

Гетероструктуры метаморфных GaInAs-фотопреобразователей, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs

© С.А. Минтаиров, В.М. Емельянов, Д.В. Рыбальченко, Р.А. Салий, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, Н.А. Калюжный

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

E-mail: mintairov@scell.ioffe.ru

(Получена 27 июля 2015 г. Принята к печати 28 августа 2015 г.)

Методом МОС-гидридной эпитаксии получены гетероструктуры метаморфных GaInAs-фотопреобразователей на подложках GaAs. Показано, что использование многослойного метаморфного буфера с шагом по содержанию индия 2.5% и толщине слоев 120 нм обеспечивает высокое качество последующих объемных слоев вплоть до концентрации индия $\sim 24\%$. Получены фотопреобразователи с длинноволновым краем фоточувствительности вплоть до 1300 нм и уровнем квантового выхода фотоответа в диапазоне 1050–1100 нм $\sim 80\%$. Анализ напряжения холостого хода фотопреобразователей и диффузионных длин неосновных носителей заряда в слоях позволил установить, что при содержании индия $> 10\%$ происходит возрастание плотности дислокаций, прорастающих в объемные слои.

1. Введение

На сегодняшний день наиболее эффективными устройствами возобновляемой энергетики являются солнечные элементы (СЭ) на основе гетероструктур $A^{III}B^V$. Коэффициент полезного действия (кпд) современных монокристаллических метаморфных трехпереходных СЭ GaInP/GaAs/GaInAs превышает 44% [1], а механически стыкованных четырехпереходных СЭ GaInP/GaAs-GaInAsP/GaInAs — 46% [2].

Одним из наиболее перспективных методов создания многопереходных структур для таких СЭ является метод МОС-гидридной эпитаксии (газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений), который уже сейчас положен в основу промышленного выпуска трехпереходных СЭ GaInP/GaInAs/Ge с кпд до 41.6% [3], состоящих из согласованных по параметру решетки с германием материалов. При этом германий, выполняя одновременно роль и полупроводниковой подложки для эпитаксии, и нижнего узкозонного элемента, в силу достаточно широкого диапазона спектральной чувствительности имеет превышение по величине генерируемого им фототока, часть которого оказывается потерянной для преобразования из-за нарушения принципа токового согласования в монокристаллическом устройстве из последовательно соединенных субэлементов.

Одним из перспективных направлений развития многопереходных СЭ является применение метаморфного роста широкозонного тандема GaInP/GaInAs, во время которого рассогласование субэлементов по постоянной решетки с подложкой германия компенсируется градиентным по составу набором буферных слоев [4–6]. При релаксации слоев буфера осуществляется переход к новой постоянной решетки, а образующиеся из-за рассогласования прорастающие дислокации загибаются на границах раздела (гетероинтерфейсах). Благодаря

этому сильно дефектным остается только буферный слой, а проникновение дислокаций в фотоактивные слои оказывается крайне незначительным.

Другой областью применения метаморфных гетероструктур и фотопреобразователей (ФП) на их основе являются беспроводные оптоволоконные системы передачи энергии лазерного излучения (ЛИ) или информационных данных. Подходящим материалом для создания таких ФП ЛИ является твердый раствор GaInAs, формируемый методом эпитаксиального роста на пространственной и легко доступной подложке GaAs. Для расширения диапазона спектральной чувствительности в область длин волн > 1 мкм концентрация индия в твердом растворе должна превосходить 20%, что в свою очередь приведет к значительному рассогласованию постоянных решеток фотоактивных слоев и подложки. Частично снять образование упругих напряжений и снизить количество дислокаций, возникающих вследствие кристаллографического рассогласования, можно при помощи метаморфного многослойного буфера между подложкой и слоями гетероструктуры ФП.

Таким образом, задача разработки МОС-гидридной технологии получения метаморфных фотоактивных слоев GaInAs на подложках из арсенида галлия или германия является актуальной как для каскадных СЭ, так и для ФП лазерного излучения. Одновременно возникает необходимость в разработке методики оценки кристаллического качества получаемых слоев GaInAs для определения относительного количества дислокаций, прорастающих в фотоактивные слои.

