

Гетероструктуры GaAs/InGaAsN для многопереходных солнечных элементов

© Е.В. Никитина⁺, А.С. Гудовских⁺, А.А. Лазаренко⁺, Е.В. Пирогов⁺,
М.С. Соболев⁺, К.С. Зеленцов⁺, И.А. Морозов⁺, А.Ю. Егоров[‡]

⁺ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikitina@mail.ru

(Получена 7 октября 2015 г. Принята к печати 16 октября 2015 г.)

Исследованы гетероструктуры солнечных элементов на основе материалов GaAs/InGaAsN со сверхрешеткой InAs/GaAsN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Тестовый солнечный элемент $p\text{-GaAs}/i\text{-(InAs/GaAsN)}/n\text{-GaAs}$ с активным слоем InGaAsN толщиной 0.9 мкм имеет напряжение холостого хода 0.4 В (при освещенности AM1.5G) и квантовую эффективность > 0.75 на длине волны 940 нм (при нулевых потерях на отражение), что соответствует току короткого замыкания 26.58 мА/см² (AM1.5G, 100 мВт/см²). Высокое значение напряжения холостого хода показывает возможность использования InGaAsN как материала с шириной запрещенной зоны 1 эВ в четырехкаскадных солнечных элементах.

1. Введение

Решеточно-согласованные трехпереходные солнечные элементы GaInP/GaInAs/Ge с высоким кристаллическим качеством являются в настоящее время основной частью высокоэффективных многопереходных солнечных элементов промышленного производства. Эффективность трехпереходных солнечных батарей GaInP/GaAs/Ge превышает 40%, что близко к теоретическому пределу [1]. Теоретические оценки показали, что повысить КПД многопереходных солнечных элементов, согласованных по периоду решетки на подложках Ge, до 52% можно при добавлении еще одного перехода с шириной запрещенной зоны ~ 1 эВ [2]. Наиболее привлекательным решеточно-согласованным с GaAs и имеющим необходимую ширину запрещенной зоны является четверной раствор $\text{Ga}_{0.93}\text{In}_{0.07}\text{N}_{0.02}\text{As}_{0.98}$ (далее GaInNAs) [3]. Однако добавление азота приводит к значительному снижению качества материала слоев GaInNAs [4,5]. Проблемы, связанные с применением этого материала, заключаются в плохих транспортных характеристиках слоев InGaAsN, получаемых на сегодняшний день (диффузионная длина $\sim 10\text{--}20$ нм). Для улучшения кристаллического качества и транспортных характеристик в слое InGaAsN добавляют сурьму и формируют твердый раствор, состоящий из пяти элементов, — InGaAsNSb [6]. На решеточно-согласованных трехпереходных солнечных элементах GaInP/GaAs/InGaAsNSb достигнут мировой рекорд КПД 44% [7]. Однако сурьма обладает ярко выраженным „эффектом памяти“, происходит накопление сурьмы на стенках ростового реактора, что приводит к ее встраиванию в слои последующих каскадов. Сурьма, являясь изовалентной примесью, создает

дополнительные рекомбинационные центры, что приводит к ухудшению фотоэлектрических характеристик верхних каскадов. Чтобы избежать негативного влияния сурьмы, рост верхних каскадов необходимо проводить в отдельной камере. Таким образом, формирование полупроводниковых слоев с тремя элементами V группы As, N, Sb одновременно, несомненно, связано с более сложной технологией их эпитаксии и более сложным и дорогостоящим оборудованием для проведения эпитаксиального процесса.

С другой стороны, в настоящее время имеются предпосылки увеличения диффузионной длины неосновных носителей заряда при использовании технологии молекулярно-пучковой эпитаксии для реализации гетероструктур твердых растворов соединений, не содержащих сурьму. Например, использование наногетероструктуры InAs/GaAsN оригинальной конструкции, которая исследуется в этой статье, позволяет показать высокую квантовую эффективность преобразования оптического излучения, не уступающую квантовой эффективности каскада на основе InGaAsNSb, содержащего сурьму, и превосходящую значения эффективности каскадов на основе твердых растворов GaNAs и GaInAsN.

