

Фотоэлектрические преобразователи AlGaAs/GaAs с массивом квантовых точек InGaAs

© С.А. Блохин^{†*}, А.В. Сахаров^{*}, А.М. Надточий^{*}, А.С. Паюсов^{*}, М.В. Максимов^{*},
Н.Н. Леденцов^{*}, А.Р. Ковш^{*}, С.С. Михрин^{*}, В.М. Лантратов^{*},
С.А. Минтаиров^{*}, Н.А. Калужный^{*}, М.З. Шварц^{*}

[†] Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук,
195220 Санкт-Петербург, Россия

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

^{*} Innolume GmbH, Konrad-Adenauer-Allee 11,
44263 Dortmund, Germany

(Получена 8 июля 2008 г. Принята к печати 18 июля 2008 г.)

Исследованы особенности создания методом молекулярно-пучковой эпитаксии однопереходных фотоэлектрических преобразователей AlGaAs/GaAs с массивом квантовых точек InGaAs. Впервые показана принципиальная возможность бездислокационного внедрения вертикально-связанных квантовых точек в структуры фотоэлектрических преобразователей без видимого ухудшения структурного качества $p-n$ -перехода. Благодаря дополнительному поглощению в среде квантовых точек длинноволновой области солнечного спектра и последующему эффективному разделению фотогенерированных носителей заряда впервые в мире продемонстрировано увеличение ($\sim 1\%$) плотности тока короткого замыкания J_{sc} в фотоэлектрических преобразователях с квантовыми точками. Максимальное значение КПД реализованных фотоэлектрических преобразователей составило 18.3% при преобразовании прямого наземного солнечного спектра AM1.5G.

PACS: 78.40.Fy, 78.67.Hc, 81.15.Hi, 84.60.Jt

1. Введение

Современные тенденции в мировой энергетике стимулируют существенный рост интереса к альтернативным источникам энергии. Фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), или солнечные элементы, являются наиболее перспективными, экологически чистыми кандидатами на уменьшение нефтяной зависимости мира и, в отличие от органических и неорганических источников энергии, преобразуют солнечное излучение непосредственно в электроэнергию. Будущее солнечной энергетики сейчас связывают с полупроводниковыми гетероструктурами на основе соединений $A^{III}B^V$, предложенными Ж.И. Алфёровым в 1966 году [1]. Важными преимуществами такого рода ФЭП по сравнению с фотоэлементами на основе кремния являются большой коэффициент полезного действия (КПД), повышенная радиационная и температурная стабильность, высокая эффективность преобразования концентрированного солнечного излучения. Тем не менее существует ряд факторов, ограничивающих КПД таких ФЭП [2]. Одной из наиболее важных и фундаментальных проблем при преобразовании энергии полупроводниковыми солнечными элементами являются потери на термализацию носителей. С одной стороны, ширина запрещенной зоны ФЭП должна быть достаточно малой, для того чтобы поглощать как можно большую часть солнечного спектра; с другой стороны, высокоэнергетичные фотоны (из коротковолновой части солнечного спектра) порождают „горячие“ электронно-

дырочные пары, и, как результат, большая часть энергии фотонов теряется при термализации.

Наиболее эффективный и распространенный подход, позволяющий частично преодолеть указанную проблему, основывается на последовательном соединении однопереходных солнечных элементов с различной шириной запрещенной зоны через коммутационные туннельные диоды в многопереходные (каскадные) гетероструктурные ФЭП [3]. Уменьшение ширины запрещенной зоны материалов $p-n$ -переходов начиная от светочувствительной поверхности обеспечивает эффективное поглощение фотонов определенного диапазона энергий каждым элементом каскада, в результате чего достигается более высокая эффективность использования спектра солнечного излучения. Однако возрастание количества элементов каскада приводит к усложнению конструкции ФЭП, увеличению числа гетерограниц и коммутационных туннельных диодов, что влечет за собой возрастание внутренних потерь и, в частности, увеличение последовательного сопротивления ФЭП. Кроме того, для создания высокоэффективных многопереходных солнечных элементов существует ограниченное количество материалов, обеспечивающих согласование постоянных кристаллических решеток. В конечном счете указанные проблемы ограничивают максимальное количество переходов, а наиболее эффективными на сегодняшний день являются трехпереходные ФЭП на основе GaInP/GaInAs/Ge [4].

