

Фотоэлементы на основе гетероструктур GaAs/Ge, полученные комбинацией методов МОСГФЭ и диффузии цинка

© В.М. Андреев, В.П. Хвостиков[¶], Н.А. Калужный, С.С. Титков, О.А. Хвостикова, М.З. Шварц

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

(Получена 7 июля 2003 г. Принята к печати 9 июля 2003 г.)

Сочетанием методов газофазной эпитаксии из металлорганических соединений и диффузии Zn из газовой фазы были получены Ge-фотоэлементы на основе GaAs/Ge-гетероструктуры, характеризующиеся увеличенными значениями фототока и напряжения холостого хода. Расчетное значение КПД Ge-фотоэлемента превышает 5.5% при преобразовании концентрированного солнечного излучения. Достигнутые значения фототока в Ge-фотоэлементе близки к значениям фототока, получаемым в GaAs-фотоэлементе при одинаковых условиях освещения солнечным излучением с воздушной массой AM_0 , что обеспечивает возможность создания высокоэффективных каскадных концентраторных солнечных элементов с „верхним“ GaAs-элементом и „нижним“ Ge-элементом.

1. Введение

В последнее время существенно возрос интерес к кристаллизации GaAs на подложках Ge методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (МОСГФЭ) для изготовления каскадных солнечных элементов (КСЭ).

В КСЭ на основе GaAs/Ge коротковолновая часть солнечного спектра с энергией квантов $h\nu > E_g(\text{GaAs})$ поглощается в „верхнем“ фотоэлементе. Непоглощенный свет с $h\nu < E_g(\text{GaAs})$ проходит до нижнего СЭ и при $h\nu > E_g(\text{Ge})$ поглощается вблизи второго „нижнего“ $p-n$ -перехода в Ge. Таким образом, двухкаскадный элемент позволяет повысить эффективность преобразования солнечной энергии по сравнению с однопереходными GaAs СЭ за счет использования инфракрасной области спектра. В таком монолитном КСЭ чрезвычайно важным является достижение величины фототока в Ge-элементе не меньшей, чем в GaAs элементе, так как эти элементы соединены последовательно.

Для СЭ на основе гетероструктуры GaAs/Ge возможны полярности структур двух типов, выращенных как на подложке n -типа, так и на подложке p -типа проводимости. При этом германий может быть „активным“ или „пассивным“. В последнем случае $p-n$ -переход в германии не формируется и Ge не дает никакого вклада в эффективность СЭ. Такой подход был использован в ряде работ [1,2].

Более интересен случай „активного“ германия, когда он играет роль нижнего каскада в СЭ. В 90-х годах был продемонстрирован [3,4] монолитный GaAs/Ge двухкаскадный СЭ, в котором переход в германии был создан за счет диффузии Ga в подложку германия n -типа во время эпитаксиального роста методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений. „Вклад“ германиевого элемента в эффективность преобразования солнечного излучения составил $\eta = 1.5-1.7\%$ при напряжении холостого хода $U_{oc} = 0.16\text{ В}$ и плотности тока короткого

замыкания $J_{sc} = 21.9\text{ мА/см}^2$ в диапазоне длин волн 800–1800 нм при воздушной массе AM_0 . В дальнейшем был выполнен ряд работ по созданию двухкаскадных (GaAs/Ge) и трехкаскадных (GaInP/GaAs/Ge) СЭ на Ge n -типа [5–8]. Хотя основные характеристики как всего каскадного СЭ, так и нижнего Ge элемента ($U_{oc} = 0.22-0.24\text{ В}$, $\eta = 2.5-3\%$, $J_{sc} = 23.6\text{ мА/см}^2$) были существенно улучшены, потенциал Ge еще полностью не реализован. В первую очередь это связано с тем, что параметры $p-n$ -перехода, формируемого в Ge за счет диффузии галлия и мышьяка из газовой фазы в процессе МОСГФЭ, достаточно трудно стабилизировать. Так, например, напряжение холостого хода и глубина $p-n$ -перехода имеют существенную зависимость от начальной температуры роста. Поэтому более надежным способом создания $p-n$ -перехода в германии является преднамеренная диффузия атомов-акцепторов, например Zn, в n -подложку германия. Такая диффузия обеспечивает как создание достаточно глубокого $p-n$ -перехода в германии, так и подавление „паразитного“ перехода, сформировавшегося за счет диффузии Ga.