2. Эксперимент

Исследуемые $p\text{-}i\text{-}n$ -гетероструктуры тестовых солнечных элементов $p\text{-GaAs}/i\text{-(InAs/GaAsN)}/n\text{-GaAs}$ были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке GENIII компании Veeco, для получения атомарного азота использовался плазменный источник с высокочастотным (13.56 МГц) газовым разрядом. В качестве подложек использовались пластины GaAs с ори-

Параметры слоев исследуемых гетероструктур

Слой	Уровень легирования, см ⁻³	Толщина
<i>p</i> ⁺ -GaAs	10 ¹⁹	100 нм
Широкозонный эмиттер <i>p</i> -GaAs	10 ¹⁸	100 нм
<i>i</i> -(InAs/GaAsN) (<i>E_g</i> = 1.03 эВ)	—	0.9–1.6 мкм
<i>n</i> -GaAs	10 ¹⁸	100 нм
Подложка <i>n</i> -GaAs	10 ¹⁸	

ентацией (100) *n*-типа проводимости. Толщины слоев и уровни легирования представлены в таблице. Общая толщина сверхрешетки *i*-(InAs/GaAsN) изменялась от 0.9 до 1.6 мкм. Исследуемые тестовые солнечные элементы были выполнены без просветляющего покрытия.

3. Результаты и обсуждение

Для преодоления проблем, связанных с эпитаксиальным выращиванием четвертного твердого раствора InGaAsN, было принято решение использовать в качестве активного слоя короткопериодную сверхрешетку InAs/GaAsN. Средний параметр кристаллической решетки в используемой сверхрешетке InAs/GaAsN практически совпадает с параметром кристаллической решетки арсенида галлия, и формирование такой наногетероструктуры на поверхности арсенида галлия не приводит к возникновению кристаллических дефектов, таких как дислокации несоответствия. Расстояние между сверхтонкими слоями узкозонного бинарного соединения InAs выбирается таким образом, чтобы обеспечить эффективное перекрытие волновых функций носителей заряда, локализованных в области этих слоев в диапазоне 6–11 нм. Толщина сверхтонких слоев узкозонного бинарного соединения InAs составляла < 0.5 нм для предотвращения формирования трехмерных островков арсенида индия на эпитаксиальной поверхности.

Изображение *p-i-n*-гетероструктуры с толщиной области *i*-(InAs/GaAsN) 0.9 мкм, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1), указывает на отсутствие прорастающих дислокаций и сохранение двухслойного роста сверхрешетки InAs/GaAsN. Кроме того, ПЭМ-изображение показывает гладкую морфологию выращенных слоев и резкие гетерограницы.

Высокое структурное совершенство выращенных гетероструктур также подтверждается данными высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии (ВРД). На рис. 2 приведена кривая качания наногетероструктуры с активной областью, содержащей две сверхрешетки InAs/GaAsN (SL1 и SL2) с разными периодами, 8 и 10 нм. На кривой, помимо наиболее интенсивного пика,

соответствующего дифракции рентгеновских лучей на арсениде галлия, отчетливо видна структура периодических пиков, $-1(SL1)$, $-2(SL1)$, $+1(SL1)$ и $-1(SL2)$, $-2(SL2)$, соответствующих дифракции на двух различных сверхрешетках с разным периодом. Центральный пик $0(SL1\&SL2)$ структуры периодических пиков, показывающий среднюю постоянную кристаллической решетки в сверхрешетках, совпадает для обеих сверхрешеток и близок к пику арсенида галлия.

Вольт-амперная характеристика *p-i-n*-гетероструктур солнечных элементов без просветляющего покрытия представлена на рис. 3. Верхняя сетка контактов не была оптимизирована, что привело к низкому фактору заполнения (FF) и большому темновому току. Напряжение холостого хода (V_{oc}) достигало значения 0.4 В для структур с толщиной слоя *i*-(InAs/GaAsN) 0.9 мкм, что свидетельствует о высоком потенциале полученных образцов.