Существует новый подход к решению данной проблемы, дополняющий концепцию многопереходных солнечных элементов на гетеропереходах. Он основан на при-

[†] E-mail: blokh@mail.ioffe.ru

менении полупроводниковых структур с самоорганизующимися квантовыми точками (КТ) — гетероструктурами с предельным случаем размерного квантования — при сохранении псевдоморфного роста. Благодаря дискретному энергетическому спектру КТ в принципе появляется возможность решить проблему потерь на термализацию [5]. Управляя размерами, формой КТ и составом матрицы (слой, окружающий КТ), можно контролируемо модифицировать край зоны поглощения дополнительного перехода на КТ [6], что позволит расширить спектральный диапазон чувствительности и увеличить фототок ФЭП на КТ при сохранении псевдоморфного роста. Весьма интересным подходом, направленным на минимизацию потерь, связанных с неполным поглощением солнечного спектра, является идея использования энергетических уровней в КТ в качестве промежуточной зоны для реализации эффективного фотоэлектрического преобразования фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны исходного материала [7]. Правда, такой подход требует легирования квантовых точек для частичного заселения носителями промежуточной зоны, что может привести к увеличению вероятности излучательной рекомбинации, дополнительным оптическим потерям и тем самым нейтрализовать положительный вклад в фототок от КТ [8].

Настоящая работа посвящена изучению фотоэлектрических свойств среды, представляющей собой КТ InGaAs, помещенной в $p-n$ -переход, и анализу физических процессов фотоэлектрического преобразования энергии в поглощающей среде с массивом КТ.

2. Эксперимент

Все исследуемые образцы были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии в установке RIBER49 на легированных Si подложках GaAs с ориентацией (001). Самоорганизующиеся КТ In(Ga)As формировались в матрице GaAs в режиме роста Странски-Крастанова [6]. Наблюдение *in situ* в процессе роста эволюции морфологии поверхности осуществлялось с помощью отражательной дифракции быстрых электронов.

Для характеристики эпитаксиальных структур с КТ был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Philips EM 420 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Подготовка образцов для ПЭМ в планарной геометрии и в поперечном сечении производилась с помощью химического травления и механической шлифовки-полировки с последующим распылением ионами Ag^+ на установке Gatan DouMill600.

Фотолюминисценция структур возбуждалась YAG:Nd-лазером, работающим на второй гармонике в непрерывном режиме (532 нм, 1–5000 Вт/см²). Детектирование сигнала осуществлялось с помощью монохроматора и охлаждаемого Ge-диода.

Фотоэлектрические преобразователи изготавливались методом фотолитографии. При этом токоотводящие шины верхнего контакта утолщались электрохимическим осаждением золота до толщины ~ 2 мкм. Размер фотоэлементов составлял 3.2×8.3 мм с затемнением контактной сеткой $\sim 8\%$ площади. В качестве антиотражающего покрытия использовались слои ZnS/MgF₂.

Спектральные зависимости внешнего квантового выхода ФЭП исследовались в диапазоне длин волн 340–1200 нм путем сравнения фототоков исследуемого и контрольного фотоприемников при попадании на них модулированного по частоте монохроматического излучения. По результатам измерения производился расчет плотности генерируемого фототока для стандартных условий AM1.5G (1000 Вт/м²). Измерение нагрузочной вольт-амперной характеристики (ВАХ) проводилось на четырехканальном импульсном имитаторе солнечного излучения со спектральным составом излучения, близким к AM1.5G [9].

