

Рекомбинация в GaAs $p-i-n$ -структурах с InGaAs квантово-размерными объектами: моделирование и закономерности

© М.А. Минтаиров^{1,2}, В.В. Евстропов², С.А. Минтаиров², Р.А. Салий^{1,2},
М.З. Шварц², Н.А. Калужный²

¹ НТЦ микроэлектроники Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mamint@mail.ioffe.ru

(Получена 2 апреля 2018 г. Принята к печати 10 апреля 2018 г.)

Экспериментально и теоретически исследованы фотовольтаические структуры на основе GaAs $p-i-n$ -перехода, содержащие в области пространственного заряда различное количество слоев $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$, образующих квантово-размерные объекты. Для всех структур были проанализированы зависимости напряжения холостого хода от кратности солнечного излучения. Показано, что введение квантовых объектов приводит к доминированию рекомбинации в них над рекомбинацией в матрице, что проявляется в падении напряжения холостого хода. Увеличение количества слоев $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ приводит к пропорциональному увеличению темпа рекомбинации, что выражается в пропорциональном росте тока „насыщения“ и соответствует предложенной в работе модели.

DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46451.8878

1. Введение

Эксперименты по внедрению квантовых объектов (точек, ям и других подобных объектов) в $p-i-n$ -структуру проводятся в настоящее время из-за возможности улучшения характеристик полупроводниковых приборов (фотодетекторов, солнечных элементов, лазерных диодов и др. [1–5]).

Для фотовольтаических $p-n$ -структур основополагающей является темновая безрезистивная вольт-амперная характеристика (ВАХ). В безрезистивном случае световые ВАХ получаются путем сдвига темновой ВАХ на величину фотогенерированного тока J_g . Все остальные базовые характеристики солнечных элементов (эффективность, фактор заполнения, напряжение холостого хода, V_{oc} , и ток короткого замыкания, J_{sc}) определяются непосредственно из световых ВАХ и поэтому также продуцируются из этой темновой характеристики. Особо значимой характеристикой солнечных элементов (СЭ) и фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) является зависимость $V_{oc}-J_g$. Эта характеристика безрезистивна и эквивалентна безрезистивной темновой ВАХ [6]. Отметим, что $V_{oc}-J_g$ -зависимость может быть также получена из $V_{oc}-C$ -зависимости, где C — кратность солнечного излучения. Величина J_g пропорциональна кратности C и при относительно малых C равна величине тока короткого замыкания J_{sc} , что дает возможность определить требуемый коэффициент пропорциональности $J_{g,C=1}$. Если каким-либо способом определить этот коэффициент, то кривая $V_{oc}-C$ также становится эквивалентом искомой основополагающей ВАХ.

Получение безрезистивной темновой ВАХ и ее анализ позволяют характеризовать рекомбинационные свойства $p-n$ -перехода. В частности, интенсивности рекомбина-

ционного процесса сопоставляется такой параметр ВАХ, как ток „насыщения“ (J_0 — предэкспонента), а фактор идеальности A указывает на вид рекомбинационного процесса [7].

В ряде работ упомянуто [8,9], что введение в $p-n$ -структуру какого-либо квантово-размерного объекта (одиночного либо нескольких) изменяет темновую ВАХ или (и) соответствующие ей кривые $V_{oc}-C$ и $V_{oc}-J_{sc}$, конкретно увеличивается ток (соответственно кратность) при том же самом напряжении. Как следствие, напряжение при том же токе (кратности) уменьшается, в том числе происходит падение напряжения холостого хода. Эти изменения означают увеличение интенсивности рекомбинационных процессов в $p-n$ -переходе вследствие введения в него квантовых объектов.

В работе экспериментально и теоретически исследовано влияние числа квантовых объектов в области пространственного заряда (ОПЗ) $p-n$ -структуры на параметры безрезистивной темновой (основополагающей) ВАХ. Поиск параметров основан на исследовании $V_{oc}-C$ -зависимостей для набора структур с различным количеством рядов, содержащих квантовые объекты ($r = 3, 4, 5, 7, 10$). Результаты эксперимента соответствуют предложенной модели.