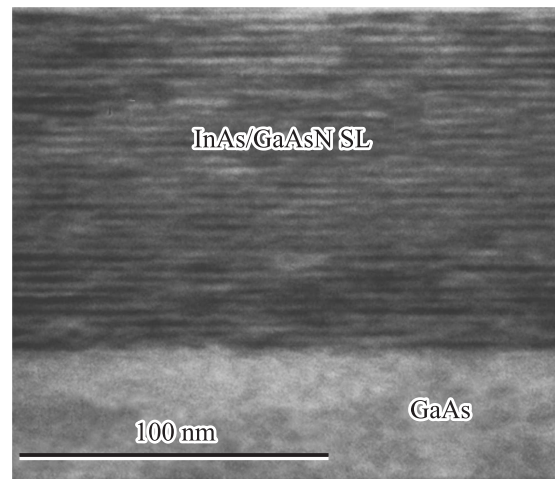


Рис. 1. ПЭМ-изображение сверхрешетки InAs/GaAsN на слое *n*-GaAs.

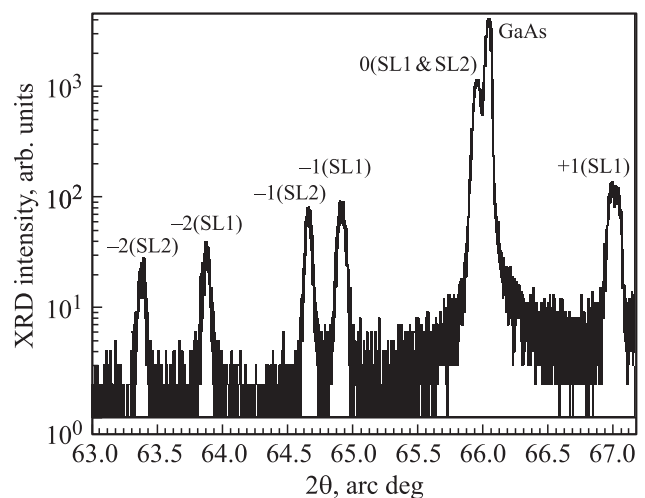


Рис. 2. Рентгенодифракционная кривая качания наногетероструктуры с активной областью, содержащей две сверхрешетки InAs/GaAsN SL1, SL2 с разными периодами, 8 и 10 нм.

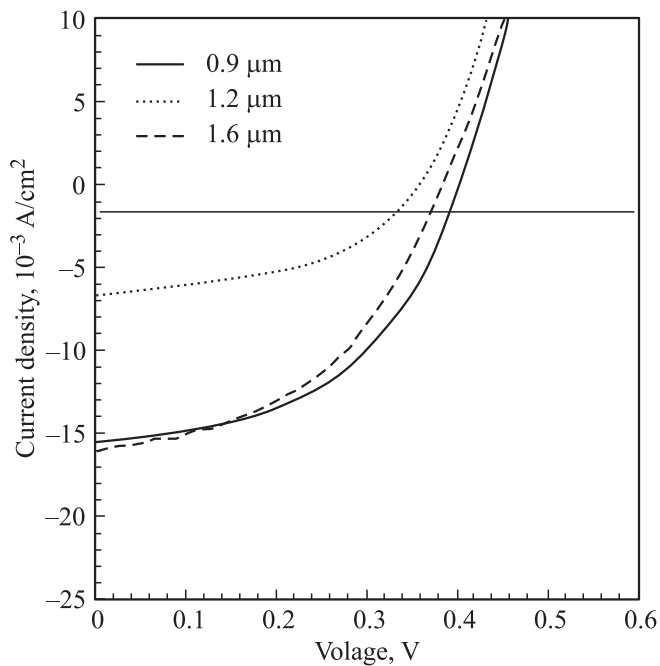


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики $p-i-n$ -гетероструктур $p\text{-GaAs}/i\text{-(InAs/GaAsN)}/n\text{-GaAs}$ тестовых солнечных элементов с различной толщиной i -области (значения указаны) при освещении AM1.5G (100 мВт/см^2).

