотоактивного поглощения. Показано, что тонкопленочные солнечные элементы имеют высокую эффективность относительно интенсивности неполяризованного излучения в диапазоне энергий фотонов от 1.2 до 2.5 эВ. Коэффициент наведенного фотоплеохроизма P_I возрастает с увеличением угла падения падающего излучения в соответствии с законом $P_I \sim \theta^2$ и при 70° достигает 17–20% при энергии фотонов 1.3 эВ. Обнаружены также осцилляции фотоплеохроизма. Эти результаты обсуждаются с учетом эффекта просветления. Полученные результаты открывают возможности использования таких солнечных элементов в качестве широкополосных фотосенсоров линейно-поляризованного излучения и контроля процессов получения высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов на основе тройных полупроводников.

Тройные соединения I-III-VI2 уже нашли применение при создании высокоэффективных фотовольтаических преобразователей солнечного излучения, поскольку их электрические и оптические свойства соответствуют оптимальным для такого рода устройств. Поликристаллические тонкие пленки $CuIn_rGa_{1-r}Se_2$ (CIGSe) позволяют реализовать эффективность фотопреобразования солнечного излучения до 17% [1-4]. Дальнейшие оптимизации процессов получения тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ) этого типа и подъем эффективности фотопреобразования требуют углубления исследований взаимосвязи фотоэлектрических параметров с технологическими условиями формирования пленок на основе соединений I-III-VI2 [1,5]. В настоящей работе представлены результаты комплексных исследований фотоэлектрических свойств TCЭ ZnO/CdS/CIGSe с привлечением методики поляризационной спектроскопии фотоактивного поглощения [6].

1. Исследования проводились на тонкопленочных солнечных элементах ZnO/CdS/CIGSe, изготовленных в институте физической электроники (IPE, Germany). Пленки твердого раствора создавались вакуумным термическим испарением компонент из индивидуальных источников. Состав пленок соответствовал отношению In/(Ga + In) = 0.25 и был выбран из требований обеспечения максимальной эффективности фотопреобразования [1]. Пленки наносились на металлизированное молибденовое стекло. Молибден обеспечивал омический контакт к пленке CIGSe. Фоточувствительная структура создавалась осаждением на поверхность CIGSe пленки специально не легированного сульфида кадмия толщиной $\simeq 0.5$ мкм. Затем на поверхность CdS наносилась пленка ZnO толщиной ~ 1 мкм, которая обеспечивала высокое оптическое пропускание и собирание носителей заряда. Технологический цикл создания ТСЭ завершался осаждением на поверхность ZnO токосъемной металлической сетки. В условиях освещения AM-1.5 (100 мBт/см²) эффективность фотопреобразвания в полученных TCЭ при площади активной поверхности до 2 см² находилась на уровне 12–15%.

Конструкция ТСЭ включала обычно 6 раздельных гетероструктур на единой стеклянной подложке, которые затем можно было коммутировать необходимым образом с учетом соотношения их фотоэлектрических параметров.

2. На рис. 1 представлена типичная стационарная вольт-амперная характеристика (ВАХ) одной из таких структур. Пропускное направление в ТСЭ отвечает отрицательной полярности напряжения внешнего смещения на ZnO, что соответствует энергетической диаграмме гетероструктуры [3]. Из рис. 1 (кривая I) видно, что при $U_d > 0.4$ В наблюдается экспоненциальное увеличение прямого тока в соответствии с соотношением

$$I = I_0(\exp eU_d/\beta kT - 1).$$

Типичная для полученных ТСЭ величина показателя $\beta = 2.0-2.2$. Высокое значение β известно также в других типах солнечных элементов на основе CuInSe₂ (CISe) и обычно связывается с рекомбинацией фотогенерированных пар в области пространственного заряда [3,4]. Наблюдаемое при $U_d > 0.7$ В отклонение от экспоненциального закона обусловлено влиянием последовательного сопротивления ТСЭ на прямую ВАХ. В области $U_d > 0.7$ В, как видно из рис. 1, между током и напряжением переходит в линейную

$$U=U_0+R_0\cdot I,$$

где напряжения отсечки U_0 в разных структурах лежат в пределах 0.6–0.7 В, а остаточное сопротивление



Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика TCЭ n-ZnO/n-CdS/p-CIGSe. 1 — прямое смещение, 2 — обратное: T = 300 K. На вставке — конструкция и схема освещения TCЭ.

