

## Исследование фотоэлектрических свойств массивов нитевидных нанокристаллов GaAs:Be

© А.Д. Буравлёв<sup>\*+•</sup>, Д.В. Безнасюк<sup>\*+</sup>, Е.П. Гильштейн<sup>\*+</sup>, М. Tchernycheva<sup>×</sup>, A. De Luna Bugallo<sup>×</sup>, L. Rigutti<sup>×</sup>, L. Yu<sup>≠</sup>, Yu. Proskuryakov<sup>^</sup>, И.В. Штром<sup>+</sup>, М.А. Тимофеева<sup>+</sup>, Ю.Б. Самсоненко<sup>\*+•</sup>, А.И. Хребтов<sup>\*</sup>, Г.Э. Цырлин<sup>\*+•</sup>

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский Академический университет научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>•</sup> Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190103 Санкт-Петербург, Россия

<sup>×</sup> Institut d'Electronique Fondamentale UMR CNRS 8622, University Paris Sud 11, 91405 Orsay Cedex, France

<sup>≠</sup> Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM), Ecole Polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau, France

<sup>^</sup> Stephenson Institute for Renewable Energy, University of Liverpool, Liverpool, L69 7ZF, United Kingdom

(Получена 1 ноября 2012 г. Принята к печати 8 ноября 2012 г.)

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке GaAs(111)В синтезированы массивы нитевидных нанокристаллов GaAs:Be. Последовательное применение процессов фотолитографии, травления и металлизации позволило создать прототипы фотоэлектрических преобразователей, в которых выращенные массивы нитевидных нанокристаллов были использованы в качестве активных слоев. Исследование фотоэлектрических свойств полученных структур, проведенное с помощью эмулятора солнечного излучения, продемонстрировало, что эффективность преобразования солнечной энергии составляет порядка 0.1%. С учетом площади, занимаемой одиночным нитевидным нанокристаллом *p*-типа на поверхности подложки GaAs *n*-типа, пересчитанное значение эффективности преобразования достигает величины 1.1%.

