

УДК 517.977

АКТИВНЫЕ СЛОИ ЛЕГИРОВАННЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.В. Малютина-Бронская¹, В.Б. Залесский¹, Т.Р. Леонова¹,
А.М. Поликанин¹, В.А. Мудрый¹, А.В. Семченко², В.В. Сидский²

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск
²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель

ACTIVE LAYERS DOPED WITH RARE-EARTH METALS FOR INCREASED EFFICIENCY SOLAR CELLS

V.V. Malyutina-Bronskaya¹, V.B. Zalesskiy¹, T.R. Leonova¹,
A.M. Polikanin¹, V.A. Mudryy¹, A.V. Semchenko², V.V. Sidskiy²

¹B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS Belarus, Minsk
²F. Scorina Gomel State University, Gomel

В данной работе представлены фотоэлектрические характеристики структур Al-Ni/ZnO:Er/Si, полученных методом магнетронного напыления, и структур Al-Ni/ZnO:Tb/Si, полученных комбинированным методом с использованием электрохимического осаждения и магнетронного напыления.

Ключевые слова: золь-гель, ZnO, фотоэлектрические характеристики, электрохимическое осаждение, магнетронное напыление.

This paper presents the characteristics of photovoltaic structures Al-Ni/ZnO:Er/Si, obtained by magnetron sputtering, and structures Al-Ni/ZnO:Tb/Si, obtained by the combined method using electrochemical deposition and magnetron sputtering.

Keywords: sol-gel, ZnO, photoelectric characteristics, electrochemical deposition, magnetron sputtering.

Введение

Наиболее существенными механизмами, понижающими эффективность фотоэлементов, являются неполное поглощение солнечного спектра и термализация фотоэлектронов, возбужденных фотонами с энергией, существенно превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника. Два этих механизма ответственны за потерю почти 50% солнечной энергии. Устранить эти потери возможно несколькими способами, например, за счет более эффективного использования солнечного спектра. Для этого можно использовать несколько гетеропереходов с разной шириной запрещенной зоны, максимально перекрывающих солнечный спектр, – так называемые «тандемные» солнечные элементы. Также возможна ситуация, когда каждому индивидуальному элементу соответствует определенный гетеропереход, использующий соответствующую часть солнечного спектра. Еще один способ – это трансформировать широкий солнечный спектр в спектр с узким распределением фотонов по энергии вблизи оптимального для конкретного полупроводника значения, например 1,1 эВ для кремния [1].

Обычные фотоэлементы эффективно преобразуют энергию солнечного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов (500–900 нм). Имеется возможность повысить КПД фотоэлемента в области ниже 500 нм и выше 900 нм.

В новейших СЭ повышение КПД достигается за счет расширения спектра «действенного» солнечного излучения. Идея конверсии длин волн излучения в фотоэлектричестве заключается в возможности, используя необходимые материалы, изменить солнечный спектр с тем, чтобы задействовать фотоны, энергии которых не соответствуют диапазону поглощения фотоэлектрических приборов. Поглощение фотона, а затем испускание одного или нескольких фотонов с более низкой энергией называется преобразованием с повышением частоты, или «даун-конверсией», в то время как поглощение двух и более фотонов, а затем испускание одного фотона с более высокой энергией называется преобразованием с понижением частоты, или «ап-конверсией» [2], [3].

Один из методов повышения эффективности солнечных фотоэлементов связан с достижениями в синтезе нанокристаллов [4], [5]. Варьируя размеры кристаллов, можно управлять длиной волны испускаемого излучения. Тем не менее, в процессе синтеза нанокристаллов всегда имеется некоторое распределение размеров кристаллов, отсюда возникает распределение в общем спектре поглощения и испускания.

Материалами, являющимися альтернативой полупроводниковым кристаллам, могут быть смеси редкоземельных металлов (РЗМ), которые характеризуются сильной люминесценцией в

видимом диапазоне [6]. Люминесцентные преобразователи солнечного излучения используют люминесцентную среду для изменения длины волны фотонов, энергия которых превышает допустимый диапазон энергий полупроводникового прибора. Использование люминесцентных преобразователей обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами повышения эффективности солнечных батарей. Прежде всего, преобразователи являются внешними дополнительными приспособлениями, поэтому не требуется модификация самих фотоэлементов. Преобразователь способен поглощать как прямое, так и рассеянное излучение, тем самым значительно повышая используемую спектральную плотность.

