

Импульсное лазерное напыление тонких пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и GaP на подложках Si для фотопреобразователей

© Л.С. Лунин¹, М.Л. Лунина¹, О.В. Девицкий², И.А. Сысоев²

¹ Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

² Северо-Кавказский Федеральный университет,
355029 Ставрополь, Россия

E-mail: lunin_ls@mail.ru

(Получена 26 апреля 2016 г. Принята к печати 12 мая 2016 г.)

Методом импульсного лазерного напыления получены тонкие (до 1 мкм) пленки AlGaAs и GaP на кремниевых подложках. Проанализированы методы снижения количества структурных дефектов в полученных пленках, определено влияние механических напряжений на гетероструктуры AlGaAs/Si, GaP/Si методом комбинационного рассеяния света. Исследовано применение $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и GaP в качестве широкозонного окна кремниевого фотопреобразователя. Исследованы спектральные характеристики фотоэлементов на основе $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As/Si}$ и GaP/Si. Данные гетероструктуры могут быть использованы в качестве первого $p-n$ -перехода многопереходного фотоэлектрического преобразователя на основе кремния.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44216.8299

1. Введение

Полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ обладают почти идеальными характеристиками для фотоэлектрического преобразования солнечного излучения [1]. Единственным ограничением для их широкого использования в энергетике является высокая себестоимость. Материалы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ используются в основном для многопереходных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) [2]. Нарастание слоев преимущественно проводится на подложках GaAs или Ge с буферным слоем GaAs. Толщина слоев $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ФЭП достигает 200 мкм, что существенно увеличивает расход дорогостоящего материала по сравнению с тонкопленочными ФЭП [3]. Для компенсации повышенной себестоимости стремятся увеличить КПД ФЭП путем создания каскадных структур с концентраторами излучения [4]. Дальнейшее понижение себестоимости каскадных ФЭП связано с использованием кремния в качестве подложечного материала и первого $p-n$ -перехода в кремнии многопереходного ФЭП [5].

Создание высокоэффективных ФЭП, состоящих из соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, выращенных на дешевых и прочных кремневых подложках, является одной из приоритетных задач современной фотовольтаики [6].

Одним из путей решения этой задачи является поиск некоторых технологических усовершенствований, направленных на снижение количества дефектов кристаллической структуры на границе (пленка $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$)–(подложка Si), а также нахождение таких методов получения, которые могли бы заметно упростить и удешевить процесс выращивания гетероструктур GaP/Si, AlGaAs/Si без потери качества.

Основными проблемами получения слоев соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на подложках Si являются большое рассогласование постоянной решетки, а также коэффициента термического расширения (КТР). Различие в этих параметрах

порождает возникновение прорастающих дислокаций в эпитаксиальных пленках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и, как следствие, снижение эффективности солнечных элементов на их основе.

Влияние решеточного рассогласования можно снизить, получая слои, близкие по параметру решетки к кремнию (например, слои GaP или $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$), влияние же разницы КТР пленки и подложки снизить более проблематично. Добиться снижения количества прорастающих дислокаций возможно при низкой температуре получения пленок. Таким образом, для пленок соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на кремниевых подложках при согласовании параметров решетки критичным оказывается большая разница в КТР пленки и подложки. Очевидно, что понижение температуры выращивания будет являться одним из основных путей получения монокристаллических пленок $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на Si с низкой плотностью прорастающих дислокаций.

Наиболее перспективным в этом отношении методом, обеспечивающим низкотемпературный синтез тонких пленок $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, является метод импульсного лазерного напыления (ИЛН). Качество пленок, получаемых методом ИЛН, сопоставимо с качеством пленок, синтезируемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), этот факт подтверждается в работе [7]. Немаловажным достоинством метода ИЛН, кроме уже упомянутого низкотемпературного роста эпитаксиальных пленок, является точный контроль толщины напыляемой пленки.

Целью данной работы является получение тонких пленок $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и GaP на Si, исследование их структурных свойств и спектральных характеристик ФЭП AlGaAs/Si и GaP/Si.

