

07

## Фотоэлектрические свойства солнечных элементов на основе гетероструктур GaPNAs/GaP

© А.И. Баранов, А.С. Гудовских, Е.В. Никитина, А.Ю. Егоров

Санкт-Петербургский Академический университет —  
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН  
E-mail: itiomchik@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 августа 2013 г.

Показана возможность формирования фотоэлектрических преобразователей на основе гетероструктур GaPNAs/GaP, представляющих большой интерес для создания многопереходных солнечных элементов на кремниевых подложках. Показано, что в  $p-i-n$ -структурах с нелегированным слоем GaPNAs происходит более эффективное разделение носителей заряда, что позволяет достичь большего тока короткого замыкания по сравнению с  $p-n$ -структурами с базой  $n$ -типа. Выявлена особенность спектральных характеристик исследуемых фотопреобразовательных структур, заключающаяся в наличии двух пиков квантовой эффективности, которая связывается со сложной зонной структурой GaPNAs.

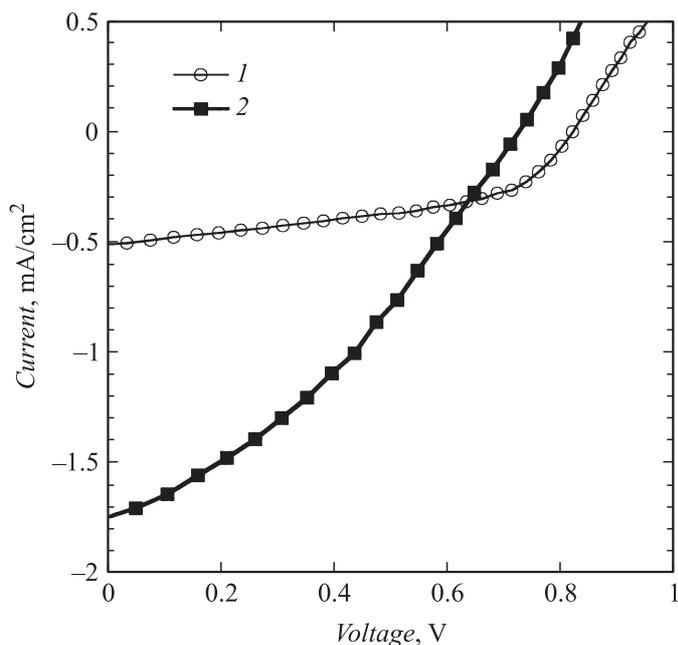
В последние годы идет активный поиск новых материалов для оптоэлектроники, которые могут быть выращены на подложках кремния: одним из них является четверной раствор  $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$ . Ранее было показано, что добавление уже 0.43% азота в подрешетку фосфида галлия приводит к изменению зонной структуры материала на прямозонную [1,2], что открывает широкие перспективы для использования GaPNAs в оптоэлектронных устройствах, в частности фотоэлектрических преобразователях (ФЭП). С точки зрения создания ФЭП GaPNAs представляет большой интерес за счет возможности варьирования ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) в диапазоне 1.5–2.0 eV при сохранении величины постоянной решетки, изопериодичной к кремнию. Данный факт создает предпосылки к формированию решеточно-согласованных многопереходных солнечных элементов (СЭ) на кремниевой подложке. Теоретические оценки показали, что трехпереходные СЭ на основе гетероструктур GaP/GaPNAs/Si, где верхний переход имеет  $E_g$ , равную

2 eV (содержание азота в  $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$  порядка 1.5%), а средний переход имеет  $E_g$  1.49 eV (содержание азота порядка 4%) в комбинации с нижним переходом на основе кремния ( $E_g = 1.12$  eV), потенциально могут достичь большего значения КПД по сравнению с „классическими“ трехпереходными  $\text{GaInP/GaAs/Ge}$  СЭ (47 и 44.2% соответственно) [3].