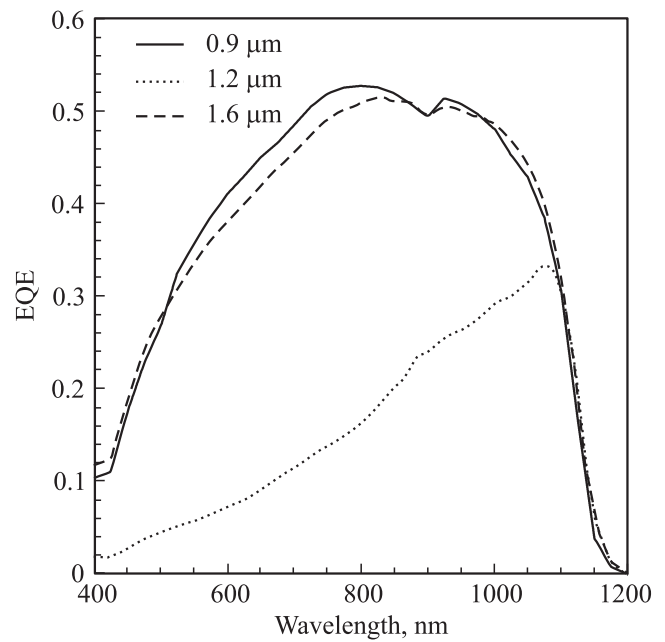


Рис. 4. Спектр внешней квантовой эффективности (EQE) $p-i-n$ -гетероструктур $p\text{-GaAs}/i\text{-(InAs/GaAsN)}/n\text{-GaAs}$ тестовых солнечных элементов с различной толщиной i -области (значения указаны).