2. Объекты исследования

Фотовольтаические полупроводниковые структуры созданы методом металлоорганической газовой эпитаксии и включают в себя: GaAs-подложку ($n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) с ориентацией (001), разориентированную на 6° в направлении [111]; тыльный потенциальный барьер $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ($n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) толщиной $d = 100 \text{ нм}$; ба-

зу n -GaAs ($n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$), $d = 2700 \text{ нм}$; нелегированный GaAs i -слой ($n \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$) толщиной $d = 800 \text{ нм}$, включающий набор рядов, где каждый ряд состоит из квантового объекта $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с расчетным составом $x \approx 0.4$ и толщиной $d = 8.1 \text{ ML}$ (монослоев) $\approx 25 \text{ \AA}$ и спейсера GaAs $d = 40 \text{ нм}$; эмиттер p^+ -GaAs ($p \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) $d = 250 \text{ нм}$; фронтальный потенциальный барьер (окно) $p\text{-Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ ($p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) $d = 30 \text{ нм}$. Также были созданы референсные структуры, не содержащие квантовых объектов в GaAs i -слое. Электрические контакты к n - и p -областям созданы осаждением никеля из жидкого раствора.

Зависимости напряжения холостого хода от интенсивности солнечного излучения, $V_{oc}-C$, были получены при помощи импульсного имитатора солнечного излучения. Измерение зависимостей проводилось при спектральном составе AM1.5D.

3. Моделирование рекомбинации через квантовые ямы в области пространственного заряда $p-n$ -перехода

За основу взята модель обедненного слоя (области пространственного заряда, ОПЗ), внутри которого квазиуровни Ферми для свободных носителей (электронный F_n и дырочный F_p) не зависят от координаты [10] (рис. 1, a, b). Разность квазиуровней Ферми равна напряжению на ОПЗ, которое практически равно измеряемому напряжению, $F_n - F_p = qV$ (рис. 1, a).

Согласно предлагаемой модели, после введения в ОПЗ квантовых объектов (в рассматриваемом случае квантовых ям, КЯ) доминирующая рекомбинация идет через них [9]. Дополнительно предполагается, что при комнатной температуре внутриямные носители термализованы — находятся в детальном термическом равновесии со свободными носителями (темп cd переходов равен темпу dc переходов и симметрично равны темпы переходов ba и ab), рис. 1, b . Поэтому свободные и внутриямные электроны имеют единый квазиуровень Ферми F_n и точно так же свободные и внутриямные дырки имеют единый квазиуровень Ферми F_p .

Темп прямой рекомбинации внутриямных электронов с внутриямными дырками на единицу площади ямы $U_W = sV_T m z$, где s — взаимное 2D сечение захвата внутриямных носителей (см), V_T — тепловая скорость внутриямных носителей (см/с), m, z — зависящие от координаты 2D концентрации внутриямных электронов и дырок соответственно (см^{-2}),

$$m = N_m \exp\left(-\frac{E_m - F_n}{kT}\right); \quad z = N_z \exp\left(-\frac{F_p - E_z}{kT}\right), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, N_m, N_z — 2D плотности электронных и

дырочных состояний в яме (см^{-2}). U_W равен темпу рекомбинации в одной яме, т.е. равен площади одного столбика под сплошной линией на рис. 1, a . На этом