2. Методики эксперимента

Из известных методов получения пленок соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ своей простотой и эффективностью отличается

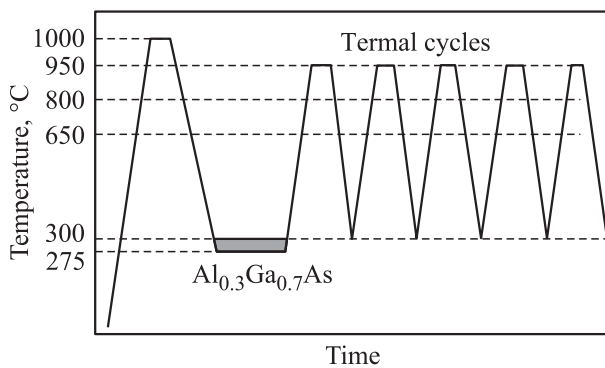


Рис. 1. Изменение температуры при ростовых операциях с применением процедуры термоциклирования.

метод импульсного лазерного напыления [8]. Получение пленок $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, GaP осуществлялось с применением экспериментального технологического комплекса импульсного лазерного напыления, созданного на базе вакуумной камеры установки „Varicoat-430A“ и АУГ:Nd³⁺-лазера. Процесс напыления осуществлялся распылением вращающихся мишеней $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ и GaP лазерным излучением второй гармоники АУГ:Nd³⁺-лазера в вакуумной камере. Энергия лазерного импульса составляла 110 мДж при длительности импульса в 15 нс, частота повторения импульсов равнялась 50 Гц. Расстояние от поверхности мишени до подложки составляло 50 мм. Процесс синтеза проводился согласно схеме последовательности ростовых операций с применением процедуры термоциклирования, показанной на рис. 1, в условиях вакуума при остаточном давлении 10^{-5} Па.

Для предотвращения появления микрокапель на поверхности синтезируемых пленок был применен метод механической сепарации осаждаемых частиц. В качестве сепаратора использовалась комбинация двух сеток, вибрирующих с частотой 100 Гц. Диаметр ячейки сетки составляет 1 мм^2 . На рис. 2 приведены изображения образцов пленок AlGaAs/Si, полученных с применением сепарации и без нее.

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния ориентации (100) площадью 1.5 см^2 . Очистка поверхности кремниевых подложек от органических загрязнений проводилась в смеси изопропанола и ацетона в ультразвуковой ванне с последующим травлением 5%-м раствором плавиковой кислоты для удаления естественного оксидного слоя и пассивации поверхности атомами водорода.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Рентгенодифракционный анализ

Полученные на подложках кремния тонкие пленки GaP и AlGaAs были исследованы методом рент-

геновской дифракции на дифрактометре ARL Xtra ThermoScientific с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Результаты рентгенодифракционного анализа показали, что для образца тонкой пленки GaP, полученной методом ИЛН, положения рефлексов на рентгенограмме соответствуют отражению от кристаллографических плоскостей [200] и [400]. Расположение и интенсивность всех дифракционных пиков полностью совпадают с литературными данными для GaP [9,10].

Исследования методом рентгеновской дифракции дают информацию о расположении атомов в кристаллической решетке, параметрах элементарной ячейки и симметрии кристаллов. Для $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ индентификация соответствующих линий рентгеновской дифрактограммы осложняется отсутствием достаточного количества кристаллографических карточек для разных значений x (соответственно разных составов).

Зависимость угла θ от периода решетки a_{hkl} имеет квадратичную форму:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a_{hkl}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (1)$$

Зависимость периода решетки a_{hkl} $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от параметра состава x носит линейный характер [11] и

