## 06 InAsSbP/InAs гетероструктуры для термофотовольтаических преобразователей: получение и свойства

© В.А. Геворкян, В.М. Арутюнян, К.М. Гамбарян, И.А. Андреев, Л.В. Голубев, Ю.П. Яковлев

Ереванский государственный университет E-mail: vgev@ysu.am Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург E-mail: igor@iropt9.ioffe.ru

## Поступило в Редакцию 1 мая 2007 г.

Выращивание узкозонных соединений арсенида индия методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) развито для термофотовольтаических применений. Многокомпонентные твердые растворы на основе InAs и их гетероструктуры InAs/InAsSbP ( $E_g = 0.35 - 0.6 \text{ eV}$ ) перспективны для температур эмиттеров излучения  $1000 - 2000^{\circ}$ С. Продление чувствительности элементов в длинноволновую область до  $3.8\,\mu$ m позволяет эффективно использовать фотоны малой энергии. Пленки четверных твердых растворов InAsSbP/InAs, полученных методом ЖФЭ из переохлажденного раствора—расплава и методом электро-ЖФЭ с подпиткой ростового раствора—расплава компонентами выращиваемого слоя, имеют однородный состав и высокое совершенство кристаллической структуры. Значения обратных токов насыщения для гетероструктур *n*-InAs/*p*-InAsSpP близки к теоретическим.

PACS: 84.60.Rb, 81.15.Lm

Оптимальная ширина запрещенной зоны  $(E_g)$  для термофотовольтаического (ТФВ) элемента находится в области энергий фотонов, соответствующих максимуму интенсивности излучения черного тела. При этом ТФВ элемент полезно преобразует только высокоэнергетическую часть излучения  $(\hbar \omega \ge E_g)$ , в то время как длинноволновая часть спектра не поглощается в полупроводниковом материале  $(\hbar \omega < E_g)$ . Для использования длинноволнового излучения применяют различные подходы: селективные фильтры, отражение от обратной зеркальной стороны ТФВ элемента. Возможен и другой подход—использования

55

двухкаскадных ТФВ элементов, где первый каскад преобразует фотоны с высокой энергией, а второй каскад утилизирует фотоны из низкоэнергетической части спектра. В такой ситуации источник излучения можно расположить очень близко к ТФВ элементу, обеспечив тем самым в 100–1000 раз большую плотность мощности падающего излучения. По оценкам [1,2] возможно получить электрическую мощность от 2 до  $80 \text{ W/cm}^2$ .

В настоящее время для температур эмиттера излучения в 1000–2000°С разработаны фотоэлектрические преобразователи на основе узкозонных твердых растворов GaInAsSb/GaSb (0.5–0.6 eV) с широкозонными "окнами" из GaSb или AlGaAsSb (0.76–1.24 eV) [3,4]. Расчеты показывают [2], что оптимальные ширины запрещенных зон ТФВ элементов лежат в интервале 0.2–0.5 eV. Эффективность элементов может быть повышена путем использования более узкозонного твердого раствора Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub> иного состава [5], но возможности вариации  $E_{q}$  материала ограничены областью несмешиваемости [6–8].

Перспективными для активных областей (поглощения) и/или широкозонных "окон" становятся узкозонные твердые растворы InAsSbP/InAs. Цель данной работы — создание альтернативных ТФВ элементов на основе гетероструктур *n*-InAs/*p*-InAs<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>x</sub>P<sub>y</sub> для преобразования как высоко-, так и низкоэнергетического теплового излучения.

ТФВ структуры выращивались методами жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) и электрожидкофазной эпитаксии (ЭЖФЭ). Нами применялась новая разновидность ЭЖФЭ с контролируемой подпиткой ростового раствора-расплава (Р-Р) компонентами выращиваемого слоя [9]. Для подпитки Р-Р использовался один "жидкий источник", представляющий собой отдельный Р-Р, насыщенный компонентами выращиваемого твердого раствора. При пропускании электрического тока заданной величины и полярности через кристаллизационную ячейку происходит электроперенос компонентов жидкого источника в ростовой Р-Р. Фазовое равновесие Р-Р смещается в сторону его пересыщения, и происходит рост пленки на подложке. При заданном значении тока и времени его пропускания количество каждой компоненты, поступающей в ростовой Р-Р, зависит от ее электроподвижности и концентрации в жидком источнике. Отсюда следует, что при использовании только одного жидкого источника в ростовом Р-Р будет увеличиваться концентрация компоненты с большей электроподвижностью. Для соединения

