

Наногетероструктуры Si–Ge–GaAs для фотоэлектрических преобразователей

© О.П. Пчеляков, А.В. Двуреченский, А.И. Никифоров, Н.А. Паханов,
Л.В. Соколов, С.И. Чикичев, А.И. Якимов

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: pch@isp.nsc.ru

Синтез из молекулярных пучков в сверхвысоком вакууме является перспективным методом получения многослойных полупроводниковых тонкопленочных композиций для высокоэффективного преобразования тепловой и солнечной энергии в электричество, когда необходимо создание каскадных преобразователей со сложным оптимизированным химическим составом и профилем легирования. До недавнего времени нанотехнологии, связанные с получением гетероструктур, включающих квантовые ямы, сверхрешетки и квантовые точки, для фотоэлектрического преобразования не применялись. Проведен анализ состояния технологических разработок в этой области.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 03-02-16506, 03-02-16468 и 03-02-16085), Межотраслевой научно-технической программой „Физика твердотельных наноструктур“ (грант № 98-1100), грантом поддержки ведущих научных школ России НШ-533-2003-2 и Межвузовской научной программой „Университеты России — фундаментальные исследования“ (грант № 4103).

1. Введение

Повышение эффективности и экономических показателей энергоустановок на основе полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) является важнейшей проблемой, актуальной для физики конденсированных сред, явлений переноса, энергетики, вычислительной математики и физикохимии, не только с фундаментальной, но и с прикладной точки зрения. Решение этой проблемы возможно при использовании в качестве ФЭП каскадных многослойных гетероструктур с пленками InAs–GaAs–AlAs, фосфор- и азотсодержащих соединений и наногетероструктур со сверхрешетками и квантовыми точками (КТ) [1–3]. Первые солнечные элементы (СЭ) на основе соединений GaAlAs/GaAs были получены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе методом жидкофазной эпитаксии [4]. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) в сверхвысоком вакууме также является перспективным методом получения многослойных полупроводниковых тонкопленочных композиций для высокоэффективного преобразования тепловой и солнечной энергии в электричество. Особенно важно использовать такие высокоточные технологии, как МЛЭ, когда необходимо создание каскадных тонкопленочных ФЭП со сложным оптимизированным химическим составом и профилем легирования гетероструктур. До недавнего времени нанотехнологии, связанные с получением гетероструктур, включающих квантовые ямы, сверхрешетки и КТ, для фотоэлектрического преобразования практически не применялись. Настоящая работа посвящена анализу состояния технологических разработок в этой области.

2. Гетероструктуры на основе соединений $A^{III}B^V$

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ с фосфором и азотом обладают уникальной совокупностью физических и химических свойств, что делает их весьма перспективными для включения в конструкции высокоэффективных приборов опто- и микроэлектроники. В настоящее время полупроводниковые гетероструктуры на основе соединений элементов групп III и V таблицы Менделеева (Al, Ga, In и N, P, As) используются в качестве каскадных преобразователей солнечной энергии в системах как с концентраторами света, так и без них. В перспективе ожидается, что эффективность многослойных преобразователей солнечной энергии InGaAsP/GaAsN/GaAs может составить 40%, что вдвое выше, чем у самых современных кремниевых солнечных батарей.

Принцип многокаскадного СЭ был предложен в 1955 г. [4], однако его реализация стала возможной только в 80-х годах благодаря появлению технологий MOCVD и молекулярной эпитаксии, которые позволили получать тонкие слои AlGaAs/GaAs, соединенные туннельными гетеропереходами. В то же время предсказанная эффективность преобразования, близкая к 30%, не была достигнута из-за трудностей изготовления совершенных туннельных диодов и проблем, связанных с окислением слоев AlGaAs [5]. Совершенные и стабильные туннельные диоды удалось создать позже в виде двойных гетероструктур (DH), в которых собственно туннельный $p^+ - n^+$ -переход помещен в тонкие широкозонные p^+ - и n^+ -обкладки. Дальнейший успех связан с заменой AlGaAs-материала верхнего $p - n$ -перехода на InGaP, что позволило создать монолитный двухпере-