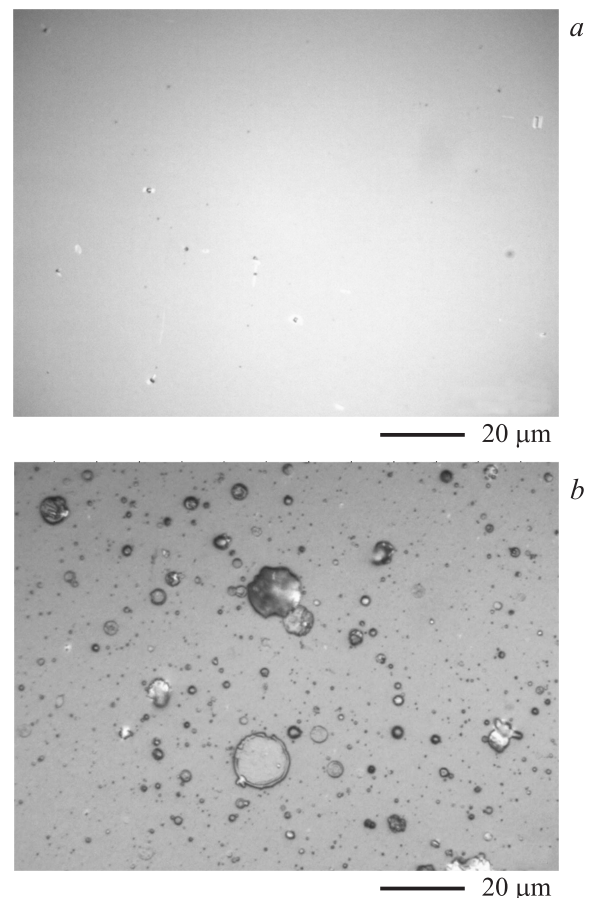


Рис. 2. Микрофотографии образцов пленок AlGaAs/Si, полученных с применением механической сепарации (a) и без нее (b).

Таблица 1. Расчетные значения углов 2θ для максимумов рефлексов $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$

Плоскость	111	200	220	311	222	400	331	420	422	440
Угол 2θ , °	27.29	31.61	45.32	53.71	56.30	66.02	72.84	75.05	83.71	109.61

имеет следующий вид:

$$a_{hkl}(x) = 0.56533 + 0.00078x, \quad (2)$$

где a_{hkl} в нм.

Подставим уравнение (2) в (1) получим зависимость величины угла дифракции рентгеновского излучения с длиной волны λ от параметра состава x :

$$\theta(x) = \arcsin\left(\frac{\lambda}{1.13066 + 0.00156x} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right). \quad (3)$$

Полученная зависимость хорошо согласуется с литературными данными [12]; например, для $x = 0.43$ рассчитанные значения углов 2θ рефлексов плоскостей (200) и (400) имеют значения 31.609 и 66.009° соответственно. Положения максимумов рефлексов для $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ приведены в табл. 1.

Присутствие четких дифракционных пиков указывает на наличие кристаллической структуры напыленной пленки, в нашем случае структура пленки поликристаллическая (с учетом значения полной ширина на уровне половинной амплитуды — FWHM). Сравнивая интенсивности пиков и их положение относительно углов дифракции 2θ с расчетными значениями, приведенными в табл. 1 для рентгеновской дифракции $Al_xGa_{1-x}As$, мы установили, что расхождение в значениях углов 2θ для рефлексов относится к кристаллическим зернам в поликристалле или материале, перешедшем из аморфной в кристаллическую фазу во время термоциклирования и наращивания в предпочтительном направлении роста.

На рентгенограммах наблюдается пик при угле дифракции $2\theta = 32.98^\circ$, соответствующий плоскости (200), что указывает на предпочтительное направление роста кристаллитов.

Расчитанные по уравнению Шеррера средние размеры кристаллических зерен D для полученной пленки составляют 27.12 нм.

3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Фосфид галлия и AlGaAs кристаллизуются в кубическую решетку сфалерита с пространственной группой ($F43m$), примитивная ячейка содержит 2 атома, поэтому эти кристаллы обладают тремя оптическими и акустическими ветвями колебаний, из которых необходимо выделить продольную оптическую (LO) и две поперечных оптических (TO) ветви.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет получить информацию о связях

между атомами, о характерных частотах фононов, силовых константах межатомных связей, о фонон-фононном, фонон-электронном взаимодействиях.

На рис. 3 представлены спектры КРС объемного материала GaP и тонкой пленки GaP на кремнии. В объемных кристаллах GaP в спектрах КРС обычно наблюдаются рефлексы TO-мод в точке Γ с частотами 367 и 718 cm^{-1} , отражающие колебания атомов Ga и P соответственно [9].

Сдвиг максимумов в пленке GaP на частоты 364 и 621 cm^{-1} , возможно, обусловлен влиянием комбинаций поперечных акустических (ТА) фононов и поперечных оптических (ТО) фононов. Линия при 404 cm^{-1} , по нашему мнению, обусловлена поверхностными фононами.