В настоящей работе диффузия цинка в Ge из газовой фазы осуществлялась либо до эпитаксиального роста GaAs, либо после него через слой GaAs, выращенный методом МОСГФЭ.

2. Выращивание слоев GaAs на Ge методом МОСГФЭ

Близкие значения параметров решетки Ge и GaAs создают предпосылки для получения эпитаксиальных слоев с малой плотностью дислокаций. Однако рост полярного кристалла (GaAs) на неполярном (Ge) может приводить к образованию антифазных дислокаций. Поскольку симметрия цинковой обманки (GaAs) ниже, чем у алмазной структуры (Ge), рост арсенида галлия на подложке германия (100) дает две ориентации (100А и 100В), в которых решетки эпитаксиального слоя и подложки параллельны. Это может приводить к

[¶] E-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru

домённому росту GaAs на Ge с антифазными границами (содержащими связи Ga–Ga и As–As), которые являются центрами безызлучательной рекомбинации и каналами утечек тока в $p-n$ -переходах. Таким образом, одним из требований, выдвигаемых к выращиванию GaAs на Ge методом МОСГФЭ, является создание условий, при которых происходит однодоменный рост или рост с образованием доменов, размеры которых больше размеров прибора. Условия МОСГФЭ эпитаксии, при которых достигается однодоменный рост полярного кристалла на неполярном, были рассмотрены в работе [9]. Плотность антифазных доменов уменьшалась с увеличением давления в реакционной камере и температуры роста, а также при понижении скорости роста. Кроме того, было отмечено уменьшение плотности антифазных доменов при уменьшении ширины атомных ступеней, образованных на поверхности подложки Ge (100) вследствие ее небольшой разориентации в направлении (110), т.е. вероятность однофазного роста повышалась при увеличении угла разориентации подложки. Исходя из этого нами были выбраны параметры роста, обеспечивающие уменьшение плотности антифазных доменов: использовались подложки Ge, разориентированные на 6° от (100) при давлении в ростовой камере 760 Торр.

Другой важной проблемой роста арсенида галлия на германии, как уже отмечалось выше, является легирование Ge из растущего слоя арсенида галлия атомами мышьяка и галлия. По литературным данным [10], глубина диффузии As в Ge составляет несколько микрон, а глубина диффузии галлия в германий — десятые доли микрона. В связи с тем что при снижении температуры роста скорость диффузии мышьяка и галлия уменьшается, температура выращивания GaAs в данной работе последовательно понижалась от 680 до 550°C, что обеспечивает уменьшение коэффициента диффузии из растущего слоя приблизительно на 2 порядка [11].

3. Экспериментальные результаты

Рост широкозонного слоя GaAs для гетероструктуры GaAs/Ge осуществлялся методом МОСГФЭ на установке с горизонтальным типом реактора при атмосферном давлении. В качестве подложек использовался германий n -типа, легированный As. Источниками галлия и мышьяка служили соответственно триметил галлия (ТМГ) и арсин (AsH_3). В использованном температурном диапазоне 680–550°C скорость роста определяется диффузией элемента третьей группы (галлия) в газовой фазе к поверхности роста и не зависит от температуры [12].

На рис. 1 представлена зависимость полуширины пиков фотолюминесценции (ФЛ) для слоев GaAs, выращенных на подложках Ge при различных температурах и на подложке GaAs при температуре роста $T_{gr} = 680^\circ C$ и скорости роста ~ 1 мкм/ч. Как видно из данной зависимости, значения полуширины пиков фотолюминесценции для слоев GaAs, выращенных на подложках Ge при температурах роста 680 и 630°C, практически