Используя один или оба из этих процессов, можно повысить ток, накапливаемый в солнечном элементе. Одним из уникальных преимуществ данной концепции является его совместимость со множеством существующих технологий производства солнечных элементов, так как модифицируется только поступающий спектр солнечной энергии (рисунок 0.1).

В данной статье рассматриваются свойства люминесцентных плёнок ZnO, легированных редкоземельными металлами.

1 Методика эксперимента

Слои ZnO, легированные Er, формировались на кремнии методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени с добавлением Er в среде аргона с кислородом (10% Ar, 90% O₂) при различных технологических параметрах. В качестве подложек использовался кремний КДБ-1. После синтеза проводились термические отжиги в температурном диапазоне 600^oC – 1000^oC.

Для получения плёнок ZnO, легированного Tb, использовали электрохимическое осаждение ионов тербия из 0,01 М солянокислого раствора, который получали из карбоната тербия.

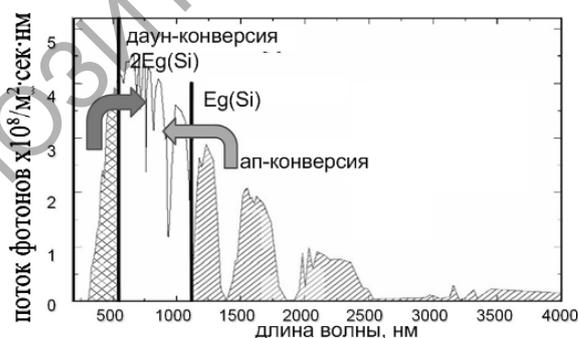
В электрохимической ячейке использовали проволочный платиновый анод, где в качестве катода были использованы пластины кремния. Осаждение проводили при плотностях тока 0,15 А/дм². Напряжение ячейки 15 В. Образцы после осаждения сушили в течение 10 минут в термостате при температуре 85^oC. На поверхность кремниевых пластин осаждали оксид цинка магнетронным распылением. Напыление Ni–Al контактов проводилось на стандартной промышленной установке методом термического напыления в едином процессе через биметаллические маски круглой формы площадями 1 мм² и 0,2 мм².

Исследования фотолюминесценции (ФЛ) проводились с помощью ксеноновой лампы мощностью 1000 Вт в качестве источника возбуждения, в комбинации с дифракционным монохроматором (600 линий/мм, фокусное расстояние ~ 0.3 м). Измерение ФЛ проводилось при комнатной температуре.

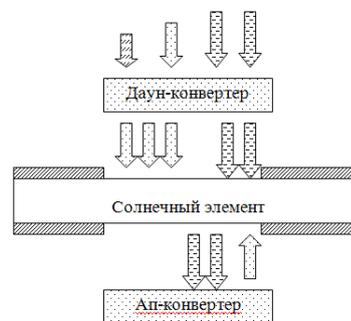
При исследовании образцов на фоточувствительность использовался метод LBIC (Light Beam Induced Current) – сканирующая лазерная микроскопия. Данный метод включает пошаговое сканирование поверхности опытных образцов фотоприемников по координатам X и Y с использованием в качестве источника излучения полупроводникового лазера, а в качестве измерителя фотоотклика и, соответственно, распределенной чувствительности в виде множества значений токов $X \cdot Y$ – цифрового мультиметра.

2 Результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ плёнок ZnO, легированных Er³⁺, отожженных на воздухе при разных температурах, приведены на рисунке 2.1 а). Для всех плёнок ZnO, легированных Er³⁺ после термообработки в интервале 600–900 С, на спектрах ФЛ обнаружено желтое излучение. Замечено, что данное желтое свечение уменьшается с увеличением температуры отжига.



а)



б)

Рисунок 0.1 – Спектр солнечного света (а) и образцовая структура для преобразования спектра солнечного элемента (б)

Одной из причин этого, вероятно, является образование связей $Eg-V_O$ в пленках $ZnO:Er$. Другая причина изменения интенсивности желтой полосы 1.94 эВ состоит в локализации примесных состояний Er при $Er-O_i$. Хорошо известно, что ионы Er^{3+} дают видимую люминесценцию в спектральной области 500–600 нм (2.07–2.48 эВ). Поскольку интенсивность излучения, обусловленного собственными точечными дефектами такими, как O_i и V_O , в ZnO достаточно велика, то обнаружить узкие линии, связанные с Er в зеленой области спектра, не удалось. Однако, из рисунка 2.1 а) отчетливо видно, что пленки $ZnO:Er$ обладают люминесценцией в области 1.54 мкм. Этот результат однозначно подтверждает то, что ионы Er^{3+} были внедрены в решетку ZnO в процессе магнетронного распыления.