Как известно, эффективная глубина анализа при рамановском рассеянии определяется глубиной проникно-

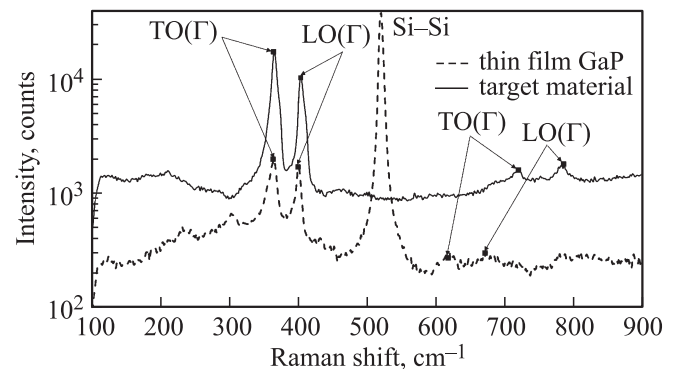


Рис. 3. Спектры КРС объемного материала и тонкой пленки GaP на кремнии.

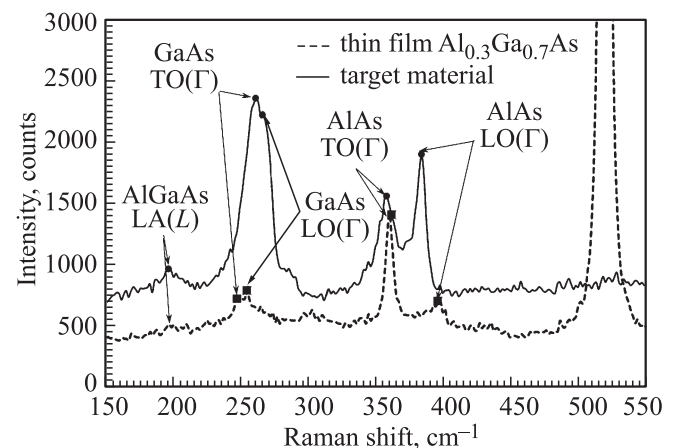


Рис. 4. Спектры КРС объемного материала и тонкой пленки $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ на кремнии.

Таблица 2. Характерные частоты (в см^{-1}) мод в спектрах КРС

Образец	GaAs, LO(Γ)	GaAs, TO(Γ)	AlAs, LO(Γ)	AlAs, TO(Γ)	AlGaAs, LA(L)
Объемный материал	266	260	383	358	196
Тонкая пленка $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Si}$	254	249	351	361	192

вения лазерного излучения, т.е. соотношением длины волны лазерного излучения λ и коэффициентом поглощения K . Для анализа пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на Si использовался лазер на ионах аргона с длиной волны излучения $\lambda = 514$ нм, эффективная глубина анализа для данной системы составляет ~ 385 нм.

На рис. 4 приведены спектры рамановского рассеяния в геометрии $x(y, z)x$ для объемного материала и тонких пленок $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Si}$.

В соответствии с правилами отбора [11], для кристаллов со структурой цинковой обманки при обратном рассеянии от поверхности [100] могут наблюдаться только LO-фононы, а появление TO-фононов запрещено. Однако в спектре проявляется слабый максимум, который соответствует запрещенной при данной геометрии TO-моду AlAs.

Следует отметить, что в рамановском спектре гетероструктуры, в которой твердый раствор легирован цинком, интенсивность TO-моды в точке Γ колебаний GaAs (запрещенной правилами отбора, но присутствующей в спектре) выше, чем разрешенной моды LO(Γ). Скорее всего, это является следствием нарушений симметрии кристаллической решетки эпитаксиальной пленки вследствие ее легирования.

Как видно из рис. 4, рамановский спектр эталонного образца мишени $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ содержит продольные оптические фононные моды GaAs и AlAs в точке Γ , локализованные на частотах 260 и $\sim 383 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Моду колебаний с частотой $\sim 195 \text{ см}^{-1}$ можно соотнести с возникновением в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ продольного акустического (LA) фонона, локализованного в точке L зоны Бриллюэна. Экспериментальные данные о частотах продольных оптических мод нормального образца хорошо согласуются с литературными экспериментальными и расчетными данными [13].

В объемных кристаллических полупроводниках раман-активные моды обычно соответствуют продольным и поперечным оптическим фононам, в то время как другие моды, такие как обусловленные поверхностными фононами, вообще не наблюдаются из-за низких интенсивностей. Однако в наших пленках из-за возрастания роли поверхности подложки возможно наблюдение поверхностных фононов в спектрах КРС.