В работе методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs получены метаморфные GaInAs-гетероструктуры с широким диапазоном составов. Предложены методики оценки структурного совершенства метаморфных слоев и определены пути оптимизации ФП на их основе.

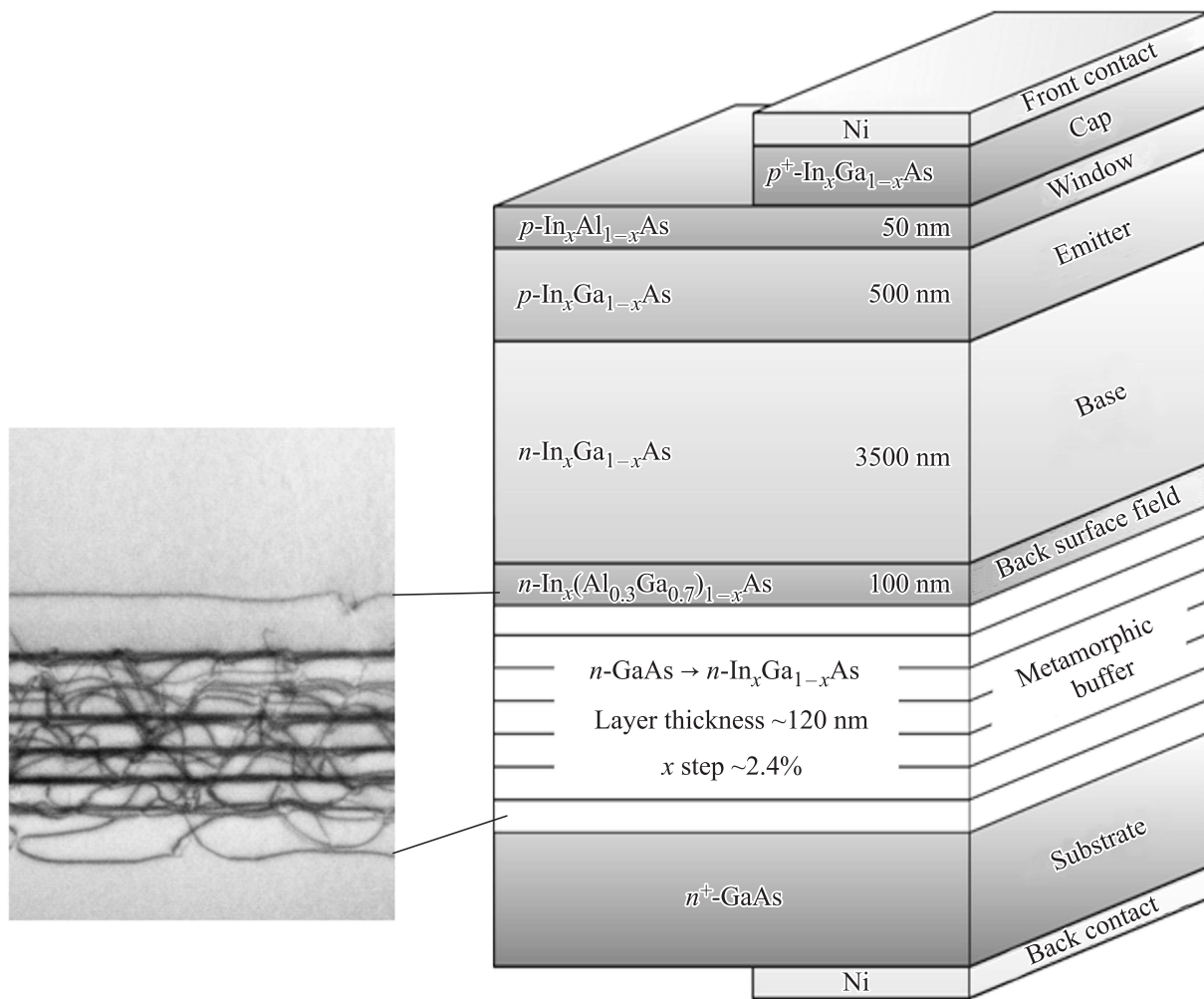


Рис. 1. Схематичное изображение поперечного сечения метаморфного $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ФП (справа) и изображение метаморфного буфера между GaAs и InGaAs с концентрацией индия $\sim 14\%$, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (слева).