3. Результаты и обсуждение

Ключевой проблемой применения самоорганизующихся КТ In(Ga)As в ФЭП является их малая поверхностная плотность (типично $(2-5) \cdot 10^{10}$ см⁻²), что приводит к достаточно низкому уровню усиления (поглощения) в массиве КТ. Поверхностная плотность КТ может быть увеличена при росте на разориентированных подложках (100), но лишь только в относительно узком диапазоне [10]. Наиболее перспективный способ преодоления данной проблемы связан с вертикальным складированием — последовательным осаждением нескольких рядов КТ и разделяющих слоев [6]. Теоретически, в результате такого многослойного складирования плотность КТ растет монотонно с числом слоев и без какой-либо тенденции к насыщению. На практике это лишь отчасти верно для случая относительно толстых разделяющих слоев GaAs (более 20 нм), причем такие массивы КТ характеризуются большой флуктуацией размеров КТ (см. рис. 1, *a*). Следует отметить, что однородность КТ зависит от энергии деформации. Следовательно, уменьшение толщины разделяющего слоя GaAs (менее 15 нм) приведет к распространению полей деформаций нижнего слоя КТ в слой GaAs, что в свою очередь вызовет вертикальное выстраивание (связывание) КТ в рядах (см. рис. 1, *b*). Однако накапливающиеся в слоях упругие напряжения приводят к последовательному увеличению среднего размера КТ с ростом числа складированных слоев, а при превышении критического размера КТ — к образованию дислокаций несоответствия. В результате для сохранения высокого структурного и оптического качества вертикально-связанных КТ необходимо уменьшать либо среднее содержание индия в квантовых точках, либо эффективную толщину слоя InAs, осаждаемого при росте КТ. Согласно нашим предварительным исследованиям, оптимальное число осажденных (склади-

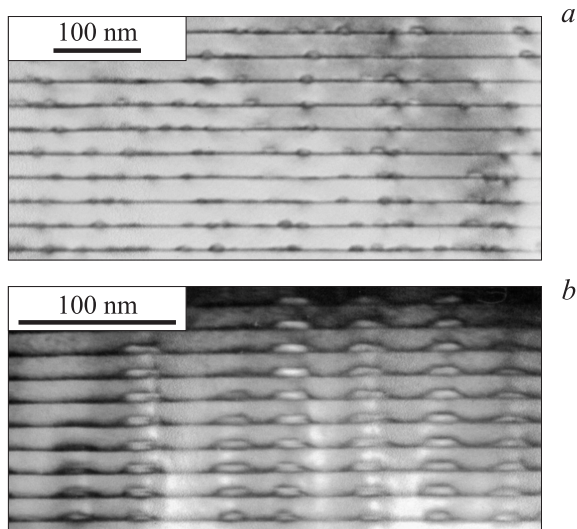


Рис. 1. ПЭМ-изображение в геометрии поперечного сечения вертикально-складированных КТ InAs с толщиной спейсерного слоя GaAs 30 (a) и 10 нм (b).

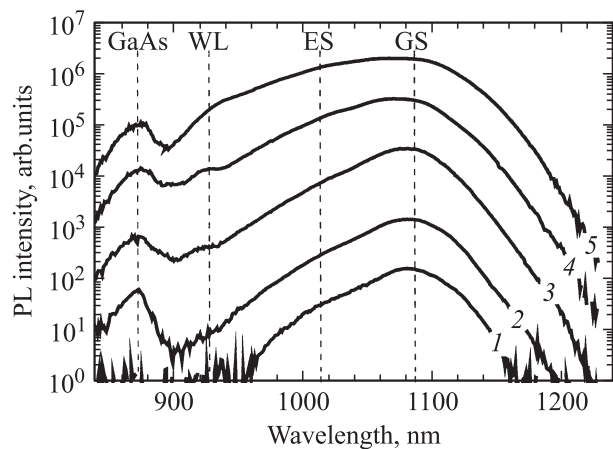


Рис. 2. Спектры ФЛ (PL) вертикально-связанных (10 рядов) КТ InGaAs в матрице GaAs при комнатной температуре и различных плотностях мощности оптического возбуждения, Вт/см²: 1 — 1, 2 — 10, 3 — 150, 4 — $1 \cdot 10^3$, 5 — $5 \cdot 10^3$. Обозначения: GS — основное состояние КТ, ES — возбужденное состояние КТ, WL — смачивающий слой КТ, GaAs — матрица GaAs.

рованных) слоев массивов КТ в режиме связывания без применения специальных ростовых методов (последовательное уменьшение эффективной толщины слоя InAs с ростом числа слоев КТ или частичная релаксация напряжений в структуре путем внедрения слоев GaP) лежит в диапазоне 10–15 рядов КТ.