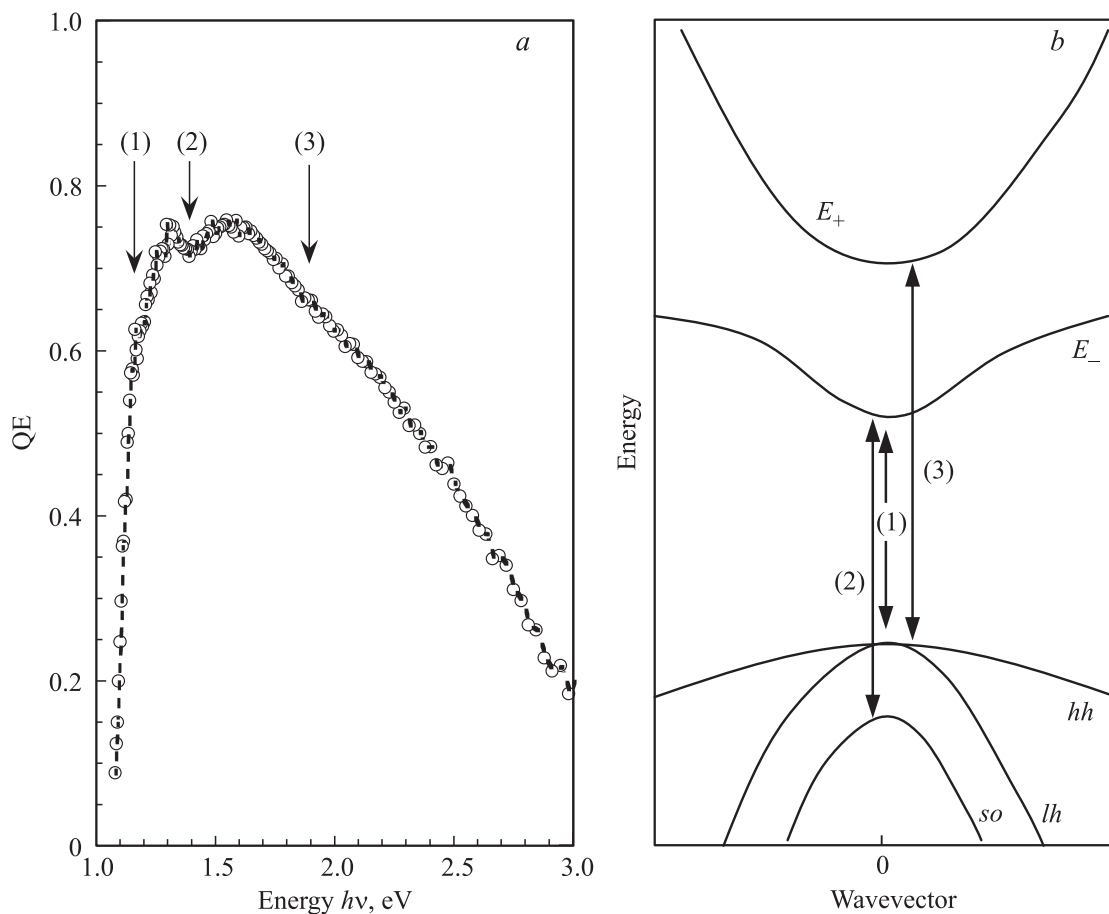


Рис. 5. Спектр квантовой эффективности гетероструктуры $p\text{-GaAs}/i\text{-(InAs/GaAsN)}/n\text{-GaAs}$ (a) и схематическое изображение зонной структуры твердого раствора GaInNAs (b).

Увеличение толщины слоя i -(InAs/GaAsN) до 1.2 мкм приводит к уменьшению V_{oc} , в то время как дальнейшее увеличение толщины приводит к значительному падению величины тока короткого замыкания (J_{sc}). Это может свидетельствовать о накоплении напряжения между GaAs и сверхрешеткой InAs/GaAsN для более толстого слоя i -области из-за не идеального соответствия средней постоянной кристаллической решетки в сверхрешетке и постоянной решетки GaAs.

Спектры внешней квантовой эффективности (EQE) p - i - n -гетероструктур с различными толщинами области (i) (InAs/GaAsN) представлены на рис. 4. Видно, что квантовая эффективность падает на малых длинах волн при увеличении толщины сверхрешетки i -(InAs/GaAsN).

На рис. 5, *a* представлен спектр квантовой эффективности (QE) при нулевом отражении, который был рассчитан из спектра внешней квантовой эффективности (EQE) как $EQE/(1 - R)$, R — коэффициент отражения. Квантовая эффективность достигает значений 0.75 на длине волны 940 нм для образца с толщиной области i -(InAs/GaAsN) 0.9 мкм. Значение тока короткого замыкания (J_{sc}) составляет 26.58 мА/см² при AM1.5G. Уменьшение квантовой эффективности на длинах волн > 940 нм вызвано потерями на пропускание (из-за неполного поглощения).

Спектр QE исследуемой гетероструктуры (рис. 5, *a*) содержит два пика — на 800 (2) и 940 нм (1), а также коротковолновое плечо на 650 нм (3). Измерения отражения показали, что особенности в спектрах QE не связаны с интерференционными эффектами.

В работе [8] схожая форма спектров квантовой эффективности с двумя пиками для солнечного элемента на основе другого азотосодержащего твердого раствора GaPNAs объяснялась необычной структурой зоны проводимости этого соединения, которая состояла из двух подзон проводимости E_- и E_+ .

Схематическое изображение зонной структуры GaInNAs, рассчитанной с помощью модели антипересечения зон, представлено на рис. 5, *b* [9]. На рисунке показаны три возможных перехода при поглощении фотона: (1) с уровня тяжелых или легких дырок hh (lh) валентной зоны в подзону проводимости E_- с энергией 1 эВ; (2) со спин-орбитально отщепленного уровня валентной зоны (so) в подзону E_- с энергией 1.34 эВ; (3) с уровня тяжелых или легких дырок hh (lh) валентной зоны в подзону E_+ с энергией 1.8 эВ. Энергии этих переходов хорошо согласуются с энергиями характерных областей в спектре QE.