2. Методика эксперимента

Структуры метаморфных ФП были получены при пониженном давлении, 100 мбар, на подложках $n\text{-GaAs}$ (100) диаметром 50 мм, разориентированных на 6° в направлении [111]. Рост эпитаксиальных слоев проводился при температуре 700°C , скорости роста ~ 3.6 мкм/ч и соотношении атомов V и III групп в газовой фазе (V/III), равном 30. В качестве источников элементов III группы использовались металлоорганические соединения: триметилгаллий (TMGa), триметилалюминий (TMAI), триметилиндий (TMIn). Арсин (AsH_3) использовался в качестве источника мышьяка. Для легирования слоев с целью получения n -типа проводимости применялся моносилан (SiH_4), а источником легирующей примеси для получения p -типа проводимости был диэтилцинк (DEZn).

Структура ФП представляла собой p - n -диод с тыльным потенциальным барьером (ТПБ) и широкозонным

окном (рис. 1). Толщины базы и эмиттера ФП задавались из расчета полного поглощения для GaAs-ФП и составляли 3.5 мкм и 500 нм соответственно. Изменение доли индия в слоях метаморфного буферного слоя GaInAs производилось ступенчато с шагом $\sim 2.5\%$ по концентрации при толщине одного подслоя ~ 120 нм. Шаг по составу в 2–3% позволяет получить достаточное количество интерфейсов в буфере, на которые могут загибаться дислокации, при сравнительно небольшой критической толщине слоев. Была создана серия GaInAs-структур с приблизительной концентрацией индия 10, 14, 19, 24 и 29% при количестве подслоев в метаморфной буферной области 4, 6, 8, 10 и 12 соответственно.

Для измерения фотовольтаических характеристик из выращенных структур были изготовлены ФП без контактной сетки. Для этого на тыльную и лицевую стороны структуры ФП проводилось электрохимическое осаждение металлических контактов из никеля и в областях,