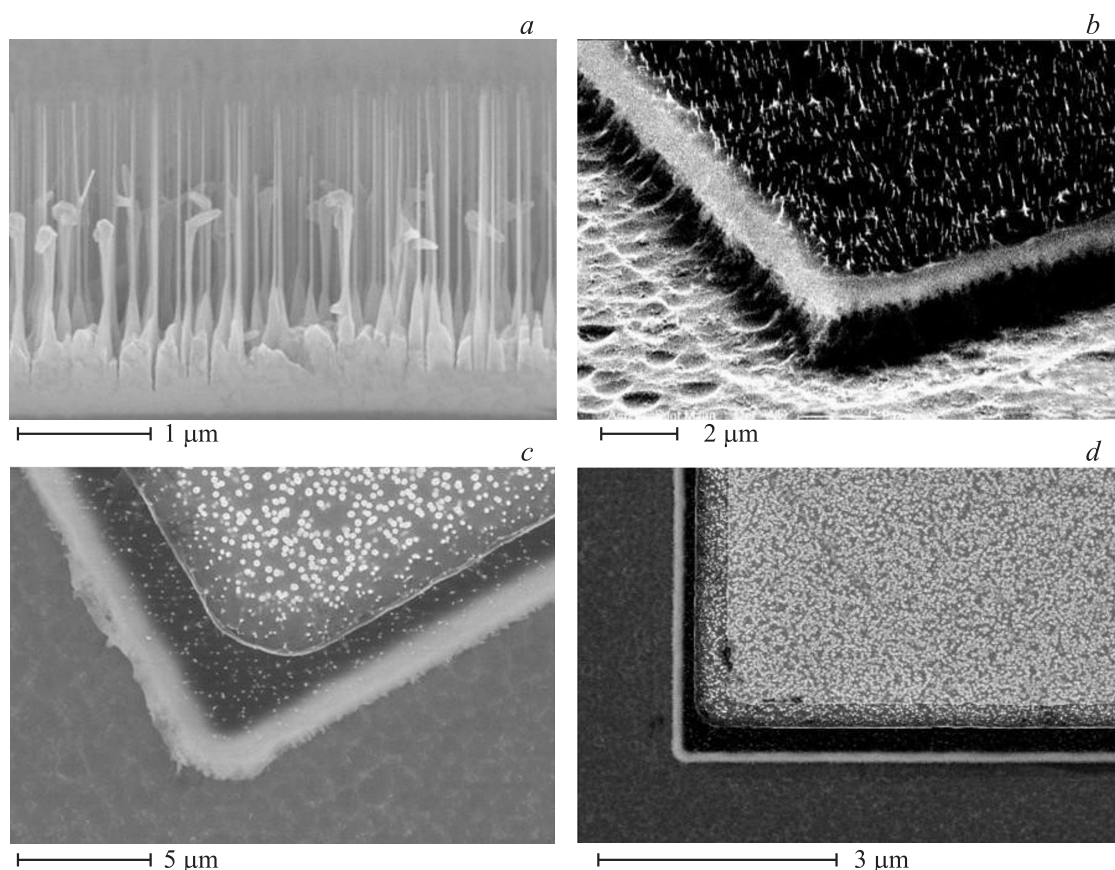
### 1. Введение

Известно, что соединения на основе полупроводников типа  $A^{III}B^V$  являются одними из наиболее перспективных материалов для создания высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Так, например, рекордное значение эффективности преобразования солнечной энергии, составляющее 43.5%, было продемонстрировано солнечной батареей на основе нескольких туннельно-связанных гетеропереходов [1]. Однако для их создания необходимо проведение множества сложных технологических операций. Поэтому все большее внимание уделяется поиску новых полупроводниковых материалов, которые могут быть использованы в качестве основы для ключевых элементов активных слоев ФЭП. На сегодняшний день все большее количество публикаций посвящается использованию различных наноструктур для создания ФЭП [2–8]. Среди этих материалов можно особо выделить полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК), которые обычно выращиваются с использованием металла — катализатора (чаще всего золота) по так называемому механизму „пар–жидкость–кристалл“ [9].

Использование ННК для создания ФЭП обладает рядом потенциальных преимуществ. Например, благодаря эффективной релаксации упругих напряжений на боковых гранях ННК возможен их рост в сильно расогласованных гетероэпитаксиальных системах [10]. Это

обеспечивает большую свободу в выборе материалов. В настоящее время уже были продемонстрированы различные ФЭП на основе ННК как кремниевых и германиевых [11,12], так и полупроводников групп III–V [13], II–VI [14], а также диэлектриков [15,16] и комбинированных материалов с различной шириной запрещенной зоны [12], которые позволяют создавать так называемые каскадные (многоступенчатые) солнечные элементы [17]. В свою очередь путем варьирования параметров эпитаксиального роста можно комбинировать материалы в радиальном направлении при синтезе ННК, формируя многослойные или коаксиальные ННК [8,11,18]. Неоспоримым преимуществом солнечных модулей, созданных на таких структурах, является то, что разделение носителей заряда в них происходит в радиальном направлении, а не в длинном аксиальном, т.е. расстояние сбора не превышает диффузионной длины неосновных носителей. Таким образом, сфотогенерированные носители могут достигать контактов без значительной рекомбинации, тем самым заметно увеличивая эффективность данных ФЭП [11]. Кроме того, известно, что часто поверхность ФЭП целенаправленно текстурируют (например, с помощью химического травления) для повышения антиотражающих свойств. В свою очередь массивы ННК, выращенные на поверхности ФЭП, представляют собой прекрасное антиотражающее покрытие.

Данная работа посвящена исследованию фотоэлектрических свойств полупроводниковых структур на ос-



**Рис. 1.** Изображения по методу растровой электронной микроскопии: *a* — скола образца с ННК; *b* — образца под углом  $45^\circ$  к горизонтали после нанесения HSQ, фотолитографии и травления; *c* — образца после нанесения ITO (вид сверху); *d* — полностью обработанной структуры с открытыми верхними металлическими контактами (вид сверху).

нове массивов GaAs ННК *p*-типа, синтезированных с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложке GaAs кристаллографической ориентации (111)В *n*-типа.