Длинноволновый край спектрального отклика соответствует переходу (1) из валентной зоны hh (lh) в подзону E_- (1.05 эВ), также этому переходу соответствует длинноволновый максимум (940 нм). С увеличением энергии уменьшается поглощение, что приводит к минимальному значению квантовой эффективности на 900 нм. Когда энергия достигает значения, достаточного для перехода (2) с уровня so валентной зоны в подзону E_- , наблюдается возникновение второго максимума

QE, на 800 нм. Дополнительное поглощение света приводит к переходу (3) с уровня hh (lh) валентной зоны в подзону E_+ и возникновению плеча QE на 650 нм (3).

4. Заключение

Исследуемые наногетероструктуры имеют высокую квантовую эффективность преобразования оптического излучения.

Тестовый солнечный элемент p -GaAs/ i -(InAs/GaAsN)/ n -GaAs с активным слоем i -(InAs/GaAsN) толщиной 0.9 мкм имеет напряжение холостого хода 0.4 В (при освещенности AM1.5G) и квантовую эффективность > 0.75 на длине волны 940 нм (при нулевых потерях на отражение), что соответствует току короткого замыкания 26.58 мА/см² (AM1.5G, 100 мВт/см²).

Результат достигается за счет увеличения времени жизни неосновных носителей заряда по причине уменьшения плотности кристаллических дефектов за счет отказа от использования слоев твердых растворов, содержащих индий и азот одновременно, таких как InGaAsN, и использования в качестве активного слоя короткопериодной сверхрешетки InAs/GaAsN. Высокое значение напряжения холостого хода показывает возможность использования сверхрешетки InAs/GaAsN как материала с шириной запрещенной зоны 1 эВ в четырехкаскадных солнечных элементах.

Список литературы

- [1] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoor, R.A. Sherif, N.H. Karam. Appl. Phys. Lett., **90**, 183 516 (2007).
- [2] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson. J. Cryst. Growth, **195**, 409 (1998).
- [3] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, B.E. Hammons. Appl. Phys. Lett., **74**, 729 (1999).
- [4] S.R. Kurtz, A.A. Allerman, C.H. Seager, R.M. Sieg, E.D. Jones. Appl. Phys. Lett., **77**, 400 (2000).
- [5] A. Khan, S.R. Kurtz, S. Prasad, S.W. Johnston, J. Gou. Appl. Phys. Lett., **90**, 243 509 (2007).
- [6] *Reported timeline of solar cell energy conversion efficiencies from National Renewable Energy Laboratory* (National Center for Photovoltaics, USA). <http://www.nrel.gov/ncpv/>
- [7] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. Progr. Photovolt.: Res. Appl., **21**, 827 (2013).
- [8] А.И. Баранов, А.С. Гудовских, Е.В. Никитина, А.Ю. Егоров. Письма ЖТФ, **39** (24), 88 (2013).
- [9] W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager. In: *Dilute Nitride Semiconductors*, ed. by M. Henini (Elsevier, Amsterdam, 2005) p. 325.

Редактор Л.В. Шаронова

GaAs/InGaAsN heterostructures for multijunction solar cells

E.V. Nikitina⁺, *A.S. Gudovskikh*⁺⁺, *A.A. Lazarenko*⁺,
E.V. Pirogov⁺, *M.S. Sobolev*⁺, *K.S. Zelentsov*⁺,
I.A. Morozov⁺, *A.Yu. Egorov*[‡]

⁺ St. Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

^{*} Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

[‡] ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract GaAs/GaInNAs based heterojunction solar cells with InAs/GaAsN superlattice were grown by molecular beam epitaxy. The test *p*-GaAs/*i*-(InAs/GaAsN)/*n*-GaAs *p-i-n* solar cells with 0.9 μm GaInNAs layer reach the value of open circuit voltage of 0.4 V (1 sun AM1.5G) and quantum efficiency > 0.75 at wavelength of 940 nm (with zero reflection losses) that corresponds to the short circuit current value of 26.58 mA/cm² (AM1.5G, 100 mW/cm²). High open circuit voltage value demonstrates a high potential of this structure for use as a 1 eV band gap sub cell in four-junction solar cells.