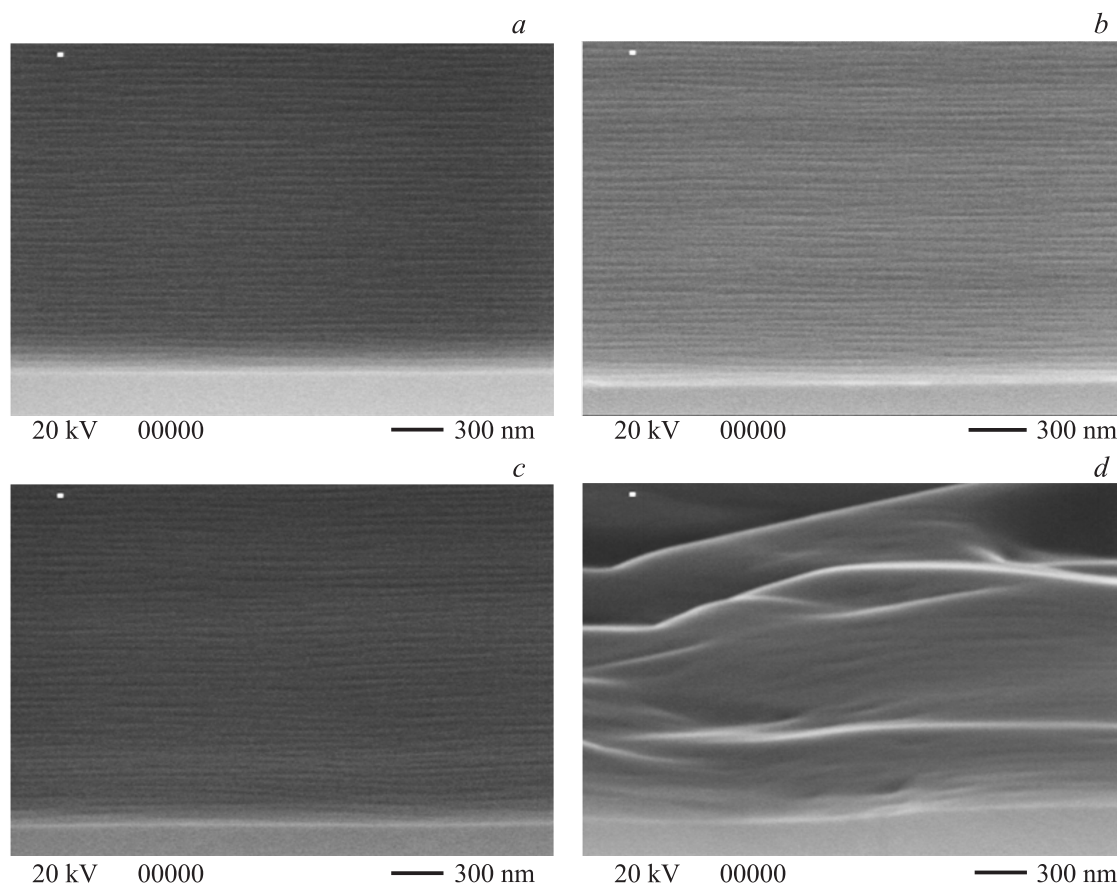


Рис. 2. Изображения поверхности InGaAs метаморфных ФП с концентрацией индия 10 (a), 19 (b), 24 (c), 29% (d), полученные методом СЭМ.

не закрытых металлических контактом, проводилось химическое травление контактного слоя (рис. 1).

Измерение спектральных зависимостей внешнего квантового выхода фотоответа и коэффициентов отражения ФП проводилось на специализированной установке в расширенном диапазоне длин волн до 1400 нм [7], напряжение холостого хода измерялось при засветке широкополосным излучением солнечного имитатора.

Для оценки структурного качества слоев ФП применялось моделирование их спектральных характеристик с целью определения диффузионных длин неосновных носителей заряда (ННЗ) [8]. Использовался аналитический метод [9,10] расчета внутреннего квантового выхода фотоответа, а функция генерации определялась методом матриц Абелеса, представляющим собой решение системы уравнений Максвелла для слоистой структуры. Собираение носителей в $p-n$ -переход рассчитывалось по диффузионной модели. При расчете квантового выхода входными параметрами являлись толщины слоев и характеристики свойств материалов, а также скорости рекомбинации на гетерограницах и длины диффузии ННЗ. В слоях малой толщины (< 50 нм) распространение носителей заряда практически не описывается законом диффузии [11], поэтому для учета вклада тонких

слоев широкозонных „окон“ или тыльного потенциального барьера в квантовый выход помимо диффузионной применялась баллистическая модель.

Исследования структурных параметров образцов ФП проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ, а также на растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan Series 4 DV100. Концентрация носителей заряда определялась методом Холла на образцах размером $\sim 10 \times 10$ мм с контактами в виде точек индия.

3. Результаты и обсуждение

Выращивание слоев метаморфного буфера с толщиной более критической и релаксация упругих напряжений приводили к образованию большого количества дислокаций несоответствия, которые загибались на интерфейсах буфера (рис. 1). В ПЭМ-изображении хорошо видна дислокационная сетка, которая лежит преимущественно в плоскостях границ раздела между слоями с различным содержанием индия. Детальный анализ данных, полученных с помощью ПЭМ, показал, что плотность дислокаций, прошедших в фотоактивные

слои, составляет $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$, что хорошо согласуется с литературными данными [12].