ходный СЭ площадью 4 см^2 с КПД 30.3% [6]. Было установлено, что $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ является наиболее удобным материалом для верхнего перехода СЭ, поскольку он имеет ширину запрещенной зоны $E_g = 1.9 \text{ eV}$, близкую к оптимальной в паре с GaAs ($E_g = 1.42 \text{ eV}$), и не подвержен окислению. Двойная структура верхнего p - n -перехода $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ и GaAs — имеет теоретический предел 34%. Параметры решеток этих материалов и генерируемых в них фототоки могут быть согласованы, а верхний и нижний p - n -переходы соединены туннельным диодом. Экспериментальные исследования и теоретические расчеты позволили оптимизировать толщины слоев (для согласования токов) и уровни легирования, что привело к созданию каскадных СЭ [7]. Основные проблемы, связанные с получением высоких КПД, были обусловлены низкими электрофизическими характеристиками гетероэпитаксиальных слоев, поэтому существует необходимость их улучшения, а также повышения качества туннельных диодов. Критическим параметром для туннельных диодов является величина „пикового“ тока, необходимая для уменьшения последовательного сопротивления СЭ. Перечислим основные причины, ограничивающие эффективность СЭ.

- 1) Омические потери на контактном сопротивлении и сопротивлении растекания.
- 2) Рекомбинация носителей на внешней поверхности и поверхностях раздела слоев.
- 3) Рекомбинация носителей в объеме СЭ.
- 4) Рассогласование слоев по параметру кристаллических решеток.
- 5) Дефекты структуры в слоях и на границах раздела.
- 6) Неполное собирание фотогенерированных носителей.
- 7) Недостаточное использование „рабочей“ части солнечного спектра.

3. Гетероструктуры для фотопреобразователей на германиевых и кремниевых подложках

В настоящее время гетероструктуры InGaP/GaAs для СЭ выращиваются на подложках GaAs и Ge и применяются в системах энергоснабжения космических аппаратов. Однако широкому использованию таких преобразователей препятствует высокая стоимость монокристаллических подложек GaAs и Ge, а также вдвое больший удельный вес этих материалов по сравнению с кремнием. Несмотря на эти недостатки, такие преобразователи с большим успехом используются в качестве источников питания в космических аппаратах и мобильных наземных системах. Переход на германиевые подложки вызван более низкой стоимостью и большей прочностью Ge по сравнению с GaAs. Однако для дальнейшего снижения стоимости СЭ на основе материалов III–V групп необходим переход на еще более дешевые подложки из Si большей площади. В настоящее время эта задача является одной из приоритетных в фотоэлектрическом

преобразовании. Основной материаловедческой задачей при этом является согласование параметров кристаллических решеток пленки и подложки, расхождение которых составляет единицы процентов. В ИФП СО РАН экспериментально разработаны новые подходы к решению этой задачи. Они основаны на использовании специальных приемов подавления образования антифазных доменов в слоях GaAs на Ge [8] и так называемых искусственных подложек с буферными слоями твердых растворов GeSi и низкотемпературного кремния [9,10].

Дислокационная структура пленок твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ довольно подробно исследовалась в течение последних 15 лет. Характерная плотность прорастающих дислокаций (ПД) в пленках постоянного состава для слоев $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ находится на неприемлемом для применения уровне 10^8 – 10^9 см^{-2} . Наиболее распространенная температура роста таких гетероструктур 550°C . Большая плотность ПД в таких гетероструктурах обусловлена большой плотностью коротких дислокаций несоответствия, каждая из которых связана с поверхностью слоя парой сегментов — пронизывающих дислокаций. Даже на самой начальной стадии пластической релаксации, не превышающей 1%, плотность ПД в подобном образце находится на уровне 10^7 см^{-2} (такую же величину имеет плотность зародившихся дислокаций несоответствия), к концу пластической релаксации плотность ПД возрастает до 10^8 см^{-2} .

Для преодоления недостатков, присущих классическим методам, нами были исследованы особенности роста пленок твердых растворов GeSi на подложках Si с буферными слоями, полученными методом низкотемпературной (300 – 350°C) молекулярной эпитаксии. В этом случае низкотемпературный подслоя, насыщенный точечными дефектами и являющийся источником вакансий и междоузлий, активирует неконсервативные процессы движения и аннигиляции дислокаций при последующем выращивании слоя твердого раствора [9,10]. Было показано, что в области составов до $x \sim 0.3$ возможно создание гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ с плотностью пронизывающих дислокаций не более 10^6 см^{-2} . Удалось вырастить двухступенчатые по составу гетероструктуры с рекордно тонкими релаксированными пленками с содержанием германия на поверхности 0.38–0.61 и общей толщиной 600–750 nm.