Рамановские спектры гетероструктур $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Si}(100)$, приведенные на рис. 4, содержат те же моды, что и материал мишени (объемный материал): продольные

оптические фононные моды AlAs LO(Γ), GaAs LO(Γ) и продольный акустический фонон LA(L). Частоты активных фононных мод для $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Si}(100)$ приведены в табл. 2.

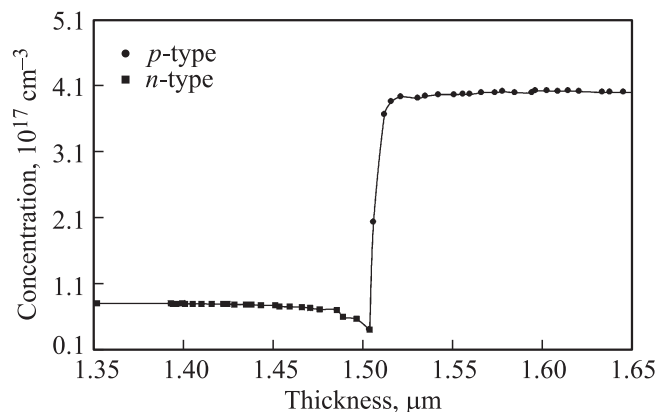
Сравнение данных частот активных рамановских колебаний для материала мишени $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и аналогичных данных для пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученных методом ИЛН, показывает разницу в положении частот для пленок и материала мишени. Это следствие уменьшения параметра кристаллической решетки в эпитаксиальной пленке, выращенной при пониженной температуре.

Из приведенного анализа спектров КРС видно, что материал мишени переносится на поверхность подложки без значительного изменения состава и полученные пленки имеют кристаллическую структуру. По смещению пиков фононных мод можно судить о том, что величина механических напряжений пленки невысока.

4. Фотопреобразователи на основе Si– $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, Si–GaP

В конструкции большинства современных солнечных элементов особое внимание уделяется влиянию широкозонного окна для обеспечения прироста КПД. Широкозонное окно необходимо для пропускания без потерь излучения к активной области в более широком спектральном диапазоне и также является контактным слоем с небольшим последовательным сопротивлением. Таким образом, для увеличения эффективности преобразования света солнечным элементом необходимо подобрать подходящий полупроводниковый материал, обеспечивающий полное поглощение излучения в широком спектральном диапазоне при толщине окна до 1 мкм.

Также следует заметить, что при напылении $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ непосредственно на подложку p -Si происходит формирование неглубокого p - n -перехода, обусловленного диффузией мышьяка в приповерхностный слой подложки (автолегирование). На рис. 5 приведен

**Рис. 5.** Профиль распределения концентрации носителей заряда по глубине в пластинах кремния после напыления $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.

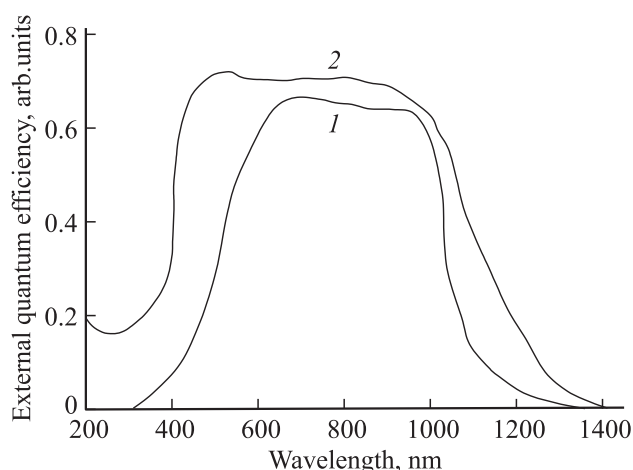


Рис. 6. Спектральные характеристики фотоэлементов на основе $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$ (1) и GaP/Si (2).

профиль распределения концентрации носителей заряда по глубине образца тонкой пленки $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$, полученной методом ИЛН при $250^\circ C$, зарегистрированный при помощи вольт-фарадного профилометра CVP-21 (фирмы WEPcontrol).

Глубина залегания $p-n$ -перехода составляет 150 нм. Используя данный $p-n$ -переход, мы сформировали фотопреобразователь $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$ с $p-n$ -переходом в кремнии и широкозонным окном $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$.