Использование метаморфного буфера позволило получить хорошие морфологические характеристики поверхности GaInAs-ФП с содержанием индия вплоть до 24%, что подтверждается СЭМ-снимками поверхности (рис. 2, *a, b* и *c*). Незначительная волнистая сетка на поверхности свидетельствовала о трехмерном механизме роста объемных слоев GaInAs. Увеличение концентрации индия в слоях GaInAs до 29% приводило к резкому ухудшению морфологических характеристик поверхности (рис. 2, *d*) и свидетельствовало о недостаточной релаксации упругих напряжений в слоях метаморфного буфера.

Увеличение концентрации индия до 29% позволило контролируемо расширить диапазон спектральной фоточувствительности GaInAs-ФП в длинноволновую область вплоть до 1350 нм (рис. 3). Введение индия в слой широкозонного окна InAlAs приводило к уменьшению ширины его запрещенной зоны и увеличению поглощения в окне. Это выражалось в снижении коротковолновой чувствительности ФП (в диапазоне $< 600 \text{ нм}$) при увеличении концентрации индия в GaInAs-ФП (рис. 3).

При концентрации индия 10% максимальные значения внутреннего квантового выхода фотоответа GaInAs-ФП достигают 97% (рис. 3, кривая 2), оказываясь сравнимыми с величиной квантового выхода фотоответа GaAs-ФП. Это свидетельствует о том, что метаморфный буфер достаточно эффективно снимает упругие напряжения и способствует загибу подавляющей части дислокаций на свои интерфейсы, делая слабо рассогласованный ФП практически бездефектным. Для концентраций индия от 14 до 24% значения квантового выхода фотоответа ФП составляют $\sim 95\%$ и слабо зависят от состава (рис. 3, кривые 3–5), что свидетельствует об умеренном увеличении плотности дислокаций в структуре ФП с увеличением концентрации индия. Дальнейшее повышение концентрации индия до 29% приводит к резкому снижению квантового выхода фотоответа до 81% (рис. 3, кривая 6), что, вероятнее всего, обусловлено недостаточно эффективной релаксацией напряжений, выразившейся в низком качестве поверхности (рис. 2, *d*), и свидетельствует о возрастании рекомбинационных потерь вблизи области пространственного заряда.

Постепенное уменьшение величины внутреннего квантового выхода фотоответа в области длинноволнового края с увеличением индия и появление наклона спектральной характеристики, что регистрируется для всех типов исследуемых ФП, может быть результатом как неполного поглощения излучения, так и неполного собирания фотогенерированных носителей.

Было проведено численное моделирование спектров квантового выхода фотоответа, и определены значения диффузионных длин ННЗ для баз и эмиттеров GaInAs-ФП (рис. 4). Учитывая зависимость диффузионных длин ННЗ от уровня легирования, мы определили

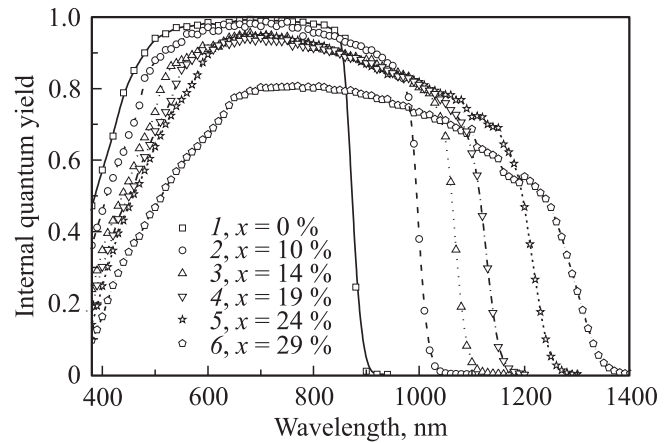


Рис. 3. Спектры внутреннего квантового выхода для InGaAs-ФП с концентрацией индия 0 (1, GaAs-ФП), 10 (2), 14 (3), 19 (4), 24 (5), 29% (6).