## 2. Синтез GaAs нитевидных нанокристаллов методом молекулярно-пучковой эпитаксии

Для синтеза ННК использовалась установка МПЭ ЭП1203, оснащенная эффузионными источниками галлия, мышьяка, бериллия и золота. В качестве подложек использовались пластины *n*-типа монокристаллического GaAs кристаллографической ориентации (111)В, готовые к эпитаксии (epi-ready). После термического отжига, проводимого с целью деоксидизации поверхности подложек и снижения температуры, осуществлялся рост буферного слоя при скорости роста по Ga, равной 1 МС/с (МС — монослой), для выравнивания возможных неоднородностей и шероховатостей поверхности. Причем процесс очистки контролировался с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). После окончания роста буферного слоя ячейка Ga закрывалась, и температура подложки

снижалась до  $545^\circ\text{C}$ . Далее производилось закрытие заслонки As. Последующее открытие ячейки Au в течение 1 мин выполнялось с целью формирования на поверхности образцов массивов нанокластеров, которые в дальнейшем использовались в качестве зародышей для роста ННК. По достижении рабочей температуры открывались заслонки эффузионных ячеек Ga, As, а также Be и начинался непосредственный рост ННК. Время роста составляло 30 мин. После завершения роста ННК проводилось равномерное снижение температуры при открытой заслонке источника As. Затем выращенный образец выгружался из ростовой камеры.

## 3. Методика создания фотоэлектрического преобразователя на массивах GaAs:Be нитевидных нанокристаллов

Исследование поверхностной морфологии полученных образцов, проведенное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Zeiss Supra 25, показало, что большинство GaAs:Be

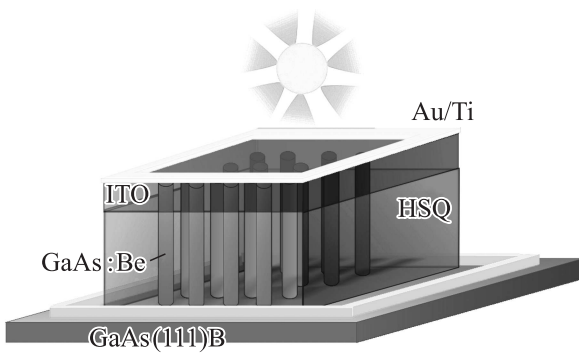


Рис. 2. Схематическое изображение созданного прототипа фотоэлектрического преобразователя.

ННК имеет длину порядка 2.3 мкм при среднем диаметре около 50 нм (см. рис. 1, *a*). При этом плотность массива ННК составляет  $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Для создания прототипов ФЭП на основе полученных образцов производилась постростовая обработка с использованием процессов фотолитографии, травления и металлизации. На первом этапе с помощью метода центрифугирования на образцы с выращенными массивами ННК наносился гидросилсесквиоксан  $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (HSQ). Толщина слоя осажденного HSQ выбиралась таким образом, чтобы покрыть полностью все ННК, средняя высота которых, как уже было отмечено выше, составляла 2.3 мкм. Затем образцы подвергались термическому отжигу в кислородной атмосфере, при котором происходило разложение HSQ до  $\text{SiO}_x$ , используемого в качестве диэлектрического слоя. Далее, с помощью реактивного ионного травления фторсодержащей плазмой вскрывались верхушки ННК на величину порядка 1/5 от высоты всего ННК. После этого производилось травление полученных образцов с целью формирования квадратных мезоструктур, содержащих ННК (рис. 1, *b*). Для этого первоначально наносился фоторезист, и по заданной фотомаске производилось экспонирование образца. После чего засвеченные области фоторезиста удалялись, и осуществлялось реактивное ионное травление образца фторсодержащей плазмой. Остатки отдельных ННК в областях вокруг сформированных квадратных мез удалялись с помощью влажного химического травления в лимонной кислоте ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ ). В результате были получены квадратные мезы площадью  $0.49 \text{ мкм}^2$ . Принимая во внимание среднюю плотность ННК, определенную на основании анализа РЭМ изображений, среднее количество ННК в мезе составило  $1.47 \cdot 10^7$  штук.

В качестве основы для верхнего контакта ФЭП был выбран оксид индия и олова (ITO). Перед нанесением с помощью магнетронного осаждения слоя этого прозрачного проводящего материала был произведен еще один процесс фотолитографии (см. рис. 1, *c*).