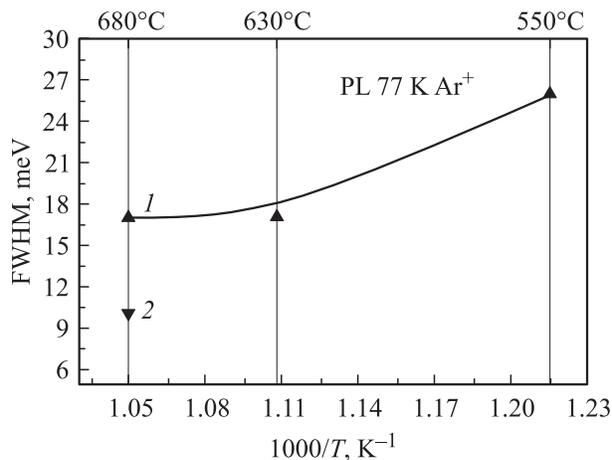


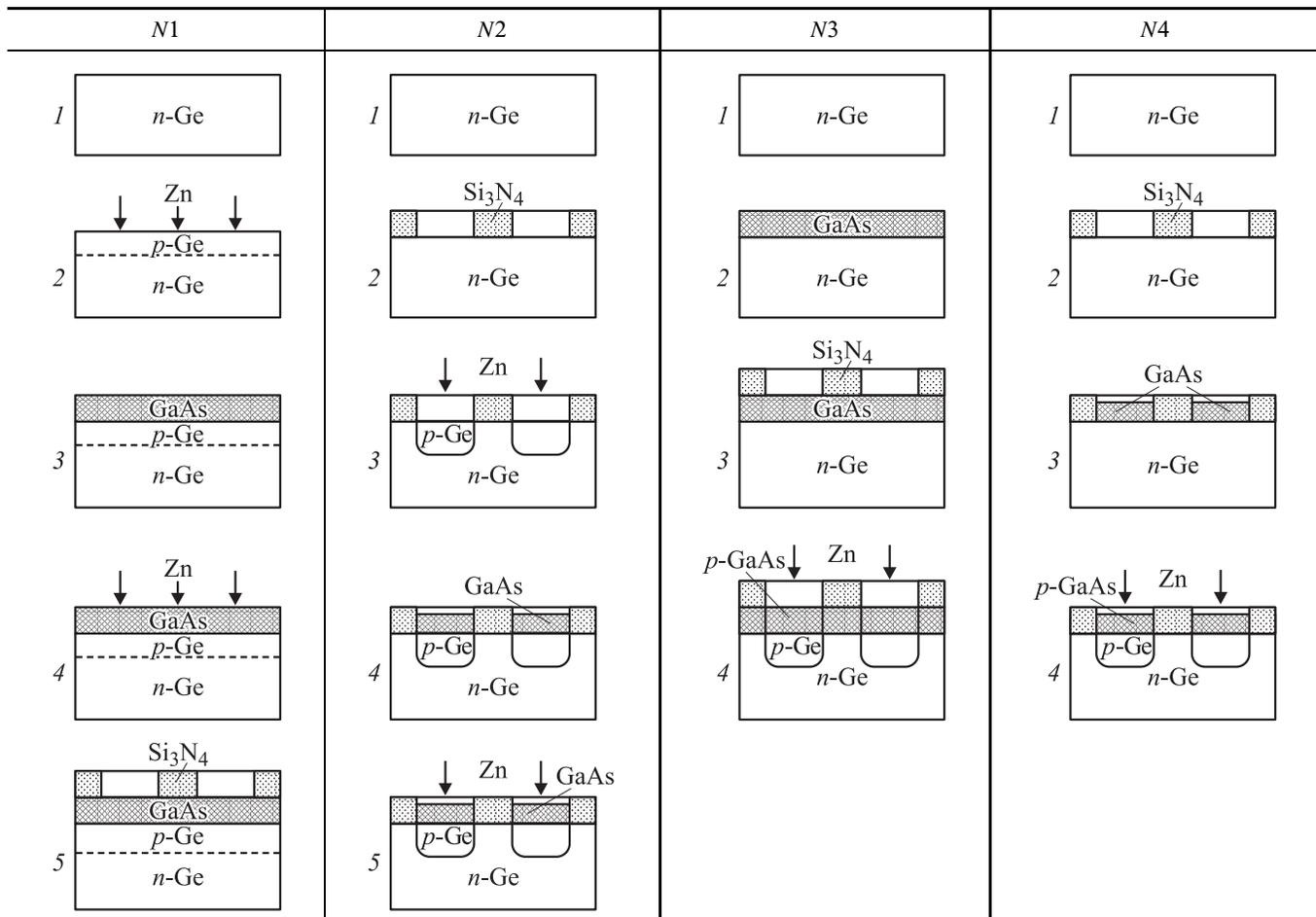
Рис. 1. Зависимость полуширины спектров фотолюминесценции слоев GaAs на германии (1), выращенных методом МОСГФЭ при различных температурах, и слоев GaAs, выращенных на GaAs (2) при температуре 680°C.