На рис. 2 представлены спектры фотолуминесценции (ФЛ) при комнатной температуре гетероструктуры на основе десяти вертикально-связанных (толщина разделяющих слоев GaAs 10 нм) рядов КТ InGaAs в матрице GaAs. Эволюция спектров ФЛ с ростом плотности мощности оптической накачки позволяет оценить интеграль-

ный энергетический спектр состояний композитных КТ. Так, помимо линии, связанной с рекомбинацией через основное состояние (GS), наблюдаются локальные максимумы, соответствующие излучению из возбужденных состояний КТ (ES), обогащенного In смачивающего слоя (WL) и матрицы GaAs. В то же время корректная оценка степени неоднородного уширения массива КТ возможна лишь при низких температурах (обычно менее 100 К), когда носители заряда распределены случайным образом по состояниям КТ (неравновесное распределение), а спектр ФЛ при малых плотностях возбуждения адекватно отражает спектр энергий основных состояний массива КТ. В результате ширина пика GS на половине высоты (FWHM) составляет ~ 40 нм при температуре 77 К, что свидетельствует о высокой степени однородности исследуемых КТ. Отметим, что, согласно результатам ПЭМ-исследований, данные многослойные структуры с КТ InGaAs имеют суммарную плотность КТ $\sim 5 \cdot 10^{11}$ см⁻².

Для исследования фотоэлектрических свойств разработанной поглощающей КТ-среды и оценки эффективности предложенного подхода были изготовлены ФЭП в геометрии стандартного однопереходного солнечного элемента AlGaAs/GaAs с тыльным потенциальным барьером *n*-AlGaAs и тонким широкозонным окном *p*-AlGaAs, подобно конструкциям, предложенным ранее в работах [11,12]. Структуры солнечных элементов были выполнены в двух вариантах (рис. 3): с массивом (10 рядов) вертикально-связанных КТ InGaAs (далее КТ-ФЭП) и без КТ (далее репер-ФЭП) в *i*-области GaAs при сохранении общей толщины последней 130 нм. На рис. 4 представлены спектральные зависи-

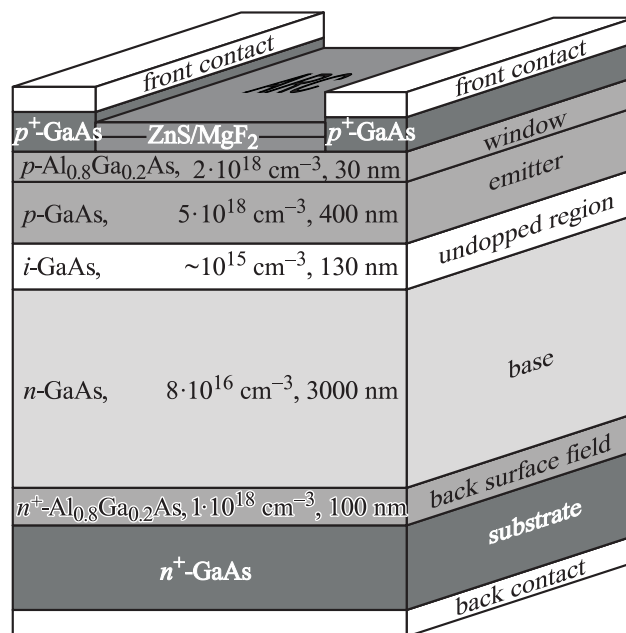


Рис. 3. Схематическое изображение однопереходного ФЭП на основе AlGaAs/GaAs с тыльным потенциальным барьером *n*-AlGaAs и тонким широкозонным окном *p*-AlGaAs.