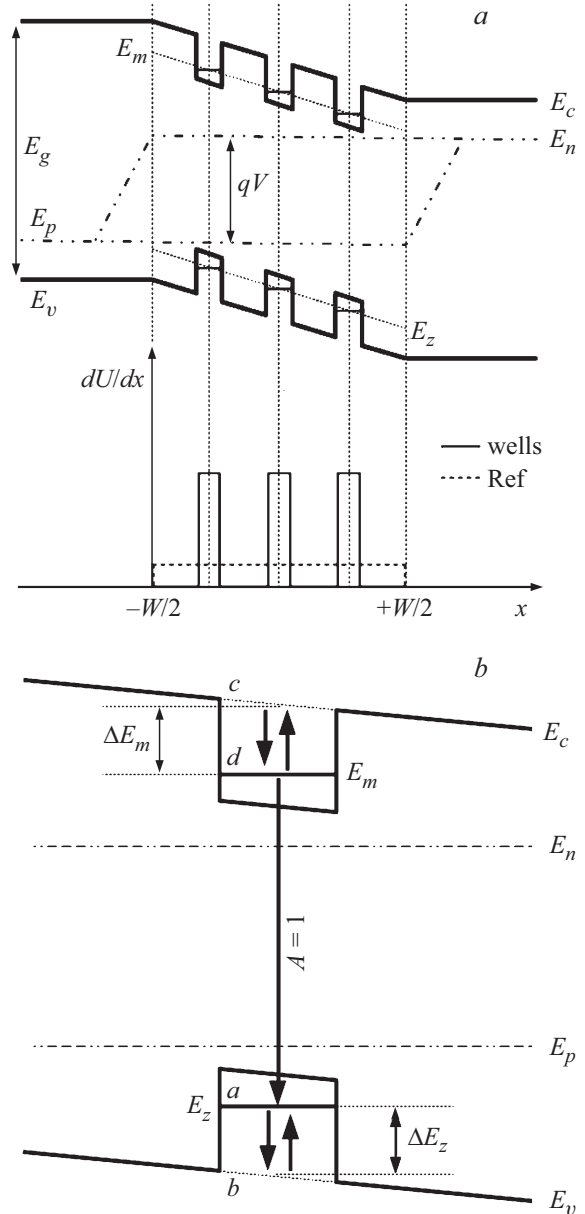


Рис. 1. Моделирование энергетической диаграммы $p-n$ -перехода, содержащего квантовые ямы. a — модель рекомбинации через квантовые ямы ОПЗ $p-n$ -перехода. Вверху — энергетическая диаграмма неравновесного (освещенного в режиме холостого хода либо, что эквивалентно, прямосмещенного в темноте) $p-n$ -перехода. Внизу — координатное распределение темпа рекомбинации dU/dx : сплошное распределение в безямном (Ref) $p-n$ -переходе (штриховая линия) и дискретное распределение в ямосодержащем (wells) $p-n$ -переходе (сплошная линия). Масштабы разные — площадь под сплошным распределением значительно меньше площади под дискретным. b — рекомбинационные потоки (cd, da, ab) и термоэмиссионные потоки (ba, dc) в любой из квантовых ям внутри обедненного слоя (ОПЗ). При термализации $cd \approx dc, ab \approx ba$.

рисунке каждый столбик символизирует δ -функцию, подразумевающую, что толщина столбика стремится к нулю, а высота к бесконечности при сохранении площади. Произведение

$$mz = N_m N_z \exp\left(-\frac{E_g - (\Delta E_m + \Delta E_z)}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right), \quad (2)$$

где q — заряд электрона. При этом использованы переобозначения согласно рис. 1, *a* и *b*:

$$E_d - E_a = E_g - (\Delta E_m + \Delta E_z),$$

$$E_g = E_c - E_v,$$

$$\Delta E_m = E_c - E_m, \quad \Delta E_z = E_z - E_v.$$

Произведение mz не зависит от координаты (2), тогда как по отдельности m и z зависят, поскольку зависят разности $E_m - F_n$ и $F_p - E_z$ в (1). Соответственно темп рекомбинации U_W в каждой яме не зависит от местоположения ямы, что показано на рис. 1, *a* (столбики имеют одинаковую высоту). Суммарный темп рекомбинации во всех ямах $U = rU_W$, где r — число рядов, соответственно плотность тока $J = qU$.

В результате темновая безрезистивная ВАХ принимает вид

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad \text{или} \quad V = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J}{J_0}\right), \quad (3)$$

где $J_0 = J_0^* \exp\left(-\frac{E_g - (\Delta E_m + \Delta E_z)}{kT}\right)$, а $J_0^* = qrsN_m N_z$. Величину $E_g - (\Delta E_m + \Delta E_z)$ можно считать эффективной шириной запрещенной зоны.

Как известно, зависимость $V_{oc} - J_g$ эквивалентна ВАХ (3), поэтому $V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_g}{J_0}\right)$. Кроме того, так как J_g пропорционален C , $J_g = CJ_{g,C=1}$, то, следовательно $J_0 = C_0 J_{g,C=1}$, поэтому

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_g}{J_0}\right) = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right). \quad (4)$$

Из сравнения (3) и (4) следует, что величина C_0 имеет вид

$$C_0 = rC_{0,r=1} = r\left(\frac{qsV_T N_m N_z}{J_{g,C=1}}\right) \times \exp\left(-\frac{E_g - (\Delta E_m + \Delta E_z)}{kT}\right). \quad (5)$$

Выражение (5) соответствует наблюдаемой линейной зависимости предэкспоненты от числа рядов и соответственно от числа квантовых объектов. При этом скачки предэкспонент (по отношению к референсной) означают, что рекомбинация через квантовые объекты доминирует над рекомбинацией в матрице.