4. Нанотехнологии в фотоэлектрическом преобразовании

Новым важным направлением повышения эффективности СЭ и теплофотогенераторов является применение наногетероструктур типа сверхрешеток из квантовых ям и систем с КТ [3,11–13]. В ИФП СО РАН разрабатываются такие структуры на основе Ge–Si и соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [13–18]. В последнее время все активнее исследуются электронные свойства полупроводниковых КТ, представляющих собой предельный случай систем с пониженной размерностью: нуль-мерные системы, состо-

ящие из массива наноразмерных атомных кластеров в полупроводниковой матрице [19,20]. Дискретный спектр энергетических состояний в таких кластерах позволяет отнести их к искусственным аналогам атомов, несмотря на то что кластеры содержат большое число частиц. Изменяя размеры квантовых точек, их форму и состав с помощью контролируемых технологических приемов, можно менять свойства таких „атомов“. Поэтому периодические структуры, состоящие из многих слоев с упорядоченными ансамблями искусственных „атомов“, могут иметь свойства искусственных кристаллов.

Наноразмерный масштаб атомных кластеров существенно ограничивает возможности применения традиционных способов приготовления структур, связанных с литографическими процессами, и требует развития новых подходов. Идея использования морфологических изменений поверхности в процессе роста рассогласованных гетероэпитаксиальных систем для формирования массива наноразмерных атомных кластеров при переходе от двумерного роста к трехмерному по механизму Странского–Крастанова оказалась весьма плодотворной. Впервые на системе Ge/Si эта идея была реализована в 1992 г., в результате был сделан вывод о наличии одноэлектронных эффектов в новом классе наноструктур [21,22]. В дальнейшем этот процесс создания искусственных „атомов“, названный самоорганизацией, был использован для объяснения данных по формированию достаточно однородного по размерам массива нанокластеров [19,20]. Самоорганизующиеся ансамбли нанокластеров, nanoостровков или КТ применяются в преобразователях света и фотоприемных устройствах не очень давно, однако можно считать, что этот подход достаточно перспективен.

5. Оптические свойства структур с квантовыми точками

Особенностями структур с КТ являются, во-первых, возможность управления спектральной полосой фотоотклика путем предварительного заселения дискретных состояний с требуемой энергией переходов; во-вторых, наличие латерального квантования в нуль-мерных системах, которое снимает запрет на оптические переходы, поляризованные в плоскости фотоприемника, и, следовательно, позволяет реализовать поглощение света при нормальном падении фотонов. Кроме того, в КТ ожидается сильное увеличение времени жизни фото-возбужденных носителей вследствие так называемого эффекта „узкого фононного горла“ (phonon bottleneck effect [23]).

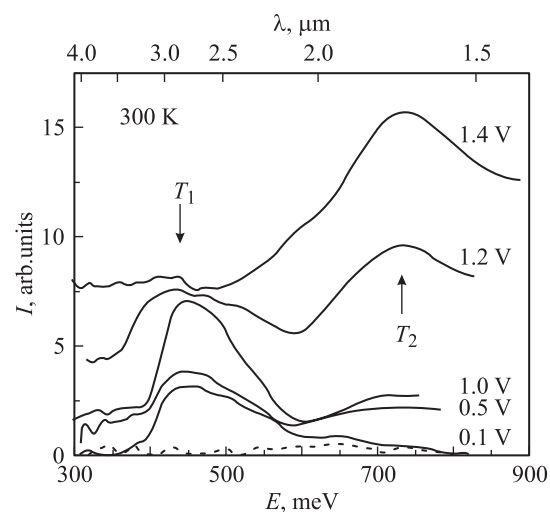
5.1. ИК-поглощение. Поглощение фотонов ИК-спектрального диапазона в многослойных гетероструктурах Ge/Si с самоорганизующимися КТ изучалось в работах [24,25]. В обоих случаях островки имели основание $\sim 40\text{--}50\text{ nm}$ и высоту $2\text{--}4\text{ nm}$. Плотность островков $\sim 10^8\text{ cm}^{-2}$. Авторы [24] использовали подлегирование островков Ge бором, для того чтобы заселить основное состояние КТ дырками. В спектрах поглощения

в области длин волн $5\text{--}6\text{ }\mu\text{m}$ наблюдалась широкая ($\sim 100\text{ meV}$) линия, амплитуда которой сильно уменьшалась при переходе к поляризации света, перпендикулярной плоскости слоев, и которая была объяснена переходами между двумя низшими уровнями поперечного квантования тяжелых дырок в КТ.