На заключительном этапе осуществлялось формирование металлических контактов на основе Ti (10 нм)/Au (150 нм) как к подложке вокруг мезоструктуры, так и

на слой ITO по краям мезоструктуры шириной 18 мкм (см. рис. 1, *d*). На рис. 2 приведено схематическое изображение созданного прототипа ФЭП на основе массивов GaAs:Be ННК.

#### 4. Результаты изучения свойств фотоэлектрических преобразователей и их обсуждение

Для изучения фотоэлектрических свойств полученной структуры использовалась установка Janis ST-500, оснащенная источником-измерителем Keithley 2636. Измерения производились при комнатной температуре. Напряжение на мезоструктуре варьировалось в диапазоне от 0 до 1 В.

В качестве источника света использовалась и галогенная лампа, и эмулятор солнечного света Oriel Xenon Arc Lamp Solar Simulators.

Первоначально образцы тестировались с помощью лампы белого света. На рис. 3 представлены результаты измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) как в темноте, так и при освещении лампой. Анализ данных ВАХ наглядно продемонстрировал, что полученная структура является ФЭП, характеризующимся напряжением холостого хода  $U_{oc} = 71 \text{ мВ}$  и током короткого замыкания  $I_{sc} = 224 \text{ нА}$ .

Однако для расчета эффективности преобразования энергии необходимо знать мощность входного излучения. Поэтому в дальнейшем образец освещался с помощью эмулятора солнечного света. В условиях эксперимента симулировалось излучение света, соответствующее AM1.5G. Результаты измерений, которые были получены при использовании эмулятора, представлены на рис. 4. В этом случае значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания были равны 0.185 В и 0.009 мА соответственно. Максимальная мощность созданного прототипа ФЭП составила  $P_{max} = 0.429 \text{ мкВт}$ .

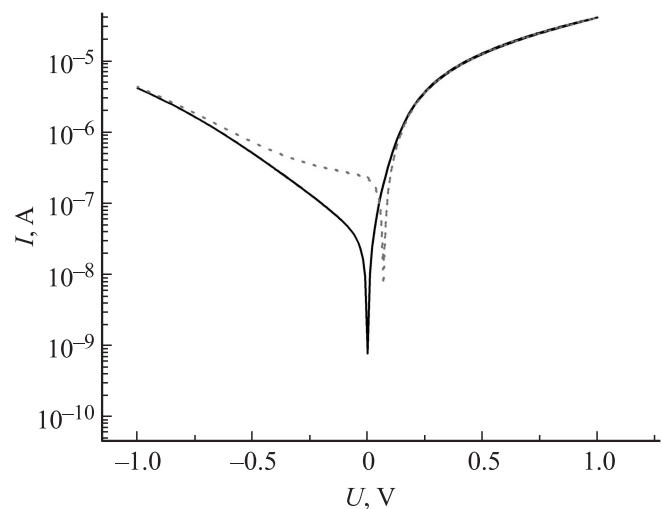
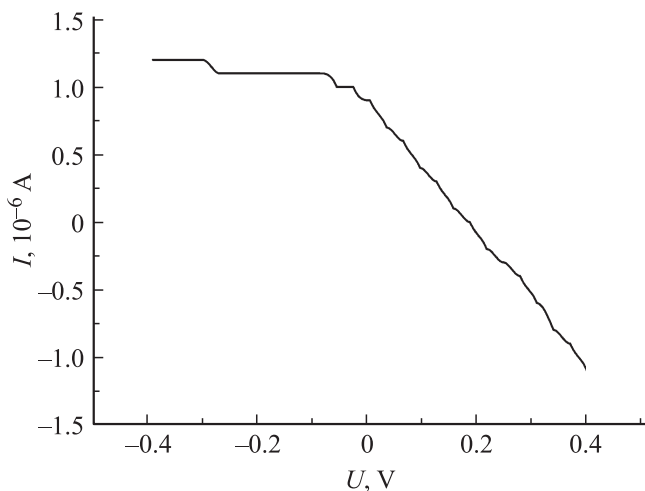


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики: 1 — темная структура, 2 — световая (при освещении образца лампой белого света).