4. Эксперимент. Зависимость напряжения холостого хода от кратности солнечного излучения, $V_{oc} - C$

Измеренные зависимости $V_{oc} - C$ при кратности выше 200 солнц ($C > 200$) аппроксимируются экспонентой как у референсной ($r = 0$) структуры, так и у анализируемых структур, содержащих различное число ($r = 3, 4, 5, 7, 10$) рядов (рис. 2, *a*):

$$C = C_0 \exp\left(\frac{V_{oc}}{AkT}\right) \quad \text{или} \quad V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right).$$

У всех аппроксимированных кривых (рис. 2, *a*, линии) коэффициент идеальности $A = 1$. Отметим, что при $A = 1$ эта зависимость совпадает с уравнением (4),

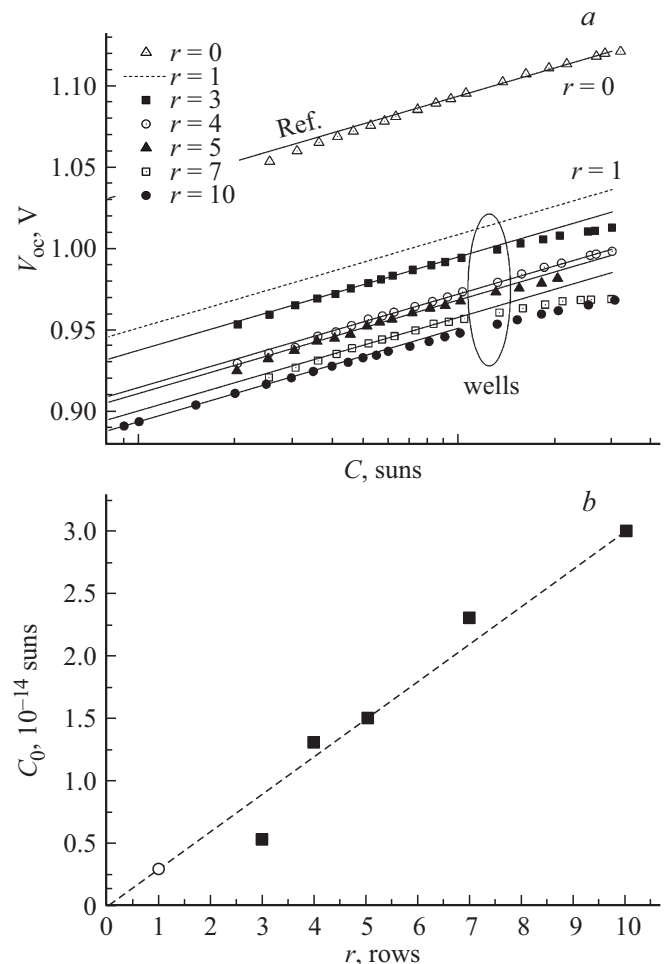


Рис. 2. Влияние числа рядов на характеристику $V_{oc} - C$. *a* — зависимость напряжения холостого хода, V_{oc} , от интенсивности освещения, C , в безъямном ($r = 0$, Ref) образце и в ямосодержащих (wells) образцах с разным числом рядов, r . Штриховая линия соответствует экстраполированному ($r = 1$) току „насыщения“ согласно рис. 2, *b* (полый кружок). *b* — зависимость тока „насыщения“ единичной (фактор идеальности $A = 1$) компоненты, J_0 , от числа рядов, r , где ряд — это квантовый объект вместе с прилегающим спейсером.

полученным в модели рекомбинации через квантовые ямы в ОПЗ $p-n$ -перехода. Уравнение описывает непосредственную рекомбинацию внутриямных электронов и дырок (фактор идеальности $A = 1$). Как видно из (4), величина C пропорциональна фотогенерированному току J_g , а величина C_0 — току „насыщения“ (J_0 , предэкспоненте). Предэкспоненты C_0 , определенные путем аппроксимации зависимостей $V_{oc}-C$ (рис. 2, *a*) по формуле (4), показаны на рис. 2, *b* в виде зависимости от числа рядов. Видно, что C_0 примерно пропорциональна числу рядов, что согласуется с выражением (5). Отметим, что предэкспонента, экстраполированная к одному ряду — $C_{0,r=1} = 3 \cdot 10^{-15}$ солнц (полый кружок на рис. 2, *b*), значительно (по крайней мере в 30 раз) превышает референсную предэкспоненту, $C_{0,ref} = 1 \cdot 10^{-16}$ солнц. На рис. 2, *a* показана расчетная зависимость при $r = 1$ (штриховая линия), полученная с использованием найденной экстраполяции предэкспоненты $C_{0,r=1}$. Отметим, что введение даже одного слоя с квантово-размерными объектами заметно понижает напряжение холостого хода.