Однако GaPNAs — это достаточно новый материал, и на сегодняшний день очень мало экспериментальных данных о его электрических и фотозлектрических свойствах. Имеются только сообщения об использовании метода МОС-гидридной эпитаксии для создания на основе этого материала однопереходных СЭ на подложках GaP [4] и двухпереходных СЭ на подложках Si [5]. Но полученные слои GaPNAs обладали слишком малыми временами жизни неосновных носителей заряда для применения в СЭ. В данной работе приведены результаты исследований свойств однопереходных СЭ на основе гетероструктур GaNAsP/GaP, выращенных на подложках GaP, с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), позволяющего достигать более высокого качества слоев разбавленных нитридов [6].

Исследуемые фотопреобразовательные гетероструктуры GaNAsP/GaP были выращены методом МПЭ на установке Veeco Gen III с плазменным источником азота на подложках *n*-GaP с концентрацией доноров  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . В качестве активных слоев использовался раствор  $\text{GaP}_{1-x-y}\text{N}_x\text{As}_y$  с долей азота на уровне 2% и  $E_g = 1.9$  eV. Были изготовлены два типа гетероструктур: 1) *p-n*-структура с анизотипным гетеропереходом, в которой использовался фотоактивный слой базы *n*-GaPNAs, легированный Si ( $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) толщиной 1  $\mu\text{m}$ , и слой *p*-GaP эмиттера/широкозонного окна, легированного Be ( $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) толщиной 100 nm, 2) *p-i-n*-структура, в которой использовался нелегированный слой GaPNAs толщиной 300 nm, заключенный между двумя симметричными легированными слоями GaPNAs *p*- и *n*-типа толщиной 300 nm и концентрацией легирующей примеси (Be и Si), меняющейся от  $5 \cdot 10^{17}$  до  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , сверху использовалось широкозонное окно *p*-GaP ( $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) толщиной 100 nm. Для проведения измерений на структуры наносились In-контакты с последующим отжигом в течение 1 min при температуре 420°C для формирования тыльного контакта к *n*-GaP-подложке и при температуре 300°C для формирования контакта на лицевой поверхности слоя *p*-GaP.

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики при освещении AM1.5G для двух типов структур. Малые значения коэффициента



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики при освещении AM15G для 2 типов структур.

заполнения ВАХ в первую очередь обусловлены большими омическими потерями, связанными с несовершенством верхней контактной сетки. Для  $p-n$ -структуры наблюдается большее значение напряжения холостого хода ( $0.8\text{ V}$ ) по сравнению с  $p-i-n$ -структурой ( $0.7\text{ V}$ ). В то же время значение тока короткого замыкания для  $p-i-n$ -структуры гораздо выше по сравнению с  $p-n$ -структурой. Данный факт свидетельствует о более эффективном собирании генерированных носителей заряда для  $p-i-n$ -структуры в режиме короткого замыкания, что может быть вызвано наличием тянущего электрического поля в нелегированном слое GaNAsP. В режиме холостого хода тянущее поле в  $i$ -слое практически отсутствует, и преимущество  $p-i-n$ -структуры теряется, что обуславливает низкие значения напряжения холостого хода.