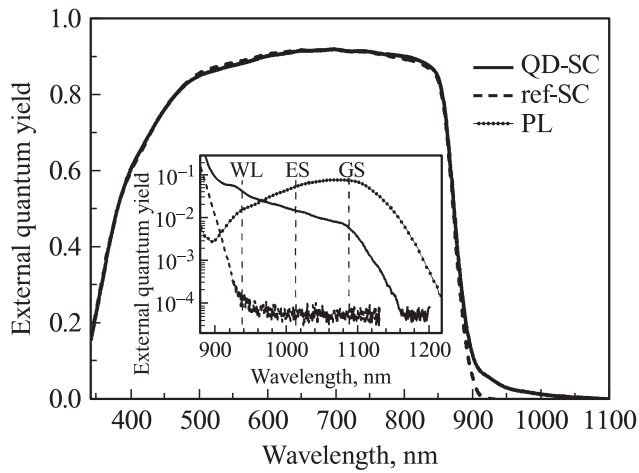


Рис. 4. Спектральные зависимости внешнего квантового выхода однопереходных солнечных элементов AlGaAs/GaAs с массивом КТ (QD-SC) и без массива КТ в *i*-области (ref-SC). На вставке — длинноволновая часть спектра внешнего квантового выхода в логарифмическом масштабе и спектр ФЛ (PL, отн. ед.) при максимальной плотности возбуждения. Обозначения: GS — основное состояние КТ, ES — возбужденное состояние КТ, WL — смачивающий слой КТ.

мости внешнего квантового выхода исследуемых фотоэлементов. КТ-ФЭП имеет расширенный диапазон спектральной чувствительности по сравнению с репер-ФЭП, вплоть до 1100 нм. Следует отметить, что подобный эффект при внедрении КТ In(Ga)As в ФЭП AlGaAs/GaAs уже наблюдался несколькими группами исследователей [8,13,14]. Однако нами впервые показана отчетливая корреляция между плотностью энергетических состояний КТ и длинноволновой областью спектра fotocувствительности КТ-ФЭП. Поскольку для возбужденных состояний характерна более высокая степень вырождения, чем для основного состояния КТ, а смачивающий слой фактически представляет собой квантовую яму, то эффективность преобразования (поглощения) света увеличивается с ростом энергии падающих фотонов. Отметим также высокую степень согласия спектров чувствительности обоих ФЭП в видимом диапазоне длин волн, что свидетельствует не только о бездислокационном росте массива вертикально-связанных КТ, но и о сохранении высокого структурного качества *p-n*-перехода [13].

На рис. 5 приведены нагрузочные вольт-амперные характеристики исследуемых ФЭП для наземного солнечного спектра AM1.5G. Отметим, что в исследуемых КТ-ФЭП не наблюдается деградации плотности тока короткого замыкания (J_{sc}), что связано с пренебрежимо малым количеством центров безызлучательной рекомбинации, формирование которых потенциально возможно при росте напряженных массивов КТ, как в случае работ [13,14]. Более того, в КТ-ФЭП впервые наблюдается прирост $\sim 1\%$ плотности тока J_{sc} благодаря поглощению в КТ-среде длинноволновой области солнечного

спектра при эффективном разделении фотогенерированных носителей заряда вследствие формирования мини-зон в массиве вертикально-связанных КТ [15]. В то же время внедрение КТ-среды в фотоэлемент приводит к заметному падению напряжения холостого хода (U_{oc}), что в совокупности со слегка меньшим коэффициентом заполнения световой вольт-амперной характеристики (FF) ограничивает максимальное значение КПД разработанных КТ-ФЭП на уровне 18.3%. Обнаруженный негативный эффект в КТ-ФЭП связан с введением узкозонного материала (массива КТ) в *i*-область, при этом ток протекает по рекомбинационному механизму (ди-

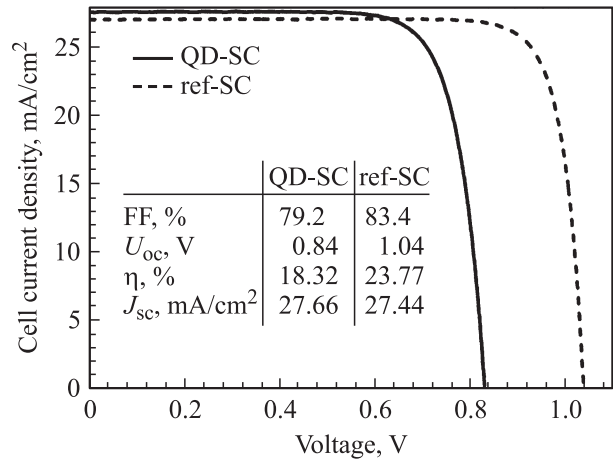


Рис. 5. Нагрузочные вольт-амперные характеристики ФЭП (площадь $3.2 \times 8.3 \text{ мм}^2$, затенение 8%) с массивом КТ (QD-SC) и без массива КТ в *i*-области (ref-SC) для наземного спектра солнечного излучения AM1.5G и кратности концентрации солнечного излучения $K = 1$. На вставке — основные рабочие параметры ФЭП: FF — фактор заполнения, U_{oc} — напряжение холостого хода, η — КПД, J_{sc} — плотность тока короткого замыкания.