На рисунке 2.1 б) показаны спектры ФЛ пленок ZnO , легированных тербием при напылении на подложки Si и отожженных при 900 °C и 1000°C. Как видно, для образцов характерно наличие трех хорошо разрешаемых полос 1.93, 2.27 и 2.56 эВ с доминирующей полосой 2.27 эВ (зеленая люминесценция). Эти полосы могут быть отнесены к оптическим переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$

($j = 3, 5, 6$) ионов Tb^{3+} в матрице ZnO . В этом случае, в отличие от пленок $ZnO:Er$, не наблюдалось эффекта исчезновения полос и перераспределения их относительной интенсивности из-за перестройки дефектов структуры, а был достигнут реальный эффект легирования пленок ZnO ионами РЗМ.

Наличие неоднородностей параметров материала (концентрации носителей, плотности дефектов и т. п.) приводит к разбросу электрических и оптических характеристик элементов. LBIC регистрирует неоднородности, обусловленные структурными дефектами фоточувствительных слоев исследуемой структуры. Данные LBIC (рисунок 2.2) показали, что практически вся поверхность исследуемых структур, за исключением областей, где нанесены контактные площадки, фоточувствительна. Разные значения фототока в зависимости от пространственного положения лазерного луча могут объясняться присутствием в образцах макроскопических потенциальных барьеров, связанных с микроструктурной [7] и различными неоднородностями пленки.

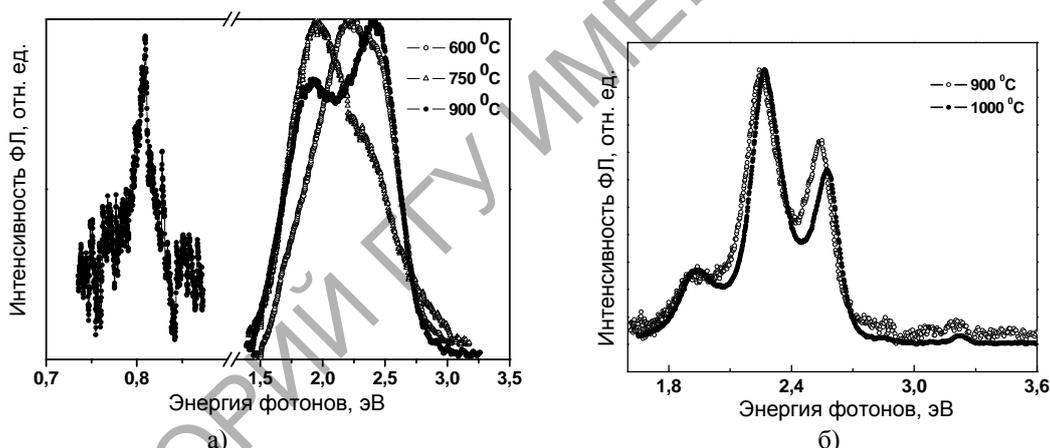


Рисунок 2.1 – Спектры ФЛ пленок $ZnO:Er/Si$ (а) и пленок $ZnO:Tb/Si$ (б) для различных температур отжига