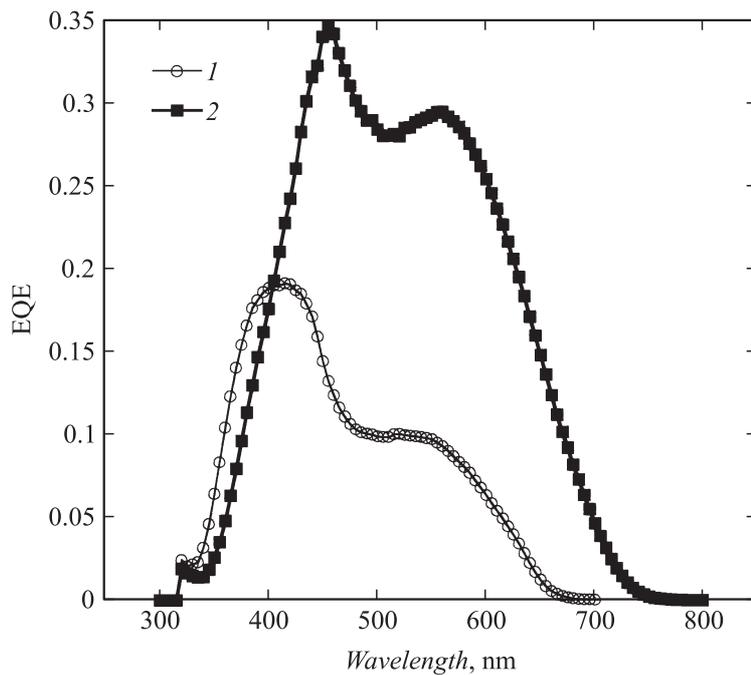


Рис. 2. Спектральные характеристики  $p-i-n$ - и  $p-n$ -структур.

О более эффективном сборе носителей заряда в режиме короткого замыкания для  $p-i-n$ -структуры также свидетельствуют спектральные характеристики, представленные на рис. 2. Видно, что  $p-i-n$ -структура имеет большее значение внешней квантовой эффективности как по максимальной величине (35%), так и по интегралу под кривой по сравнению с  $p-n$ -структурой. Кроме того, наблюдается сильное увеличение квантовой эффективности в длинноволновой области спектра, что может быть обусловлено меньшими рекомбинационными потерями в нелегированном слое. Такие различия могут быть связаны с большими временами жизни носителей заряда в нелегированном слое четвертого раствора GaPNAs по сравнению с легированным слоем. Следует заметить, что исследуемые структуры не имеют просветляющих покрытий. Однако даже с учетом потерь на отражение достигнутые значения

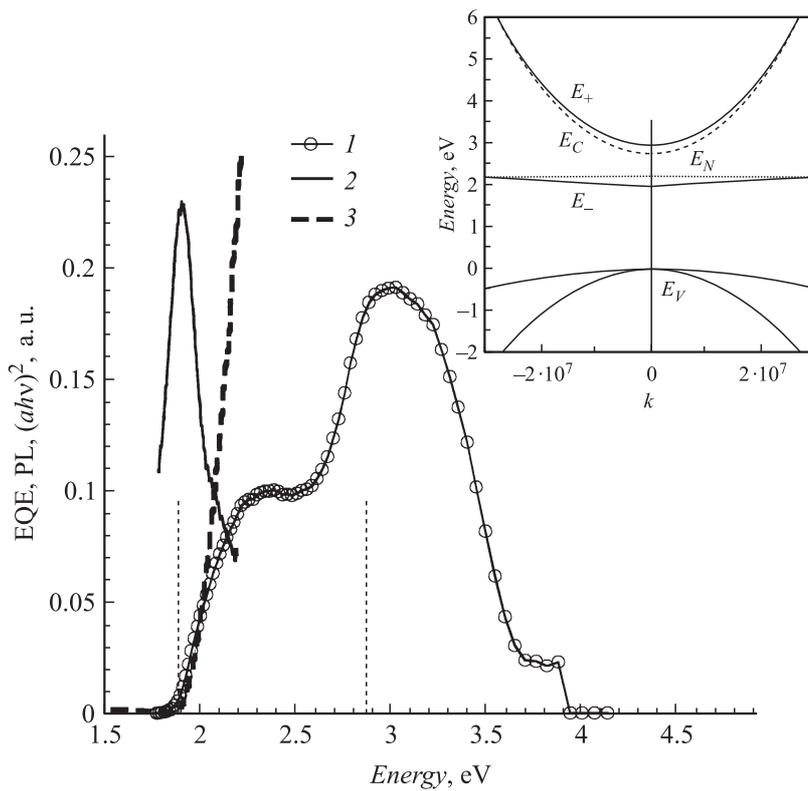
квантовой эффективности для  $p-i-n$ -структуры еще недостаточны для эффективной работы в качестве верхнего перехода многопереходного СЭ. Для повышения эффективности в первую очередь необходимо увеличить толщину и, следовательно, поглощение в нелегированной области.