**Рис. 4.** Вольт-амперная характеристика структуры при мощности входного излучения AM1.5G (при освещении образца эмулятором солнечного света).

На основе полученных данных может быть рассчитан коэффициент заполнения ( $FF$ ) исследуемой структуры [19]:

$$FF = \frac{P_{\max}}{U_{oc}I_{sc}} = 0.258. \quad (1)$$

На практике коэффициент заполнения всегда ниже своего идеального значения вследствие присутствия паразитных сопротивлений, которые возникают в результате образования дефектов (контактное сопротивление между полупроводником и металлом, сопротивление верхнего и нижнего контактов и др.).

Эффективность преобразования энергии ФЭП может быть определена как [19]

$$\eta = \frac{J_{sc}U_{oc}FF}{P_{in}}, \quad (2)$$

где  $P_{in}$  — мощность входного излучения, а  $J_{sc}$  — плотность тока короткого замыкания, определяемая как отношение тока короткого замыкания ( $I_{sc}$ ) на площадь рабочей области структуры ( $S$ ):  $J_{sc} = I_{sc}/S$ .

Таким образом, эффективность созданного ФЭП на основе меза-структур, содержащих GaAs ННК, легированных бериллием, составляет  $\eta \approx 0.1\%$ .

Данное значение эффективности было определено по аналогии со стандартными солнечными элементами на основе  $p-n$ -переходов, площадь которых совпадает с их реальными физическими размерами. Однако, если принять во внимание, что в исследуемой структуре  $p-n$ -переход, скорее всего, располагается в области контакта одиночного ННК  $p$ -типа и подложки GaAs  $n$ -типа, в расчетах эффективности преобразования, возможно, следует учитывать площадь не всей мезаструктуры, а только эффективную площадь, занимаемую отдельными ННК.

Согласно результатам исследования РЭМ, как уже было отмечено выше, количество ННК в мезе составило  $1.5 \cdot 10^7$  штук, а средний диаметр около 50 нм.

Поэтому относительная площадь, занимаемая массивом ННК мезаструктуры, будет равна  $2.88 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$ .

Следовательно, значение эффективности, пересчитанное по (2), в этом случае составит порядка 1.1%.

Безусловно, полученное при таких расчетах значение эффективности ниже, чем в реальном случае, так как при этом учитывалась идеальная модель, в которой все ННК имеют одинаковый диаметр и одинаковую высоту.

В реальном же случае имеется разброс ННК по высоте (т.е. далеко не все ННК дают вклад в значение фототока) и по диаметрам ННК. Также необходимо принять во внимание неравномерное распределение ННК на поверхности. Таким образом, при расчете эффективности следует учесть, что эффективная площадь  $p-n$ -перехода меньше. Следовательно, наши измерения дают лишь нижнюю оценку плотности тока (сравнимую со значением, полученным в работе [7]). Ее значение может быть выше, как и значение эффективности ФЭП. Следует отметить, что в данной работе при формировании прототипа ФЭП использовался ПГО (по аналогии с коммерчески доступными на рынке солнечными батареями) в качестве верхнего контакта, в то время как в [7] верхним контактом являлся металлический зонд, который пригоден только для лабораторных исследований.

Несмотря на вышесказанное, положительное значение эффективности свидетельствует о том, что существует потенциальная возможность создавать эффективные ФЭП в условиях дальнейшей оптимизации и усовершенствования структур с активным элементом на основе массивов ННК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Министерства образования и науки РФ, программ FP7 SOBONA и FUNPROB.