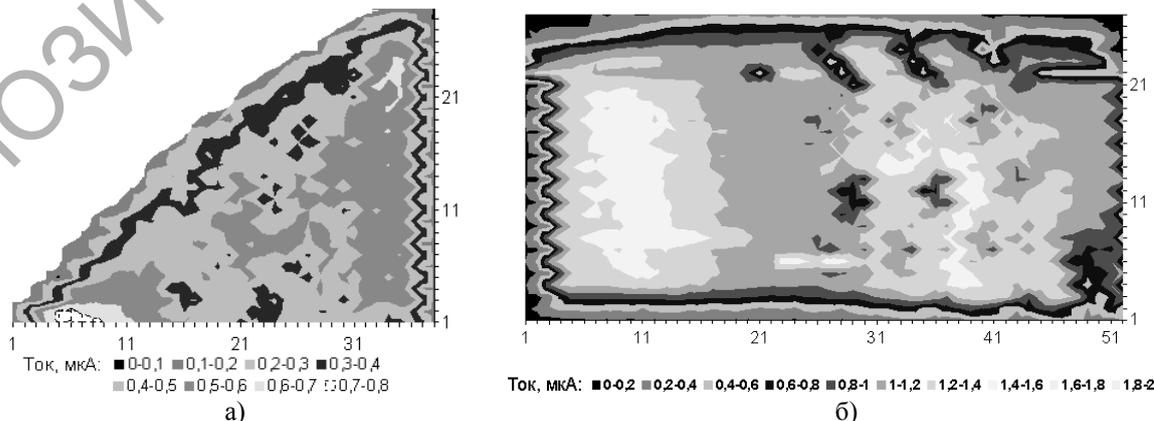


Рисунок 2.2 – Распределение чувствительности по площади (LBIC) для структур $ZnO:Er/Si$ (а) и $ZnO:Tb/Si$ (б)

На рисунке 2.3 представлен спектр фото-ЭДС структур ZnO:RE/Si. Максимальное значение фото-ЭДС приходится на длину волны 800 нм и 750 нм для структур Al-Ni/ZnO:Er/Si и Al-Ni/ZnO:Tb/Si, соответственно. Это свидетельствует о том, что основной вклад в возникновение фото-ЭДС вносят носители заряда в результате примесного поглощения. В диапазоне длин волн от 400 нм до 600 нм появляется хвост, связанный с вкладом в фотопроводимость окиси цинка.

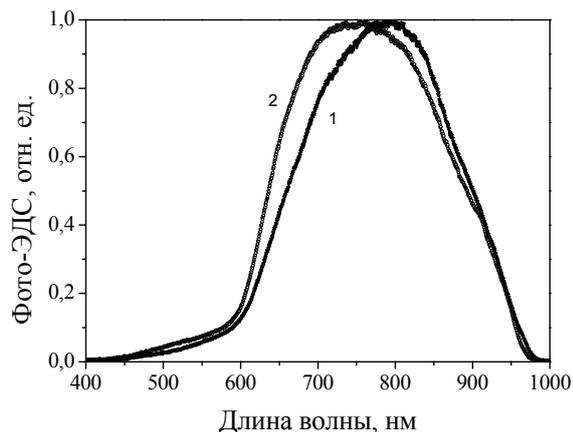


Рисунок 2.3 – Спектральное распределение фото-ЭДС для структур Al-Ni/ZnO:Er/Si (1) и Al-Ni/ZnO:Tb/Si (2)

Выводы

Таким образом, в ходе исследования было обнаружено, что структуры ZnO:RE/Si являются чувствительными к излучению широкого спектрального диапазона. Эксперименты по обнаружению высокоинтенсивной видимой люминесценции и фото-ЭДС, обусловленной примесными ионами РЗМ в пленках ZnO, указывают на возможность создания высокоэффективных

люминесцирующих покрытий для использования их в качестве даунконвертеров как в солнечных элементах на основе кремния, так и для соответствующего совершенствования технологии изготовления солнечных элементов на основе халькопиритных полупроводников CIGS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Green, M. Third Generation Photovoltaics / M. Green. – Springer. – 2003.
2. Trupke, T. Improving Solar Cell Efficiencies by Up-Conversion of Sub – Band – Gap Light / T. Trupke, M. Green, P.P. Würfel // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92, № 7. – P. 4117–4122.
3. Trupke, T. Improving solar cell efficiency by down – conversion of high-energy photons / T. Trupke, M. Green, P.P. Würfel // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92. – P. 1668–1679.
4. Nanocrystalline Luminescence Solar Converters / B. Jones [et. al.] // Photovoltaic Material. – 2004. – Vol. 3. – P. 65–72.
5. Chen, J. Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing // J. Chen, J.X. Zhao // Sensors. – 2012. – Vol. 12. – P. 2414–2435.
7. Холодков, А.В. Особенности люминесценции Er^{3+} в легированном галогенами аморфном диоксиде кремния / А.В. Холодков, К.М. Голант, Л.Д. Исакова // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2008. – Т. 64. – С. 66–80.
8. Малютина-Бронская, В.В. Электрические свойства пленок оксида цинка легированных редкоземельными элементами / В.В. Малютина-Бронская, В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова // Доклады БГУИР. – 2011. – № 6. – С. 39–43.

Поступила в редакцию 05.07.12.