не отличаются, хотя и превышают полуширину пиков фотолюминесценции для таких же слоев, выращенных на подложках GaAs, почти в 2 раза. Интенсивность фотолюминесценции при понижении температуры роста от 680 до 550°C уменьшалась на 2 порядка, однако морфология поверхности структуры при этом изменялась незначительно, т.е. снижение температуры выращивания слоев GaAs на Ge не должно приводить к заметному увеличению скорости рекомбинации на гетерогранице и падению коэффициента собирания неосновных носителей тока в фотоэлементе. Определяющим при этом является то обстоятельство, что в структуре фотоэлемента GaAs/Ge арсенид галлия не является фоточувствительным слоем, а призван снизить скорость рекомбинации на гетерогранице GaAs/Ge.

Для получения фотоэлементов на германиевых подложках n -типа проводимости были исследованы следующие технологические способы получения фоточувствительных структур (см. таблицу).

- N1. Планарная диффузия цинка из газовой фазы в подложку германия с последующим ростом слоя широкозонного окна (GaAs), с дополнительной диффузией цинка для легирования этого слоя и с нанесением диэлектрического покрытия для уменьшения токовых утечек.
- N2. Нанесение диэлектрического покрытия Si_3N_4 , вскрытие окон в диэлектрике в участках структуры, предназначенных для преобразования света, селективная диффузия цинка, селективная кристаллизация слоя GaAs и дополнительная диффузия цинка для легирования этого слоя.
- N3. Выращивание планарного слоя GaAs на поверхности германиевой подложки, нанесение диэлектрического покрытия Si_3N_4 , вскрытие окон в диэлектрике и селективная диффузия цинка.

Технологические способы получения структур p-GaAs/p-Ge/n-Ge



N4. Нанесение диэлектрического покрытия, вскрытие окон в диэлектрике на участках структуры, предназначенных для преобразования света, селективный рост слоя GaAs и селективная диффузия цинка в эти же участки.

Первый способ может быть использован для получения каскадного солнечного элемента в едином технологическом процессе. При этом диффузия цинка в Ge может осуществляться в реакторе МОСГФЭ с последующим наращиванием второго широкозонного арсенид галлиевого каскада в случае многопереходного СЭ. Использование диэлектрического покрытия в остальных схемах препятствует выходу диффузионного p-n-перехода на боковую поверхность фотоэлемента. Аналогичный подход был использован для получения термофотоэлектрических преобразователей на основе GaSb [13].

Газовая диффузия цинка в германий до эпитаксии проводилась при температуре 670–680°С [14]. При больших температурах наблюдалось осаждение цинка на поверхность германия. При диффузии в германий через тонкий (0.1 мкм) слой GaAs температура диффузии понижалась до 620°С, а в случае проведения допол-

нительной диффузии цинка для обеспечения высокого уровня легирования поверхностного слоя GaAs температура диффузии составляла 550°С. Диффузия цинка проводилась в насыщенных парах цинка в атмосфере очищенного через палладиевый фильтр водорода в графитовой кассете, помещенной в кварцевый реактор.

На рис. 2 представлены спектральные характеристики фотоэлемента на основе гетероструктуры GaAs/Ge, изготовленного по схеме N1, при температуре кристаллизации слоя GaAs, равной 590°С. Достаточно высокий внутренний квантовый выход (0.8–0.9) в интервале длин волн 900–1500 нм свидетельствует как о высоком качестве гетерограницы GaAs/Ge, так и об оптимальном профиле легирования p-эмиттера фотоэлемента на основе указанной гетероструктуры. Максимальная плотность фототока, равная 28.9 мА/см² (при T_{gr} арсенида галлия 550, 590°С), рассчитанная из спектральной зависимости внутреннего квантового выхода для внеатмосферного солнечного спектра (AM0) в интервале длин волн 900–1820 нм, сравнима с плотностью фототока, достигаемой в фотоэлементах на основе GaAs (λ = 400–900 нм), измеренной в тех же условиях. Несомненным преимуществом данного варианта является и то, что он может быть использован при выращивании