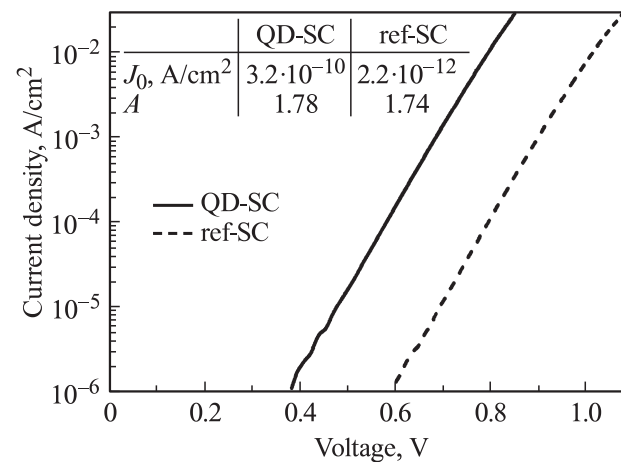


Рис. 6. Темновые вольт-амперные характеристики ФЭП с массивом КТ (QD-SC) и без массива КТ в *i*-области (ref-SC) в логарифмическом масштабе. На вставке — результаты аппроксимации кривых: A — диодный коэффициент, J_0 — плотность обратного тока насыщения.

одный коэффициент, или фактор неидеальности, $A \approx 2$) с бóльшим значением (в 100 раз) плотности обратного тока насыщения J_0 по сравнению с репер-ФЭП (рис. 6), что связано с излучательной рекомбинацией в узкозонном материале. Детальные исследования темновых вольт-амперных характеристик p – n -перехода и влияние кратности концентрирования солнечного излучения для обоих типов ФЭП находятся в стадии исследования. Мы полагаем, что решение данной проблемы может быть связано с применением методов конструирования энергетической структуры КТ, позволяющих управлять характером распределения носителей в массивах КТ [16].

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проанализированы особенности формирования высокоплотных массивов квантовых точек в рамках двух перспективных подходов: вертикальное складирование рядов КТ и рост КТ в режиме роста Странски–Крастанова. Методом молекулярно-пучковой эпитаксии реализованы однопериодные фотозлектрические преобразователи AlGaAs/GaAs с массивом КТ InGaAs в i -области. Бездислокационный режим роста 10 рядов вертикально-связанных КТ позволил сохранить высокое структурное качество p – n -перехода в исследуемых КТ-ФЭП. Впервые показана корреляция между плотностью энергетических состояний КТ и длинноволновой областью спектра фоточувствительности КТ-ФЭП. Благодаря дополнительному поглощению в КТ-среде длинноволновой области солнечного спектра и эффективному разделению фотогенерированных носителей заряда (вследствие формирования мини-зон) впервые в мире продемонстрирован прирост $\sim 1\%$ плотности тока короткого замыкания J_{sc} . Однако введение узкозонного материала (массива КТ) в i -область КТ-ФЭП привело к заметному падению напряжения холостого хода $U_{oc} = 0.84$ В, что наряду с уменьшением фактора заполнения ВАХ ограничило максимальное значение КПД на уровне 18.3%.

Авторы выражают признательность А.А. Усиковой за изготовление ФЭП, Н.Х. Тимошиной за измерение спектральных характеристик ФЭП и С.И. Трошковой за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке партнерского проекта МНТЦ № 3781р, Научной программы СПбНЦ РАН и гранта РФФИ № 05-08-33348-а.

Список литературы

[1] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.И. Корольков, Е.Л. Портной, А.А. Яковенко. ФТП, **3**, 930 (1969).
 [2] V.M. Andreev, V.A. Grilikhes, V.D. Rumyantsev. *Photovoltaic Conversion of Concentrated Sunlight* (John Wiley & Sons Ltd., 1997).