Отличительной особенностью исследуемых структур является наличие двух пиков на спектрах квантовой эффективности (рис. 2), происхождение которых не связано с интерференционными эффектами. Подобное поведение спектральных характеристик гетероструктур GaPNAs/GaP наблюдалось также в работе [4], где наличие коротковолнового максимума объяснялось поглощением в слоях GaP. В нашей работе был проведен эксперимент по травлению слоя  $p$ -GaP. Форма спектральной зависимости квантовой эффективности после травления не изменялась даже при полном удалении верхнего слоя GaP. Следовательно, наличие двух пиков квантовой эффективности связано со свойствами четверного соединения GaPNAs.

Причина такого поведения спектральных характеристик может быть связана со спецификой зонной структуры разбавленных нитридов, таких как GaAsN и GaPN [7,8]. Согласно модели гибридизации зон (band anticrossing model или ВАС-модель) эти растворы имеют две подзоны проводимости ( $E_-$  и  $E_+$ ), образовавшиеся в результате взаимодействия азотного уровня и зоны проводимости исходного полупроводника GaAs и GaP (см. вставку к рис. 3). Согласно формуле, приведенной в [9], был проведен теоретический расчет положения подзон проводимости для исследуемых слоев GaPNAs, используя параметры гибридизации  $V(\text{GaNAs}) = 2.7 \text{ eV}$  и  $V(\text{GaNP}) = 3.05 \text{ eV}$  [10]. В результате были найдены значения  $E_- = 1.88 \text{ eV}$  и  $E_+ = 2.86 \text{ eV}$ .

На рис. 3 показана зависимость внешней квантовой эффективности от энергии фотонов для  $p-n$ -структуры. Длинноволновая граница фоточувствительности ( $1.9 \text{ eV}$ ) соответствует краю поглощения ( $1.92 \text{ eV}$ ), определенному по зависимости  $(\alpha hv)^2$  от  $hv$ , используемой для прямозонных полупроводников (рис. 3). Спектр коэффициента поглощения  $\alpha$  определен по спектрам пропускания и отражения. Для этой же структуры на рис. 3 представлен спектр фотолюминесценции, имеющий пик при  $1.9 \text{ eV}$ .

Сравнивая расчетные значения подзон проводимости с экспериментальными спектрами (рис. 3), можно сделать вывод, что энергия  $1.9 \text{ eV}$  соответствует переходу электрона из валентной зоны в подзону



**Рис. 3.** Зависимость внешней квантовой эффективности от энергии фотонов для  $p-n$ -структуры.

проводимости  $E_-$  GaNAsP. Именно наличие этой подзоны проводимости обуславливает возникновение длинноволнового пика на спектре квантовой эффективности. Далее с ростом энергии фотонов происходит уменьшение внешней квантовой эффективности, связанное с малой вероятностью поглощения фотонов для подзоны  $E_-$ . Однако когда энергия фотонов достигает значения перехода  $E_+$ , происходит рост поглощения, обуславливающий наличие коротковолнового пика (рис. 3). Хорошее соответствие теоретических оценок с экспериментальными данными подтверждает предположение, что особенность спектральных

характеристик гетероструктур GaNAsP/GaP обусловлена спецификой зонной структуры GaNAsP.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по государственному контракту № 14.516.11.0013.

## Список литературы

- [1] *Shan W., Walukiewicz W.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 3251.
- [2] *Buyanowa I.A.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 52. P. 81.
- [3] *Geisz J.F., Friedman D.J.* // Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. P. 769.
- [4] *Geisz J.F., Friedman D.J., Kurtz S.R.* // 29th IEEE PVSC. 2002. P. 864.
- [5] *Geisz J.F., Olson J.M., Friedman D.J.* et al. // 31th IEE PVSC. 2005. P. 695.
- [6] *Egorov A.Ju., Bernklau D., Borchet B.* et al. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 227/228. P. 545.
- [7] *Shan W.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1221.
- [8] *Shan W.* et al. // Phys. Status Solidi. B. 2001. V. 223. P. 75.
- [9] *Егоров А.Ю., Крыжановская Н.В., Соболев М.С.* // ФТП. 2011. Т. 45(9). С. 1209–1213.
- [10] *Kudrawiec R.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 116 101.