InAsSbP в расплаве индия электроподвижность P превышает в два раза электроподвижность As, а электроподвижность Sb близка к нулю. Следовательно, можно выращивать пленки InAsSbP с постоянным или увеличивающимся по направлению роста содержанием фосфора. При выращивании InAsSbP методом  $\mathcal{K}\Phi\mathcal{P}$  и понижении температуры содержание фосфора уменьшается по направлению роста и соответственно уменьшается  $E_g$  слоя [10].

В качестве подложек использовались нелегированный *n*-InAs (100), толщиной 400  $\mu$ m, с концентрацией носителей заряда  $n = 4 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> и плотностью дислокаций  $N_D \leqslant 5 \cdot 10^4 \, \mathrm{cm}^{-2}$ . Рост пленки осуществлялся в кассете пенального типа при температуре 580°C в потоке H<sub>2</sub>, очищенного при помощи палладиевых фильтров. Электрический контакт к обратной стороне подложки создавался с помощью расплава In, насыщенного InAs и содержащего донорную примесь (Sn или Те). После роста пленки, из данного расплава, на тыльной стороне подложки проводилась ЖФЭ n<sup>+</sup>-InAs контактного слоя. Изначальный состав ростового Р-Р определялся из диаграммы состояния четырехкомпонентного соединения InAsSbP с учетом соответствия постоянных решеток выращиваемой пленки и подложки InAs [10,11]. Жидкий источник имел тот же состав, что и состав ростового Р-Р. Перед процессом эпитаксии Р-Р выдерживался в контакте с дополнительной подложкой для получения идеального термодинамического равновесия. Затем Р-Р приводился в контакт с рабочей подложкой и осуществлялся рост пленки InAsSbP при постоянной температуре за счет пропускания постоянного электрического тока ( $j = 2 - 4 \,\text{A/cm}^2$ ) через ростовую ячейку.

Гетероструктуры *n*-InAs/*p*-InAsSbP выращивались также методом ЖФЭ из пересыщенного P–P. Пересыщение создавалось за счет снижения температуры насыщенного P–P, полученного описанным выше методом. При выбранных условиях роста (температура процесса, состав жидкой фазы и др.) наиболее совершенные пленки InAsSbP толщиной  $4-6\,\mu$ m получались при снижении температуры насыщенного P–P на  $5-10^{\circ}$ С. Омические контакты напылялись: к подложке Au–Ge, к пленке Cr/Au, затем вжигались в атмосфере водорода.

Исследования границы раздела *p*-InAsSbP/*n*-InAs гетероперехода, морфологии поверхности и состава пленок проводились методом сканирующей электронной микроскопии (SEM–EDX). SEM-изображение поперечного скола положка–пленка и морфология поверхности плен-



**Рис. 1.** Спектр электролюминесценции *p*-InAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.04</sub>P<sub>0.08</sub>/*n*-InAs гетероструктуры при *T* = 300 К. Токи накачки *I*, mA: *I* — 20, *2* — 50, *3* — 100, *4* — 150, *5* — 220.

ки продемонстрировали зеркальную поверхность пленки и планарную с подложкой границу раздела. Спектры электролюминесценции *p*-InAsSbP/*n*-InAs при различных токах представлены на рис. 1. Пики излучения соответствуют межзонным переходам и переходам примесь—зона в InAs. Типичные вольт-амперные характеристики (BAX) *p*-InAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.04</sub>P<sub>0.08</sub>/*n*-InAs гетероструктур для интервала температур  $-20^{\circ}$ C  $\div +20^{\circ}$ C приведены на рис. 2. Экспериментальные значения темновых токов хорошо описываются зависимостью вида

$$J(V) = J_{S}\left[\exp\left(\frac{e(V - JR_{S})}{nkT}\right) - 1\right] + \frac{V - JR_{S}}{R_{Sh}},$$
(1)

где J — ток через диод,  $J_S$  — ток насыщения, V — напряжение на диоде, n — коэффициент неидеальности, k — постоянная Больцмана, T — температура,  $R_{Sh}$  — шунтирующее сопротивление,  $R_S$  — сопротивление базы и контактов.

Аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (1) дает следующие значения параметров гетеродиодов при температуре  $t = +20^{\circ}$ C:  $J_{S} = 0.37$  mA,  $R_{S} = 2 \Omega$ ,  $R_{Sh} = 2500 \Omega$ . Контактная разность потенциалов p - n-перехода  $V_{k}$  при этом составила величину



Рис. 2. Темновая вольт-амперная характеристика ТФВ диодной меза-структуры  $n^+$ -InAs/*n*-InAs/*p*-InAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.04</sub>P<sub>0.08</sub>. Температура (*t*):  $1 - +20, 2 - 0, 3 - -20^{\circ}$ C.



**Рис. 3.** Спектральная зависимость фототока короткого замыкания p-InAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.04</sub>P<sub>0.08</sub>/n-InAs TФВ структуры. T = 300 K.

 $V_k = 0.14$  V. Измерения показывают, что коэффициент неидеальности диода близок к 1, что есть свидетельство диффузионного механизма токопрохождения в p - n-переходе. Близкие значения расчетного ( $I_S \approx 15 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ) и экспериментального ( $I_S = 29 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ) токов насыщения при  $t = +20^{\circ}$ C — свидетельство хорошего качества гетероструктур.

Спектральная зависимость тока короткого замыкания *n*-InAs/ *p*-InAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.04</sub>P<sub>0.08</sub> диодной структуры приведена на рис. 3. Видно, что структуры имеют широкую область спектральной чувствительности, определяемую ширинами запрещенных зон InAs и твердого раствора InAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.04</sub>P<sub>0.08</sub>. Длинноволновой край спектральной чувствительности на уровне 10% составил величину 3.8  $\mu$ m. Измеренная монохроматическая ампер-ваттная чувствительность в максимуме показала значения 1.1–1.4 A/W, что соответствует внутренней квантовой эффективности в 40–50% с учетом потерь на отражение (~ 30%).

Показано, что пленки InAsSbP, полученные на подложке InAs методом ЖФЭ из переохлажденного P–P и методом ЭЖФЭ с подпиткой ростового P–P компонентами выращиваемого слоя, имеют однородный состав и высокое совершенство кристаллической структуры. Значения обратных токов насыщения ТФВ гетероструктур *n*-InAs/ *p*-InAs<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.04</sub>P<sub>0.08</sub>, полученных данными технологическими методами, близки к теоретическим величинам. Показано, что структуры обладают широкой областью спектральной фоточувствительности (красная граница  $\lambda_{th} = 3.8 \,\mu$ m), что делает их весьма перспективными для создания ТФВ элементов с низкотемпературными источниками излучения.

Работа выполнена в рамках IPP-CRDF Проекта ARP-2-10831-YE-04, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-50200а).

## Список литературы

- [1] Coutts T.J., Wanlass M.W., Ward J.S. et al. // Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovolt. Specialists Conf. Washington, USA, 1966. p. 25.
- [2] Cody G.D. // Termophotovoltaic Generation of Electricity; Fourth NREL Conf. 1999. P. 58.
- [3] Andreev V.M., Khvostikov V.P., Larionov V.R. et al. // Conference Record 26<sup>th</sup> IEEE PVSC. Anaheim, 1997. P. 935–939.

- [4] Hitchcock C.W., Gutmann R.J., Ehsani H. et al. // J. of Crystal Growth. 1998.
   V. 195. P. 363–372.
- [5] Mauk M.G., Shellenbarger Z.A., Cox J.A. et al. // J. of Crystal Growth. 2000.
   V. 211. P. 189–193.
- [6] Гусейнов А.А., Литвак А.М., Чарыков Н.А., Яковлев Ю.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 12. С. 67–73.
- [7] Баранов А.Н., Литвак А.М., Чарыков Н.А., Шерстнев В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 5. С. 33–39.
- [8] Андреев И.А., Куницына Е.В., Михайлова М.П., Яковлев Ю.П. // ФТП. 1999.
   Т. 33. В. 2. С. 249–253.
- [9] Gevorkyan V.A. // J. of Crystal Growth. 2003. V. 249. P. 149-158.
- [10] Wilson M.R., Krier A., Mao Y. // J. of Electron. Materials. 1996. V. 25. N 9. P. 104–108.
- [11] Wang C.A., Choi H.K., Ransom S.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 1305.