[3] C.H. Henry. J. Appl. Phys., **51**, 4494 (1980).
 [4] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, D.D. Krut, J.H. Ermer, R.A. Sherif, N.H. Karam. In: *Proc. 4th Int. Conf. on Solar Concentrators (ICSC-4)* (El Escorial, 2007) p. 5.
 [5] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, K. Touryan. J. Appl. Phys., **89**, 2268 (2001).
 [6] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32**, 385 (1998).
 [7] A. Luque, A. Marti. Phys. Rev. Lett., **78**, 5014 (1997).
 [8] A. Luque, A. Marti, N. Lopez, E. Antolin, E. Canovas, C. Stanley, C. Farmer, P. Diaz. J. Appl. Phys., **99**, 094 503 (2006).
 [9] V.D. Rumyantsev, V.M. Andreev, V.R. Larionov, D.A. Malevskiy, M.Z. Shvarts. In: *Proc. 4th Int. Conf. on Solar Concentrators (ICSC-4)* (El Escorial, 2007) p. 277.
 [10] В.П. Евтихийев, И.В. Кудряшов, Е.Ю. Котельников, В.Е. Токранов, А.Н. Титков, И.С. Тарасов, Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 1482 (1998).
 [11] В.М. Лантратов, О.В. Сулима, С.И. Трошков, О.М. Федорова. В сб.: *Полупроводниковые гетероструктуры и фотопреобразователи солнечной энергии* (Ереван, 1982).
 [12] В.М. Лантратов, А.М. Аллахвердиев, Б.В. Егоров, С.И. Трошков. ЖТФ, **52** (11), 2312 (1982).
 [13] R.B. Laghumavarapu, M. El-Emawy, N. Nuntawong, A. Moscho, L.F. Lester, D.L. Huffaker. Appl. Phys. Lett., **91**, 243 115 (2007).
 [14] A.G. Norman, M.C. Hanna, P. Dippo, D.H. Levi, R.C. Reedy, J.S. Ward, M.M. Al-Jassim. In: *Proc. 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conf.* (Lake Buena Vista, 2005) p. 43.
 [15] N.N. Ledentsov, V.A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Bohrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Кор'ев, S.V. Zaitsev, N.Yu. Gordeev, Zh.I. Alferov, A.I. Borovkov, A.O. Kosogov, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Gosele, J. Heydenreich. Phys. Rev. B, **54**, 8743 (1996).
 [16] Н.В. Крыжановская, А.Г. Гладышев, С.А. Блохин, М.В. Максимов, Е.С. Семенова, А.П. Васильев, А.Е. Жуков, Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, Д. Бимберг. ФТП, **39**, 1230 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

AlGaAs/GaAs photovoltaic cells with InGaAs quantum dot arrays

S.A. Blokhin^{+•}, A.V. Sakharov[•], A.M. Nadtochy[•],
A.S. Pauysov[•], M.V. Maximov[•], N.N. Ledentsov[•],
A.R. Kovsh^{*}, S.S. Mikhrin^{*}, V.M. Lantratov[•],
S.A. Mintairov[•], N.A. Kaluzhniy[•], M.Z. Shvarts[•]

⁺ St. Petersburg Physics and Technology Centre
for Research and Education,
Russian Academy of Sciences,
195220 St. Petersburg, Russia
[•] Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
^{*} Innolume GmbH, Konrad-Adenauer-Allee 11,
44263 Dortmund, Germany

Abstract The creation features of the single-junction AlGaAs/GaAs photovoltaic cells with InGaAs quantum dot arrays grown by molecular beam epitaxy have been studied. The possibility in principle for the incorporation of vertical-coupled quantum dots in photovoltaic structures without any deterioration of structural quality of $p-n$ junction has been shown. Due to the additional absorption of long-wavelength region of solar spectra in quantum dots media and the subsequent effective separation of generated charge carriers, an increase ($\sim 1\%$) in short-circuit current density J_{sc} for the quantum dots photovoltaic cells has been demonstrated for the first time. The maximum value of the realized quantum dots photovoltaic cell efficiency was 18.3% for AM1.5G nonconcentrated spectrum.