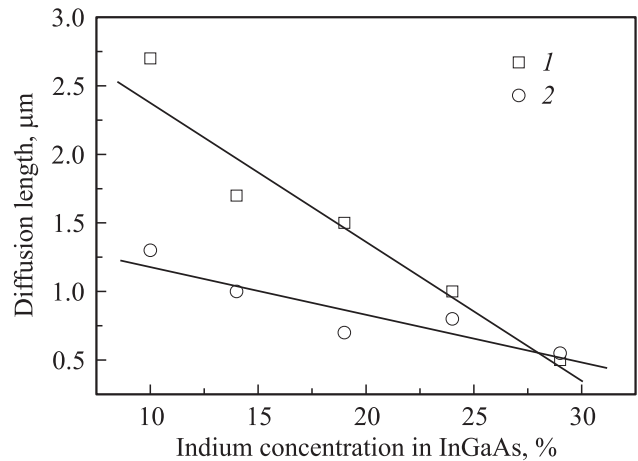


Рис. 4. Расчетные зависимости (точки) диффузионных длин ННЗ в базе (1) и эмиттере (2) InGaAs-ФП от концентрации индия в твердом растворе и линейные аппроксимации этих зависимостей (линии).

концентрации основных носителей в базе ФП. Для этого на нелегированном метаморфном буфере выращивался слой GaInAs, легированный атомами кремния, аналогичный области базы в структуре ФП. Было установлено, что с уменьшением ширины запрещенной зоны тройного твердого раствора GaInAs холловская концентрация кремния практически не зависит от состава и составляет $(6-7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Поэтому можно утверждать, что в данный твердый раствор встраивается столько кремния, сколько образовалось при разложении молекул SiH_4 при заданной температуре роста. Независимость концентрации активной примеси от состава твердого раствора GaInAs позволяет исключить влияние уровня легирования в базе на диффузионные длины ННЗ.

Снижение диффузионных длин дырок в базе от концентрации индия в твердом растворе (рис. 4, кривая 1) позволяет утверждать, что причиной падения спектраль-

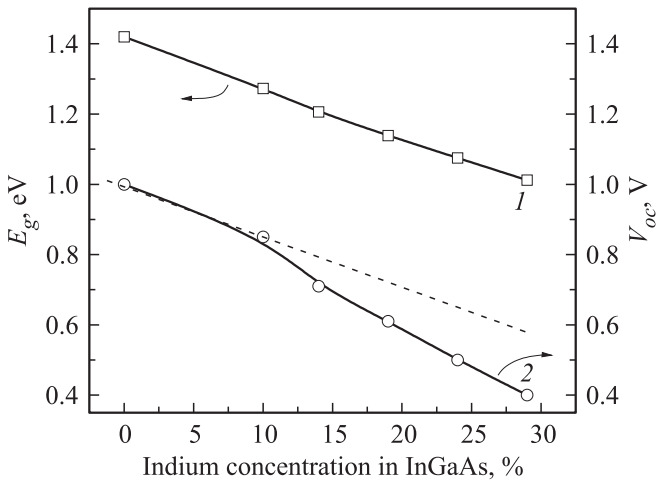


Рис. 5. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g (1) и напряжения холостого хода V_{oc} (2) для InGaAs-ФП от концентрации индия в твердом растворе.

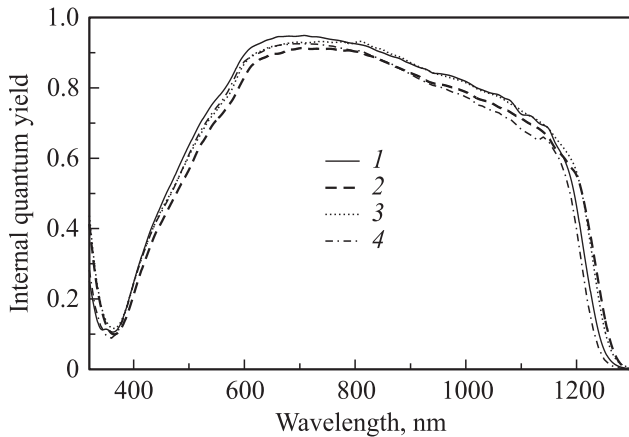


Рис. 6. Спектры внутреннего квантового выхода для InGaAs-ФП с концентрацией индия 24% при толщине базы 3.5 (1), 3.0 (2), 2.5 (3), 1.5 мкм (4).