В работе [25] для активизации оптических переходов внутри нелегированной КТ использовалась дополнительная световая накачка. Фотоиндуцированное поглощение, поляризованное параллельно плоскости слоев, имело асимметричный максимум в районе $4.2\text{ }\mu\text{m}$ и связывалось с переходом дырок из основного состояния КТ в распространенные состояния валентной зоны. Необычайно высоким оказалось определенное авторами [25] значение сечения поглощения: $2 \cdot 10^{-13}\text{ cm}^2$, что по крайней мере на порядок превышает известные сечения фотоионизации для локальных центров в Si [26] и на три порядка аналогичную величину для КТ InAs/GaAs [27]. Эти данные свидетельствуют о перспективности использования системы Ge/Si в ИК-детекторах и фотоэлектрических преобразователях.

5.2. Фотопроводимость. Впервые о регистрации фототока, генерированного фотонами с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны кремния, в гетероструктурах Ge/Si с самоорганизующимися КТ сообщалось в работах [28,29]. Возможность реализации фотоприемника с КТ, перестраиваемого для ближнего и среднего ИК-диапазонов, была продемонстрирована в работе [30]. Фотоприемник представлял собой кремний p-n-диод, в базу которого был введен двумерный массив нанокластеров Ge. Средний латеральный размер КТ составлял 15 nm , высота 1.5 nm . В образце со сплошной пленкой Ge (6 ML) фотоотклик отсутствует.

Спектры фототока при различном обратном смещении показаны на рисунке. В структуре с КТ при энергиях, меньших края собственного поглощения в кремнии ($\sim 1.12\text{ eV}$), наблюдаются два максимума на длинах



Спектры фототока кремниевого p-n-диода с квантовыми точками Ge при различных обратных смещениях. Пунктирная линия соответствует отсутствию фототока в структуре со сплошным слоем Ge.

волн 1.7 и 2.9 μm (отмечены стрелками T_2 и T_1 соответственно). Интенсивность обоих максимумов сильно зависит от величины обратного смещения, причем эти зависимости коррелируют между собой.

В работе [13] сообщалось о создании СЭ с КТ германия в области пространственного заряда вблизи $p-h$ -перехода в кремнии. Наблюдалось увеличение квантового выхода и эффективности преобразования СЭ. В этой работе впервые сделан вывод о перспективности использования нанотехнологии при изготовлении СЭ и в других фотовольтаических приборах. Авторы работы [31] описывают примеры получения СЭ в виде рiп-диода с самоорганизующимися КТ германия в кремнии. В [31] показано, что добавление КТ в p -кремний увеличивает квантовую эффективность СЭ в области 1.45 μm , причем эффект усиливается при возрастании числа слоев с КТ германия. Продемонстрирована высокая эффективность разделения электронно-дырочных пар с помощью встроенного электрического поля и показана возможность сбора носителей без заметной рекомбинации на КТ и границах раздела.

6. Заключение

Наногетероструктуры на основе кремния с КТ германия становятся новым классом материалов для фотовольтаического преобразования. В разных научных центрах начаты исследования таких структур с целью применения их в солнечных батареях и теплофотогенераторах. Проведенные нами исследования электрических и оптических характеристик массивов островков Ge в Si позволяют сделать вывод о формировании массивов искусственных „атомов“, обладающих дискретным энергетическим спектром, который проявляется вплоть до комнатной температуры. Основными факторами, определяющими спектр состояний, служат размерное квантование и кулоновское взаимодействие носителей. Новым фактором, возникающим в массиве КТ и отличающим его от одиночной КТ, являются кулоновские корреляции между островками. Определены скорости испускания, сечения захвата дырок в зависимости от глубины залегания энергетических уровней. Величины сечений превышают на несколько порядков известные значения в Si. Экспериментально показана возможность создания перестраиваемого для ближнего и среднего ИК-диапазонов фотодетектора с КТ Ge. Самоорганизующиеся ансамбли нанокластеров, наностроек или КТ применяются в преобразователях света и фотоприемных устройствах не очень давно, но уже первые экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования нанотехнологии в этой важной области фотовольтаики.