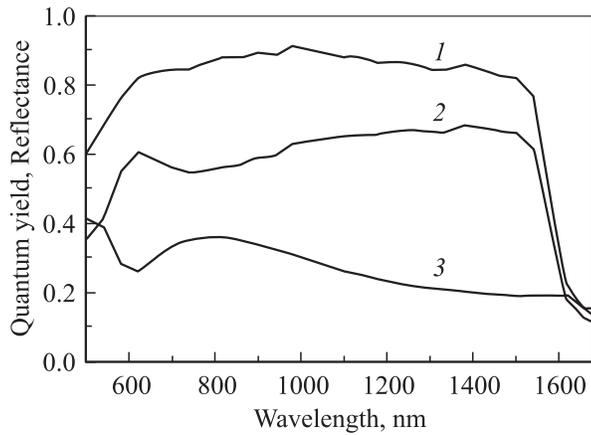


Рис. 2. Спектральные зависимости внутреннего (1), внешнего (2) квантового выхода и коэффициента отражения (3) фотоэлемента на основе гетероструктуры p -GaAs/ p -Ge/ n -Ge.

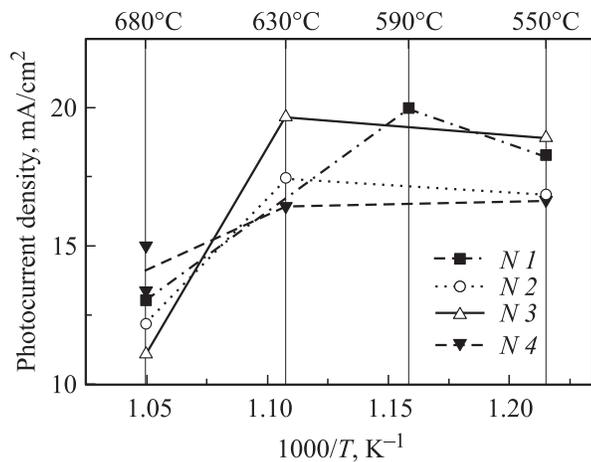


Рис. 3. Зависимость плотности фототока элементов в диапазоне длин волн от 900 до 1820 нм для солнечного спектра с воздушной массой AM_0 , без просветляющего покрытия на основе гетероструктуры p -GaAs/ p -Ge/ n -Ge от температуры роста GaAs для технологических схем, указанных в таблице.

гетероструктуры GaAs/Ge в едином МОС-гидридном процессе, поскольку не включает промежуточного этапа нанесения диэлектрического покрытия.

На основании измеренных спектральных характеристик фоточувствительности фотоэлементов были получены зависимости плотностей фототоков (рис. 3) для всех четырех технологических вариантов при изменении температуры роста широкозонного окна GaAs от 680 до 550°C. Из данных зависимостей следует, что значение плотности фототока фотоэлементов с учетом оптических потерь изменяется от 12–15 до 17–20 мА/см² с понижением температуры от 680 до 590°C. Максимальное значение напряжения холостого хода $U_{oc} = 0.26$ В при указанных плотностях фототока было получено для элементов, изготовленных по схеме N3 при температурах роста 630 и 550°C.

Необходимо отметить, что с использованием технологической схемы N3 (при T_{gr} GaAs 630, 550°C) также были получены фотоэлементы с высокой плотностью фототока $J_{max} = 28.9$ мА/см² для внутреннего квантового выхода. Поэтому этот подход также является перспективным для изготовления высокоэффективных фотоэлементов. Преимущества варианта N3, заключающиеся в сравнительно большей плотности фототока и напряжении холостого хода, объясняются планарным ростом GaAs широкозонного окна с наиболее однородной морфологией растущего слоя и селективной диффузией цинка, при которой p - n -переход не выходит на поверхность элемента.