 $R_0 = 6-16$ Ом при T = 300 К. Обратный ток ТСЭ растет пропорционально напряжению до \simeq 5 В, что отражает определяющий вклад токов утечки в перенос носителей заряда в обратно смещенных структурах. В таблице в качестве иллюстрации приводятся значения некоторых параметров для 6 ТСЭ, размещенных на общей стеклянной подложке. Из таблицы видно, что наряду с R_0 , наблюдается и большой разброс в величинах обратного тока I_R при U_R = 1 В. Пожалуй, наиболее воспроизводимым параметром для полученных в едином технологическом цикле ТСЭ является напряжение отсечки, которое совпадает с фотонапряжением насыщения U_{∞} на этих же структурах и может быть сопоставлено с контактной разностью потенциалов Ф. Относительно хорошая воспроизводимость Ф в этих элементах позволяет считать, что уровень легирования слоев и состав твердого раствора в сравниваемых ТСЭ оказываются достаточно близкими.

3. При освещении ТСЭ возникает фотовольтаический эффект, причем знак фотонапряжения отвечает его отрицательной полярности на ZnO. На рис. 2 (кривая 4) приведена типичная нагрузочная характеристика одного из лучших ТСЭ, характиризуемых коэффициентом заполнения 0.83. В таблице приводятся также значения фотонапряжения холостого хода U_i и тока короткого замыкания i_s , в условиях освещения AM-1.5. В лучших из элементов значение i_s достигает 40 мА/см², что находится на уровне рекордных величин для изучаемой конструкции ТСЭ. Наблюдаемый разброс i_s для сформированных на единой подложке ТСЭ указывает на необходимость совершения технологии в направлении сближения параметров отдельных элементов. Обнаруживаемый разброс параметров ТСЭ влечет за собой понижение эффективности фотопреобразования при увеличении активной площади ТСЭ.

На рис. 2 приводится спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования η , вычисленной как отношение фототока короткого замыкания is к числу падающих фотонов, для нескольких типов фотопреобразователей при T = 300 K в условиях их освещения неполяризованным светом вдоль нормали к фотоприемной плоскости. Видно, что в TCЭ ZnO/CdS/CIGSe фоточувствительность наблюдается в широкой спектральной области от 0.5 до 3.5 эВ. Длинноволновый экспоненциальный край *η* описывается высокой крутизной S = 45-60 эВ⁻¹ для разных ТСЭ (см. таблицу). Энергетическое положение длинноволнового края η в TCЭ на основе CIGSe оказывается смещенным относительно аналогичного края η для структуры CdS/CISe, полученной нанесением пленки CdS толщиной $\simeq 2$ мкм на толстую ($\simeq 0.5$ мм) подложку из *p*-CISe, полученную кристаллизацией стехиометрического расплава. Это смещение происходит в результате замещения



Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для структур ZnO/CdS/CISe/Mo (1), In/CIGSe/Mo (2) и CdS/CISe (3) и нагрузочная характеристика TCЭ ZnO/CdS/CIGSe (4) при T = 300 К (освещение со стороны широкозонной пленки или индия в случае поверхностно-барьерной структуры, неполяризованное излучение: для исключения наложения кривые смещены друг относительно друга по оси ординат.

N элемента	U_0, \mathbf{B}	<i>R</i> ₀ , Ом	i_R , мА ($U = 1$ В)	<i>S</i> , эВ ⁻¹	$\delta_{1/2},$ əB	U_{∞},\mathbf{B}	i_s , mA/cm ²	U_i, \mathbf{B}
							$L\simeq 100\mathrm{mBt/cm^2}$	
1	0.6	16	0.2	55	1.5	0.60	30	0.60
2	0.6	16	0.7	48	1.6	0.62	35	0.62
3	0.7	7.1	0.1	58	1.6	0.65	40	0.68
4	0.6	6.7	50	42	1.5	0.61	28	0.58
5	0.6	11.4	7	48	1.6	0.62	32	0.60
6	0.7	14.5	0.5	52	1.6	0.70	33	0.70

Фотоэлектрические свойства ТСЭ ZnO/CdS/CIGSe при $T = 300 \,\mathrm{K}$

атомов In на Ga [5], тогда как близкая для структур ZnO/CdS/CIGSe и CdS/CISe крутизна длинноволнового края указывает на то обстоятельство, что энергетический спектр твердого раствора CIGSe, как и полностью упорядоченного соединения CISe, характризуется прямыми межзонными переходами. Этот вывод согласуется с результатом [5].

Четкая короковолновая граница фоточувствительности для структуры CdS/CISe (рис. 2, кривая 3) вызвана межзонными переходами в CdS и удалением слоя фотогенерированных пар от активной области TCЭ на расстояния, превышающие длину диффузионного смещения дырок в CdS. Аналогичный по спектральному положению и физической природе коротковолновый спад η вблизи ширины запрещенной зоны CdS, как видно из рис. 2 (кривая 1), проявлялся и в TCЭ ZnO/CdS/CIGSe. Однако из-за существенно меньшей толщины слоя CdS в последнем случае спад η оказывается намного слабее.