Список литературы

- [1] V.M. Andreev. In: Photovoltaic and Photoactive Materials. Kluwer Acad. Publ. (2002). P. 131.
- [2] J.F. Geisz, D.J. Friedman. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 769 (2002).

- [3] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan. *J. Appl. Phys.* **89**, 4, 2268 (2001).
- [4] E.D. Jackson. In: *Trans. Conf. on the Use of Solar Energy*. Univ. of Arizona Press, Tucson (1955). V. 5. P. 122.
- [5] K. Ando, C. Amano, H. Sugiura, M. Yamaguchi, A. Saletes. *Jpn. Appl. Phys.* **26**, L 266 (1987).
- [6] E. Takamoto, H. Ikeda, M. Kurita. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3, 381 (1997).
- [7] М.Б. Каган, М.М. Колтун, А.П. Ландсман, Т.Л. Любашевская. *Гелиотехника* **1**, 7 (1968).
- [8] A.K. Gutakovskiy, A.V. Katkov, M.I. Katkov, O.P. Pchelyakov, M.A. Revenko. *J. Cryst. Growth* **201**, 232 (1999).
- [9] Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков, С.И. Чикичев. *УФН* **7**, 689 (2001).
- [10] Yu.B. Bolkhovityanov, A.S. Deryabin, A.K. Gutakovskii, M.A. Revenko, L.V. Sokolov. *Appl. Phys. Lett.* **74** (3), 401, 4599 (1999).
- [11] K.M. Yu, M. Yamaguchi. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **60**, 19 (2000).
- [12] M.A. Green. *Mat. Sci. Eng. B* **74**, 118 (2000).
- [13] J. Konle, H. Presting, H. Kibbel, F. Banhard. *Mat. Sci. Eng. B* **89**, 160 (2002).
- [14] А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, А.И. Никифоров, С.В. Чайковский, С.А. Тийс. *ФТП* **37**, 11, 1383 (2003).
- [15] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. *ФТП* **34**, 11, 1281 (2000).
- [16] A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov. *Thin Solid Films* **380**, 1-2, 82 (2001).
- [17] A.I. Yakimov, N.P. Stepina, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforov, A.V. Nenashev. *Phys. Rev. B* **63**, 045 312 (2001).
- [18] O.P. Pchelyakov, A.I. Toropov, V.P. Popov, A.V. Latyshev, L.V. Litvin, Yu.V. Nastaushev, A.L. Aseev. *Proc. SPIE* **490**, 247 (2002).
- [19] L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wojs. *Quantum Dots*. Springer, Berlin (1998). 196 p.
- [20] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. *ФТП* **32**, 4, 385 (1998).
- [21] A.I. Yakimov, V.A. Markov, A.V. Dvurechenskii, O.P. Pchelyakov. *Phil. Mag. B* **65**, 4, 701 (1992).
- [22] A.I. Yakimov, V.A. Markov, A.V. Dvurechenskii, O.P. Pchelyakov. *J. Phys.: Cond. Matter.* **6**, 2573 (1994).
- [23] M. Sugawara, K. Mukai, H. Shoji. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 19, 2791 (1997).
- [24] J.L. Liu, W.G. Wu, A. Balandin, G.L. Jin, K.L. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2, 185 (1999).
- [25] P. Boucaud, V. Le Thanh, S. Sauvage, D. Debarre, D. Bouchier. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3, 401 (1999).
- [26] Д.К. Шредер. В кн.: *Приборы с зарядовой связью / Под ред. Д.Ф. Барба*. Мир, М. (1982). С. 70.
- [27] S. Sauvage, P. Boucaud, J.-M. Gerard, V. Thierry-Mieg. *Phys. Rev. B* **58**, 12, 10 562 (1998).
- [28] G. Abstreiter, P. Schittenhelm, C. Engel, E. Silveira, A. Zrenner, D. Meertens, W. Jager. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1521 (1996).
- [29] P. Schittenhelm, C. Engel, F. Findeis, G. Abstreiter, A.A. Darhyber, G. Bauer, A.O. Kosogov, P. Werner. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 3, 1575 (1998).
- [30] A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, Yu.Yu. Proskuryakov, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S.A. Teys, A.K. Gutakovskii. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 6, 1413 (1999).
- [31] A. Alguno, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sasaki, K. Nakajima, Y. Shiraki. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 6, 1258 (2003).