На рис. 4 представлены зависимости напряжения холостого хода от плотности фототока для концентраторных солнечных элементов, изготовленных на основе GaAs/Ge-гетероструктуры, выращенных по вариантам N1 и N3 при различных температурах. Как следует из рисунка, напряжение холостого хода U_{oc} возрастает

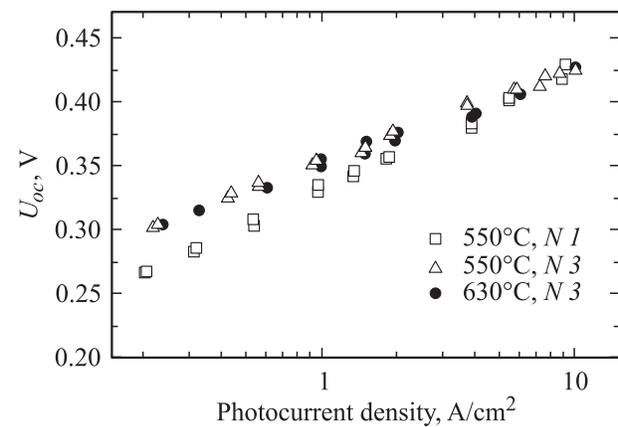


Рис. 4. Зависимость напряжения холостого хода от плотности фототока для фотоэлементов на основе гетероструктур GaAs/Ge, выращенных методом МОСГФЭ при температурах 630 и 550°C.

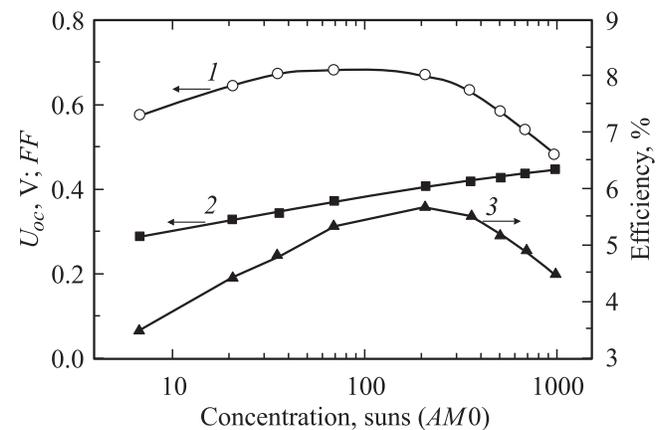


Рис. 5. Зависимость коэффициента заполнения ВХХ (1), напряжения холостого хода (2) и расчетной эффективности (3) от величины солнечной концентрации (при освещении через GaAs-фильтр, для AM_0 спектра).

линейно с увеличением плотности фототока и достигает величины 0.42–0.43 В при плотности фототока 10 А/см². Насколько нам известно, это максимальное значение напряжения холостого хода для гетероструктуры GaAs/Ge, измеренное в таких условиях.

На рис. 5 показано поведение коэффициента заполнения ВАХ (FF), U_{oc} и эффективности фотозлемента при увеличении концентрации солнечного излучения. Коэффициент полезного действия фотозлемента, рассчитанный с учетом значения плотности фототока 28.9 мА/см², достигает максимального значения 5.5–5.7% при 200-кратной солнечной концентрации.

Таким образом, проведенные исследования показали, что сочетание методов МОСГФЭ и диффузии Zn из газовой фазы позволяет получать Ge-фотозлементы на основе GaAs/Ge-гетероструктуры, характеризующиеся увеличенными значениями фототока и напряжения холостого хода. При этом расчетное значение КПД Ge-фотозлемента превышает 5.5%, что почти в 2 раза выше опубликованных значений КПД для концентраторных Ge-фотозлементов при „космическом“ солнечном облучении. Достигнутые значения фототока в Ge-фотозлементе близки к значениям фототока, получаемым в GaAs-фотозлементе при тех же самых условиях освещения солнечным излучением с воздушной массой AM0, что обеспечивает возможность создания высокоэффективных каскадных солнечных элементов с „верхним“ GaAs-элементом и нижним Ge-элементом.