Для выявления роли пленок CdS и ZnO в коротковолновой фоточувствительности ТСЭ на основе поликристаллических пленок CIGSe были получены также поверхностно-барьерные структуры In/CIGSe. Типичная спектральная зависимость η одной из таких структур приведена на рис. 2 (кривая 2). Длинноволновый край η в этих структурах по спектральному положению и крутизне совпадает с характерными для ТСЭ ZnO/CdS/CIGSe, что служит еще одним свидетельством в пользу его связи с прямыми межзонными переходами электронов в энергетическом спектре CIGSe. C poстом энергии фотонов вплоть до 3 эВ фоточувствительность структур In/CIGSe не обнаруживает выраженного коротковолнового спада, что свидетельствует о высокой эффективности собирания фотогенерированных пар поверхностно-барьерным переходом. Переходя к ТСЭ (рис. 2, кривая 1), следует отметить, что возникающий спад η при $\hbar\omega > E_G^{
m CdS}$ даже в условиях низких толщин CdS обусловлен влиянием поглощения излучения в широкозонной пленке CdS, а при $\hbar\omega > E_G^{\rm ZnO}$ и в пленке ZnO.

Спектральный контур $i(\hbar\omega)$ для отдельных ТСЭ, сформированных на единой стеклянной подложке, оказался хорошо воспроизводимым. Полная ширина их спектральной характеристики $\eta(\hbar\omega)$ на полувысоте $\delta_{1/2} = 1.5 - 1.6$ эВ для различных ТСЭ (см. таблицу) и характеризует их как широкополосные фотопреобразователи естественного излучения.

Следует также отметить, что в спектральных зависимостях $\eta(\hbar\omega)$ ТСЭ воспроизводимо проявляется система эквидистантных пиков. В лучших из этих структур (рис. 2, кривая 1) в спектре η можно выделить 7 пиков. Если связывать их проявление с интерференцией излучения в пленке ZnO, тогда оценка дает толщину, совпадающую с измеренным значением. Проявлением интерференционных особенностей в фоточувствительности ТСЭ есть свидетельство достаточно высокого структурного совершенства составляющих их поликристаллических пленок.

При переходе к поверхностно-барьерным структурам, построенным на аналогичных ТСЭ пленках CIGSe, сохранился широкополосный характер спектров фоточувствительности, однако отсутствует свойственная ТСЭ система максимумов (рис. 2, кривые 1 и 2). Эти особенности позволяют считать оба типа энергетических барьеров (In/CIGSe и CdS/CIGSe) достаточно эффективными при подавлении рекомбинационных потерь на поверхности *p*-CIGSe, а интерференционные пики η (рис. 2, кривая 1) связывать с оптическими процессами в пленках ZnO.

В случае структур CdS/CISe, как следует из рис. 2 (кривая 3), также четко проявляется и во всем диапазоне максимальной фоточувствительности система из 6 эквидистантных пиков, которая согласуется с интерференцией падающего излучения в пленке CdS.

4 При освещении тонкопленочных структур ZnO/CdS/CIGSe линейно-поляризованным излучением (ЛПИ) вдоль нормали к поверхности ZnO фототок короткого замыкания оказывается независимым от положения плоскости поляризации излучения Е и это позволяет сделать заключение о том, что естественный фотоплеохроизм P_N в изготовленных с использованием анизотропных веществ (CIGSe, CdS и ZnO [7-10]) гетероструктурах отсутствует. Такая ситуация может быть результатом поликристаллического строения пленок или же текстурирования, когда тетрагональная и гексагональные оси преимущественно ориентируются вдоль нормали к поверхности ZnO.

Как только угол падения Θ ЛПИ становится отличающимся от 0°, фототок короткого замыкания во всем диапазоне фоточувствительности от 0.5 до 3.5 эВ во всех исследованных ТСЭ начинал проявлять зависимость от ориентации электрического вектора световой волны **E** относительно плоскости падения (ПП) излучения на



В случае же высокоэффективных ТСЭ, обладающих зеркальной поверхностью ZnO, для обеих поляризаций фототок с ростом угла падения начинает возрастать, как видно из рис. 3 (кривые 1 и 2). Это может происходить вследствие устранения потерь на отражение не только для p-, но и для s-волны, т.е. наступает просветление для излучения обеих поляризаций. В выполненных ранее исследованиях этот эффект не проявлялся и поэтому оптические процессы контролировались соотношением Френеля [15,16].