## Список литературы

- [1] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE), Germany.
- [2] E. Puyoo, G. Rey, E. Appert, V. Consonni, D. Bellet. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 18 117 (2012).
- [3] J.H. Noh, B. Ding, H.S. Han, J.S. Kim, J.H. Park, S.B. Park, H.S. Jung, J.-K. Lee, K.S. Hong. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 084 104 (2012).
- [4] S. Sarkar, A. Makhil, K. Lakshman, T. Bora, J. Dutta, S.K. Pal. *J. Phys. Chem.*, **116**, 14 248 (2012).
- [5] M. McCune, W. Zhang, Y. Deng. *Nano Lett.*, **12**, 3656 (2012).
- [6] S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Gradecak. *Nano Lett.*, **11**, 3998 (2011).
- [7] G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, I.P. Soshnikov, Yu.B. Samsonenko, V.G. Dubrovskii, E.M. Arakcheeva, E.M. Tanklevskaya, P. Werner. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 360 (2010).
- [8] M. Tchernycheva, L. Rigutti, G. Jacopin, A. de Luna Bugallo, P. Lavenus, F.H. Julien, M. Timofeeva, A.D. Bouravleuv, G.E. Cirlin, V. Dhaka, H. Lipsanen, L. Largeau. *Nanotechnology*, **23**, 265 402 (2012).
- [9] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [10] Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин, А.И. Хребтов, А.Д. Буравлев, Н.К. Поляков, В.П. Улин, В.Г. Дубровский, P. Werner. *ФТП*, **45**, 441 (2011).

- [11] B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C.M. Lieber. *Nature*, **449**, 885 (2007).
- [12] A. Du Pasquier, D.D.T. Mastrogiovanni, L.A. Klein, T. Wang, E. Garfunkel. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 183 501 (2007).
- [13] Y. Dong, B. Tian, T.J. Kempa, C.M. Lieber. *Nano Lett.*, **9**, 2183 (2009).
- [14] Z. Feng, Q. Zhang, L. Lin, H. Guo, J. Zhou, Z. Lin. *Chem. Mater.*, **22**, 2705 (2010).
- [15] A.L. Briseno, T.W. Holcombe, A.I. Boukai, E.C. Garnett, S.W. Shelton, J.J.M. Frechet, P. Yang. *Nano Lett.*, **10**, 334 (2010).
- [16] C.P. Liu, Z.H. Chen, H.E. Wang, S.K. Jha, W.J. Zhang, I. Bello, J.A. Zapien. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 243 102 (2012).
- [17] B. Tian, T.J. Kempa, C.M. Lieber. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 16 (2009).
- [18] T.J. Kempa, J.F. Cahoon, S.-K. Kima, R.W. Daya, D.C. Bellec, H.-G. Park, C.M. Lieber. *PNAS*, **109**, 1407 (2012).
- [19] J.A. Czaban, D.A. Thompson, R.R. LaPierre. *Nano Lett.*, **9**, 148 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

## Photovoltaic properties of GaAs:Be nanowire arrays

A.D. Bouravleuv<sup>\*\*•</sup>, D.V. Beznasyuk<sup>\*+</sup>,  
E.P. Gilstein<sup>\*+</sup>, M. Tchernycheva<sup>×</sup>,  
A. De Luna Bugallo<sup>×</sup>, L. Rigutti<sup>×</sup>, L. Yu<sup>≠</sup>,  
Yu. Proskuryakov<sup>^</sup>, I.V. Shtrom<sup>+</sup>, M.A. Timofeeva<sup>+</sup>,  
Yu.B. Samsonenko<sup>\*\*•</sup>, A.I. Khrebtov<sup>\*</sup>, G. Cirlin<sup>\*\*•</sup>

\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

+ St. Petersburg Academic University —  
Nanotechnology Research and Education Centre,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

• Institute for Analytical Instrumentation,  
Russian Academy of Sciences,  
190103 St. Petersburg, Russia

× Institut d'Electronique Fondamentale UMR CNRS  
8622, University Paris Sud 11,  
91405 Orsay Cedex, France

≠ Laboratoire de Physique des Interfaces et des  
Couches Minces (LPICM), Ecole Polytechnique, CNRS,  
91128 Palaiseau, France

^ Stephenson Institute for Renewable Energy,  
University of Liverpool, Liverpool,  
L69 7ZF, United Kingdom

**Abstract** Arrays of GaAs:Be nanowires were synthesized by molecular beam epitaxy on the GaAs(111)B substrate. Prototypes of photovoltaic converters using the nanowires as an active medium were fabricated by means of photolithography, etching and metalization. The study of photovoltaic properties under illumination with a solar simulator (AM1.5G spectrum) demonstrated that the efficiency of solar energy conversion was about 0.1%. The recalculated value of the efficiency, taking into account the square occupied by *p*-type nanowires on the *n*-type GaAs substrate surface, is equal to 1.1%.