ной чувствительности GaInAs-ФП в длинноволновой области спектра является ухудшение кристаллического качества слоев с соответствующим падением диффузионных длин ННЗ. Так, при любой концентрации индия диффузионная длина дырок в базе оказывалась меньше ее толщины и при 29% составила всего 0.5 мкм.

Для концентрации индия < 24% диффузионная длина электронов в эмиттере превышала его толщину в 2–3 раза (рис. 4, кривая 2), обеспечивая высокий уровень сбора ННЗ, а для концентрации индия 29% составила 0.55 мкм. Значительное уменьшение диффузионной длины ННЗ в базе в первую очередь может быть вызвано уменьшением времени жизни ННЗ из-за безызлучательной рекомбинации, возникающей за счет увеличения плотности дислокаций. Однако, учитывая удовлетворительную морфологию поверхности (рис. 2), высокий максимальный уровень квантового выхода фо-

тоответа (рис. 3), а также относительно слабое падение диффузионной длины ННЗ в эмиттере, можно предположить, что при росте GaInAs-структур возникают также и центры рассеяния носителей, препятствующие диффузионному транспорту носителей и уменьшающие их диффузионную длину. Это может происходить вследствие упорядочения или доменного роста слоев GaInAs, когда при неизменном кристаллическом совершенстве возникают области, обогащенные и обедненные индием, что ухудшает транспортные характеристики слоев.

Расхождение зависимостей ширины запрещенной зоны (E_g) и напряжения холостого хода (V_{oc}) ФП от концентрации индия в слоях GaInAs (рис. 5) также свидетельствовало об уменьшении времени жизни ННЗ вследствие прорастания дислокаций несоответствия в объемные слои и появления центров безызлучательной рекомбинации. Вплоть до значения концентрации индия 10% наклон зависимостей можно считать идентичным (рис. 5). С дальнейшим увеличением концентрации индия напряжение холостого хода (рис. 5, кривая 2) уменьшается быстрее, чем ширина запрещенной зоны (рис. 5, кривая 1).

Наибольший квантовый выход фотоответа в диапазоне 1050–1100 нм на уровне ~80% был достигнут в ФП на основе GaInAs с концентрацией индия 24% (рис. 2, кривая 5). При этом диффузионные длины ННЗ в эмиттере и в базе составили 0.8 и 1 мкм соответственно, что обеспечивало значительное собирание фотогенерированных носителей из эмиттера толщиной 0.5 мкм при малом собирании носителей из базы толщиной 3.5 мкм. Малая диффузионная длина ННЗ в базе позволяет уменьшать ее толщину, приближая тыльный потенциальный барьер к области пространственного заряда без потери уровня квантового выхода фотоответа. Однако постепенное уменьшение толщины базы вплоть до 1.5 мкм не приводило к значительному изменению спектров квантового выхода фотоответа (рис. 6), что было связано с уменьшением количества поглощаемых фотонов. При этом наибольшим уровнем квантового выхода фотоответа в длинноволновой области обладали ФП с толщиной базы 2.5 мкм.

4. Заключение

Проведены исследования метаморфных ФП на основе слоев InGaAs, создаваемых методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs. Показано, что использование многослойной метаморфной буферной области с шагом по толщине слоев 120 нм и по содержанию индия 2.5% обеспечивает эффективную релаксацию упругих напряжений и эффективный загиб дислокаций на гетероинтерфейсах вплоть до концентрации индия ~24%. При повышении концентрации индия до 29% такой буфер более не позволяет выращивать объемные слои с удовлетворительными морфологическими характеристиками поверхности. ФП на основе слоев GaInAs

с концентрацией индия до 24% имели максимальный внутренний квантовый выход фототвора не менее 95% с последующим снижением до 80% в диапазоне длин волн 1050–1100 нм. Проведенный анализ диффузионных длин ННЗ, полученных численным моделированием, позволил установить, что при увеличении концентрации индия происходит ухудшение транспортных характеристик фотоактивных слоев ФП, что одновременно подтверждалось данными об изменении напряжения холостого хода ФП. Это позволило для установленных значений диффузионных длин ННЗ найти оптимальную толщину базы, при которой обеспечивается квантовый выход фототвора не ниже 80% в рассматриваемом диапазоне длин волн излучения 1050–1100 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-29-00178.