Была измерена спектральная характеристика фотоэлектрического преобразователя $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$ без просветляющего покрытия, которая показана на рис. 6 (кривая 1). Максимальное значение внешней квантовой эффективности составляет 65%.

При напылении слоя GaP на подложку кремния p -типа проводимости в подложке формируется $p-n$ -переход между подложкой Si p -типа и приповерхностным слоем Si n -типа проводимости, который возникает в результате диффузии атомов фосфора в подложку. Глубина залегания $p-n$ -перехода составляет 120 нм.

Спектральная характеристика фотоэлектрического преобразователя GaP/Si без просветляющего покрытия приведена на рис. 6 (кривая 2). Максимальное значение внешней квантовой эффективности изготовленного преобразователя достигает 70%.

5. Заключение

Показана принципиальная возможность напыления качественных пленок соединений $A^{III}B^V$ на подложки из кремния методом импульсного лазерного напыления. Из данных КРС определена зависимость механических напряжений в гетероструктурах $Al_xGa_{1-x}As/Si$ от состава. Проанализированы методы снижения количества структурных дефектов в пленках, полученных методом импульсного лазерного напыления.

При напылении пленок $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ и GaP на подложку кремния p -типа проводимости и дальнейшем термоциклировании в подложке создается $p-n$ -переход между подложкой p -Si и слоем n -Si, который возникает в результате диффузии атомов мышьяка в подложку в первом случае, атомов фосфора во втором случае. Данный $p-n$ -переход может быть использован в качестве первого $p-n$ -перехода многопереходного фотоэлектрического преобразователя на основе кремния.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН № 007-01114-16 ПР (проект № 0256-2014-0001).

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. ФТП, **38** (8) (2004).
- [2] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev. In: *Concentrator Photovoltaics*, ed. by A. Luque and V. Andreev [Springer Ser. in Optical Sciences, **130**, 25 (2007)].
- [3] С.Н. Чеботарев, А.С. Пашенко, Л.С. Лунин. *Фотоэлектрические преобразователи на основе микрокристаллического и аморфного кремния* (Новочеркасск, ЮРГПУ (НПИ), 2013).
- [4] В.М. Андреев, В.А. Грилихес, В.Д. Румянцев. *Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения* (Л., Наука, 1989).
- [5] Е.А. Емельянов, А.П. Василенко, И.Д. Лошкарев. Автономная энергетика: технический прогресс и экономика, № 34, 3 (2014).
- [6] N. Jain, Mantu K. Hudait. *Energy Harvesting and Systems*, **1** (3–4), 121 (2014).
- [7] Lei Zhao, Jianshe Lian, Yuhua Liu, Qing Jiang. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 8451 (2006).
- [8] В.Н. Буримов, А.Н. Жерихин, В.Л. Попков. *Квант. электрон.*, **23** (1), 73 (1996).
- [9] R.S. Krishnan, N. Krishnamurthy. *J. de Physique (France)*, **26**, 633 (1965).
- [10] М.Х. Рабаданов, А.А. Лошманов, Ю.В. Шалдин. *Кристаллография*, **42**, 649 (1997).
- [11] W. Hayers, R. Loudon. *Scattering of Light by Crystals* (John Wiley & Sons, N.Y., 1978).
- [12] W. Paszkowicz. *Inst. of Physics, Polish Acad. ICDD Grant-in-Aid* (1999).
- [13] П.В. Середин, А.В. Глотов, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, И.С. Тарасов, И.А. Журбина. *ФТП*, **44** (2), 194 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Pulsed laser deposition of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and GaP thin films on Si substrates for photovoltaic applications

L.S. Lunin¹, M.L. Lunina¹, O.V. Devitsky², I.A. Sysoev²

¹ Southern Scientific Center,
Russian Academy of Sciences,
344006 Rostov-on-Don, Russia

² North-Caucasus Federal University,
355029 Stavropol, Russia

Abstract The AlGaAs and GaP thin films with thicknesses $< 1 \mu\text{m}$ were obtained on silicon substrates by pulsed laser deposition. The methods of reducing the number of structural defects in the grown films were analyzed. Using Raman spectroscopy the influence of mechanical stress on the heterostructures was determined. $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ and GaP were considered as wide-band windows of silicon-based solar cell. The spectral characteristics of silicon-based solar cells with $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Si}$ and GaP/Si layers were measured. It was shown that these heterostructures may be used as the first cascade of multijunction silicon-based solar cells.