Коэффициент наведенного наклонным падением ЛПИ фотоплеохроизма, определяемый из соотношения

$$P_I = (i^p - i^s)/(i^p + i^s),$$

с ростом угла падения во всей области фоточувствительности ТСЭ, как видно из рис. 2 (кривые 3 и 4), плавно растет по квадратичному закону $P_I \sim \Theta^2$, что находится в соответствии с [15].

Следует отметить, что рассмотренная здесь особенность i^p и $i^s(\Theta)$ может найти применение для контролирования эффекта просветления ТСЭ. Очевидно, что полному просветлению отвечает условие, когда поляризационная разность фототоков $\Delta i = i^p - i^s$ и, соответственно, коэффициент наведенного фотоплеохроизма устремляются к нулю.

5. Типичный для полученных ТСЭ пример спектральных зависимостей фототоков i^p и i^s при одном из фиксированных углов падения $\Theta = 70^\circ$ приведен на



Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η^p (1), η^s (2) и коэффициента наведенного фотоплеохроизма (3) ТСЭ ZnO/CdS/CIGSe/Mo ($\Theta = 70^\circ$).



Рис. 3. Зависимости фототоков короткого замыкания $i^p(1)$ и $i^s(2)$ и коэффициента наведенного фотоплеохроизма (3, 4) от угла падения ЛПИ на приемную плоскость ТСЭ ZnO/CdS/CIGSe при T = 300 К ($\hbar \omega = 1.33$ эВ).

приемную плоскость ZnO. Периодическая зависимость фототока от азимутального угла φ между **E** и ПП при Θ = const во всем диапазоне фоточувствительности TCЭ следовала закону

$$i_{\varphi} = i^p \cos^2 \varphi + i^s \sin^2 \varphi,$$

где фототоки i^p и i^s соответствуют поляризациям $\mathbf{E} \parallel \Pi \Pi$ и $\mathbf{E} \perp \Pi \Pi$ соответственно.

Типичные зависимости фототоков *i^p* и *i^s* от угла падения ЛПИ для одного из ТСЭ представлены на рис. 3 (кривые 1 и 2). Видно, что при $\Theta = 0^{\circ}$ значения *i^p* и *i^s* совпадают, а различие между ними возникает только при $\Theta > 0^{\circ}$. Полученные для ТСЭ угловые зависимости обнаруживают новую особенность по отношению к результатам исследований наведенного фотоплеохроизма [11–15]. Действительно, как видно из рис. 3 (кривые 1 и 2), фототоки i^p и i^s обнаруживают сходное поведение. Вначале они увеличиваются с ростом Θ , достигают при определенных для каждой из поляризаций углах падения своего максимального значения и только после этого наступает их быстрое падение. Согласно соотношениям Френеля, для амплитудных коэффициентов прохождения световой волной границы раздела двух сред воздух-проводник такое поведение должно наблюдаться только для i^p , тогда как фототок i^s должен монотонно падать с ростом $\Theta > 0^{\circ}$ [16,17]. Выполненные ранее исследования для случая совершенной фотоприемной плоскости структур согласуются с этой моделью [11–15]. Ухудшение качества поверхности полупроводника обычно приводило к тому, что обе зависимости $i^p(\Theta)$ и $i^s(\Theta)$

рис. 4. Видно, что при наклонном падении ЛПИ на приемную плоскость ZnO TCЭ широкополосный характер фотовольтаического эффекта наблюдается для обеих поляризаций излучения, причем во всем диапазоне фоточувствительности сохраняется соотношение $i^p > i^s$, в результате чего поляризационная разность Δi имеет положительный знак. Аналогичные закономерности обнаруживаются в изученном диапазоне углов падения $0^\circ < \Theta < 90^\circ$. С ростом Θ спектральные кривые Δi сближаются с $i^p(\hbar\omega)$.

В соответствии с [15] коэффициент наведенного фотоплеохроизма помимо угла падения определяется еще и показателем преломления *n*. По этой причине фотоплеохроизм TCЭ ZnO/CdS/CIGSe оказывается более низким, чем для CdS/CISe [19]. Сделанная на основании максимального значения $P_I = 17-20\%$ для TCЭ при $\hbar\omega = 1.3$ эВ и $\Theta = 70^{\circ}$ оценка показателя преломления дает величину n = 1.5-1.7, которая из-за просветления оказывается несколько ниже известного значения n = 2.0 для ZnO [20]. Последнее может быть связано с тем, что в [15] интерференция в учет не принималась вовсе.

Спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоплеохроизма ТСЭ (рис. 4, кривая 3) обнаруживает четкие осцилляции, сопутствующие интерференционным эффектам. Видно, что зависимость коэффициента фотоплеохрозма от энергии фотонов оказывается существенно сильнее и поэтому проявляется более ярко, чем для фототоков (рис. 4, кривые 1 и 2). Если в отсутствие интерференции наведенный фотоплеохроизм неселективен и сохраняется практически постоянным во всем диапазоне фоточувствительности [12,13], то как только возникают условия для интерференции в спектральной зависимости фотоплеохроизма возникают яркие осцилляции.

Таким образом, в результате применения метода поляризационной спектроскопии фотоактивного поглощения к тонкопленочным солнечным элементам ZnO/CdS/CIGSe (a) установлена возможность их применения в новой для этих приборов функции — широкополосных фотоанализаторов ЛПИ, а также (б) обнаружена чувствительность фотоплеохроизма к оптическому качеству широкозонного окна гетероструктуры. Необходимое для обеспечения высокой эффективности фотопреобразования в ТСЭ просветление вызывает подавление наведенного фотоплеохроизма, что может найти применение при развитии технологии создания высокоэффективных солнечных элементов.

Работа поддержана грантом INTAS No 94-3998.

Список литературы

- L. Stolt, J. Hedstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthevs, H.W. Schock. Appl. Phys. Lett., 62, 597 (1993).
- [2] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, T. Wada. Jpn. J. Appl. Phys., 34, L 1141 (1995).
- [3] Ch. Goradia, M. Ghalla-Goradia. Solar. Cells., 16, 611 (1986).

- [4] R.R. Potter. Solar. Cells., 16, 521 (1986).
- [5] T. Yamaguchi, M. Suzuki, Y. Yamamoto, Y. Demizu, T. Tanaka, A. Yoshida. Cryst. Res. Technol., 31, 481 (1996).
- [6] Yu.V. Rud'. Jpn. J. Appl. Phys., 32–3, 512 (1986).
- [7] А.А. Абдурахимов, Ю.В. Рудь. ФТП, 16, 959 (1982).
- [8] А.А. Абдурахимов, Б.Х. Байрамов, А. Гейнрик, Ю.В. Рудь. ФТТ, 24, 2495 (1982).
- [9] И.В. Боднар, А.А. Вайполин, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 28, 1763 (1994).
- [10] И.В. Боднар, А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 28, 1322 (1994).
- [11] Ю.В. Рудь. Изв. вузов. Физика, 29, 68 (1986).
- [12] S.G. Konnikov, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', D. Melebaev, A. Berkeliev, M. Serginov, S. Tilevov. Jpn. J. Appl. Phys., 32–3, 515 (1993).
- [13] Ю.В. Жиляев, Н. Назаров, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Л.М. Федоров. ФТП, 28, 1820 (1994).
- [14] D. Melebaev, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. Cryst. Res. Technol., 31, 481 (1981).
- [15] G.A. Medvedkin, Yu.V. Rud'. Phys. St. Sol. (a), 67, 333 (1981).
- [16] Г.С. Ландсберг. Оптика (М., 1976).
- [17] R.H. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- [18] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. 3th Workshop. Expert evaluation and control of compound semicond. (Freiburg, Germany, 1996) p. 31.
- [19] В.Ю. Рудь. Автореф. канд. дис. (ФТИ РАН, СПб., 1995).
- [20] Физико-химические свойства полупроводниковых материалов (М., Наука, 1978).

Редактор В.В. Чалдышев

Photosensitivity of thin film ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se₂ solar cells

T. Walter*, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'+, H.W. Schock*

*Institut für Physikalishe Elektronik, Universitat Stuttgart, D-70569 Stuttgart, Germany State Technical University, St.Petersburg 195251, Russia +A.F. loffe Physicotechnical Institute Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Photoelectrical of thin film properties ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se₂ solar cells are studies by the polarization photoabsorption spectroscopy. It was shown that the thin film solar cells are highly efficient in relation to the intensity of nonpolarized radiation in the range of the photon energy from 1.2 to 2.5 eV. The induced photopleochroism coefficient P_1 increased with the increas of the angle Θ of the oblique in accordance with the law $P_I \sim \Theta^2$ and at 70° it reached 17–20% at 1.3 eV. Oscillation were also observed for the photopleochroism. The results are discussed in terms of the anti-reflection effect. The results obtained open the possibility of using this heterostructures as broadband linearly polarized radiation photosensors and for controlling the obtaining of making thin film solar cells on the basis of ternary semiconductors compounds.