Выращивание слоев GaAs методом МОСГФЭ осуществлялось в Научно-технологическом центре микроэлектроники и субмикронных гетероструктур при ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

В заключение авторы выражают признательность Б.В. Пушному и В.М. Лантратову за помощь в проведении экспериментов и обсуждение работы, Н.Х. Тимошиной и П.А. Блажнову за измерения спектральных характеристик и Ж.И. Алфёрову за постоянную поддержку и внимание к данной работе.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 03-02-17603.

Список литературы

- [1] K. Takahashi, S. Yamada, T. Unno, S. Kuma. *Techn. Digest 9th Int. Photovolt. Sci. Eng. Conf.* (Japan, 1996) p. 531.
- [2] C. Hardingham, S.J. Taylor, S.P. Wood, T.A. Cross, K. Bogus, K. Deltaff. *2nd World Conf. Photovolt. Sci. Eng.* (Vienna, 1998) p. 3765.
- [3] S.J. Wojtczuk, S.P. Tobin, C.J. Keavney, C. Baygar, M.M. Sanfacon, L.M. Geoffroy, T.M. Dixon, S.M. Vernon, J.D. Scofield, D.S. Ruby. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **37**, 455 (1990).
- [4] S.J. Wojtczuk, S.P. Tobin, M.M. Sanfacon, V. Haven, L.M. Geoffroy, S.M. Vernon. *22nd IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (Las Vegas, 1991) p. 73.
- [5] N.H. Karam, R.P. King, B.T. Cavicchi, D.D. Krut, J.H. Ermer, M. Haddad, Li Cai, D.E. Joslin, M. Takahashi, J.W. Eldredge, W.T. Nishikawa, D.R. Lillington, B.M. Keyes, R.K. Ahrenkiel. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **46**, 2116 (1999).
- [6] H.L. Cotal, D.R. Lillington, J.H. Ermer, R.R. King, N.H. Karam, S.R. Kurtz, D.J. Friedman, J.M. Olson, J.S. Ward, A. Duda, K.A. Emery, T. Moriarty. *28th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (Alaska, 2000) p. 955.
- [7] D.J. Friedman, J.M. Olson, J.S. Ward, T. Moriarty, K. Emery, S. Kurtz, A. Duda. *28th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (Alaska, 2000) p. 965.
- [8] D.J. Friedman, J.M. Olson. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **9**, 179 (2001).
- [9] Y. Li, M.G. Bongers, L.J. Giling, G. Salviati, L. Lazzarini, L. Nasi. *Cryst. Growth*, **163**, 195 (1996).
- [10] S.P. Tobin, S.M. Vernon, C. Bajgar, V.E. Haven, L.M. Geoffroy, M.M. Sanfacon, D.R. Lillington, R.E. Hart, K.A. Emery, R.J. Matson. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **9**, 405 (1988).
- [11] Б.Е. Саморуков. *Свойства полупроводников* (СПб., СПбГТУ, 1992).
- [12] M. Razegi. *The MOCVD Challenge*, ed. by A. Hilger (Bristol-Philadelphia, 1989) vol. 2, p. 179.
- [13] V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, O.A. Khvostikova, E.V. Oliva, V.D. Rummyantsev, M.Z. Shvarts. *Proc. 17th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Munich, Germany, 2001) p. 219.
- [14] V.P. Khvostikov, V.D. Rummyantsev, O.A. Khvostikova, E.V. Oliva, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev. *Proc. 5th ISTC SAC Seminar: Nanotechnologies in the area of Physics, Chemistry and Biotechnology* (St. Petersburg, Russia, 2002) p. 387.

Редактор Л.В. Беляков

Photocells on the base of the GaAs/Ge heterostructures fabricated by the combination of MOCVD and zinc diffusion techniques

V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, N.A. Kaluzhniy, S.S. Titkov, O.A. Khvostikova, M.Z. Shvarts

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Science
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Ge photocells on the base of the GaAs/Ge heterostructure characterized by enhanced values of photocurrent and open circuit voltage have been obtained by the combination of the MOCVD technique and the Zn diffusion from the gas phase. The calculated efficiency of a Ge photocell exceeds 5.5% under concentrated sunlight. The photocurrent values achieved in a Ge photocell are close to those obtained in a GaAs photocell at similar conditions of illumination by sunlight with AM0, which ensures a possibility to fabricate high efficient cascade solar cells with an „upper“ GaAs cell and a „lower“ Ge cell.