ПЭМ- и СЭМ-измерения выполнены с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Россия).

Авторы выражают благодарность В.Н. Неведомскому за проведение ПЭМ-измерений, С.И. Трошковой за проведение СЭМ-измерений, а также А.А. Усиковой за помощь в постростовой обработке структур ФП.

Список литературы

- [1] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka, T. Takamoto. *Proc. 9th Intern. Conf. Concentrator Photovoltaic Systems* (Miyazaki, Japan, 2013) p. 22.
- [2] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T.N.D. Tibbits. *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **22** (3), 277 (2014).
- [3] R. King, A. Boca, W. Hong, X.-Q. Liu, D. Bhusari, D. Larra-
bee, K.M. Edmondson, D.C. Law, C.M. Fetzer, S. Mesropian,
N.H. Kamar. *Proc. 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy
Conf. and Exhibition* (Hamburg, Germany, 2009) p. 55.
- [4] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer,
G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, N.H. Karam. *Appl. Phys.
Lett.*, **90**, 183 516 (2007).
- [5] W. Guter, J. Schone, S. Philipps, M. Steiner, G. Siefer,
A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A.W. Bett, F. Dimroth. *Appl.
Phys. Lett.*, **94**, 223 504 (2009).
- [6] D.C. Law, X.Q. Liu, J.C. Boisvert, E.M. Redher, C.M. Fetzer,
S. Mesropian, R.R. King, K.M. Edmondson, B. Jun, R.L. Woo,
D.D. Krut, P.T. Chiu, D.M. Bhusari, S.K. Sharma, N.H. Karam.
Proc. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (Austin, TX,
2012) p. 003 146.
- [7] M.Z. Shvarts, A.E. Chalov, E.A. Ionova, V.R. Larionov,
D.A. Malevskiy, V.D. Rumyantsev, S.S. Titkov. *Proc. 20th
Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, Spain,
2005) p. 278.
- [8] С.А. Минтаиров, В.М. Андреев, В.М. Емельянов, Н.А. Ка-
люжный, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Лантратов.
ФТП, **44** (8), 1118 (2010).
- [9] В.М. Емельянов, Н.А. Калюжный, С.А. Минтаиров,
В.М. Лантратов. *НТВ СПбГПУ*, **2**, 17 (2009).
- [10] V.M. Andreev, V.M. Emelyanov, N.A. Kalyuzhnyy, V.M. Lant-
ratov, S.A. Mintairov, M.Z. Shvarts, N.K. Timoshina. *Proc.
23th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Valencia,
Spain, 2008) p. 375.
- [11] В.Б. Егоров. Автореф. канд. дис. (Л., ФТИ, 1986).
- [12] C.M. Fetzer, H. Yoon, R.R. King, D.C. Law, T.D. Ischiki,
N.H. Karam. *J. Cryst. Growth*, **276**, 48 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Heterostructures of metamorphic GaInAs photo-converters grown by MOCVD on GaAs substrates

S.A. Mintairov, V.M. Emelyanov, D.V. Rybalchenko,
R.A. Salii, N.K. Timoshina, M.Z. Shvarts,
N.A. Kalyuzhnyy

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Metamorphic heterostructure photoconverters (PC) based on InGaAs have been grown on GaAs substrates by MOCVD. It has been shown that using the multilayer metamorphic buffer with layer thickness of 120 nm and In composition step of 2.5% provides a good quality of the bulk layers grown on the buffer up to 24% of In. The PC with photosensitivity down to 1300 nm and the quantum efficiency of 80% in the range of 1050–1100 nm have been made. The analysis of the open circuit voltage and diffusion length in the PC layer has shown that the increase of In concentration more than 10% results in an increase of the misfit dislocations propagated in the photoactive layers.