Таким образом, введение одного ряда приводит к скачку тока „насыщения“ или, что то же самое, к скачкообразному падению напряжения холостого хода. После этого скачка дальнейшее увеличение числа рядов приводит к пропорциональному увеличению тока насыщения $J_0 \propto r$ ($r = 3, 4, 5, 7, 10$). Такая зависимость тока насыщения от числа рядов согласуется с предложенной моделью.

5. Заключение

Методом металлоорганической газовой эпитаксии создавались GaAs $p-i-n$ -структуры, в которые вводилось различное число (3, 4, 5, 7, 10) In_{0.4}Ga_{0.6}As квантово-размерных объектов (рядов). Анализировалось влияние числа рядов на зависимость $V_{oc}-C$ (напряжение холостого хода — кратность солнечного излучения), которая после калибровки превращается в $V_{oc}-J_g$ -характеристику, эквивалентную искомой безрезистивной темновой ВАХ.

Все зависимости были аппроксимированы экспонентой с коэффициентом идеальности $A = 1$. В результате аппроксимации были определены предэкспоненциальные множители C_0 . Введение квантовых объектов приводит к значительному скачку предэкспонент (более чем в 30 раз по отношению к референсной). При этом после скачка величина предэкспонент пропорциональна числу рядов $C_0 \propto r$. Эти экспериментальные факты (скачок и пропорциональность) согласуются с предложенной моделью прямой рекомбинации внутриямных электронов и дырок в области пространственного заряда $p-n$ -перехода.

Итак, введение In_{0.4}Ga_{0.6}As квантово-размерных объектов в GaAs $p-i-n$ -структуру значительно (скачком) увеличивает интенсивность рекомбинации, что выражается в виде скачкообразного увеличения предэкспонент

вольт-амперной характеристики и приводит к падению напряжения холостого хода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение 17-72-20146).

Авторы выражают благодарность Н.Х. Тимошиной за измерение зависимостей напряжения холостого хода от кратности солнечного излучения.

Список литературы

- [1] S.S. Mikhlin, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, N.A. Maleev, A.P. Vasil'ev, E.S. Semenova, V.M. Ustinov, M.M. Kulagina, E.V. Nikitina, I.P. Soshnikov, Y.M. Shernyakov, D.A. Livshits, N.V. Kryjanovskaya, D.S. Sizov, M.V. Maksimov, A.F. Tsatsul'nikov, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, Z.I. Alferov. *Semiconductors*, **36** (11), 1315 (2002).
- [2] S.S. Mikhlin, A.R. Kovsh, I.L. Krestnikov, A.V. Kozhukhov, D.A. Livshits, N.N. Ledentsov, Yu.M. Shernyakov, I.I. Novikov, M.V. Maximov, V.M. Ustinov, Zh.I. Alferov. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 340 (2005).
- [3] D. Alonso-Alvarez, T. Thomas, M. Fuhrer, N.P. Hylton, N.J. Ekins-Daukes, D. Lackner, S.P. Philipps, A.W. Bett, H. Sodabanlu, H. Fujii, K. Watanabe, M. Sugiyama, L. Nasi, M. Campanini. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 083124 (2014).
- [4] M. Sugiyama, H. Fujii, T. Katoh, K. Toprasertpong, H. Soda-banlu, K. Watanabe, D. Alonso-Álvarez, N.J. Ekins-Daukes, Y. Nakano. *31st Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition*, Sept. 14–18 (Hamburg, Germany, 2015) p. 42.
- [5] S.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhnyy, V.M. Lantratov, M.V. Maximov, A.M. Nadtochiy, S. Rouvimov, A.E. Zhukov. *Nanotechnology*, **26**, 385202 (2015).
- [6] M.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhnyy, V.V. Evstropov, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev, A. Luque. *IEEE J. Photovolt.*, **5** (4), 1229 (2015).
- [7] M.A. Mintairov, V.V. Evstropov, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, V.D. Rumyantsev, N.K. Timoshina, M.Z. Shvarts, V.M. Lantratov. *Proc. 24th Eur. PV Solar Energy Conf. and Exhibition* (Frankfurt, Germany, Sept. 24–28, 2012) p 459.
- [8] J. Nelson, I. Ballard, K. Barnham, J.P. Connolly, J.S. Roberts, M. Pate. *J. Appl. Phys.*, **86** (10), 5898 (1999).
- [9] M.A. Mintairov, V.V. Evstropov, M.Z. Shvarts, S.A. Mintairov, R.A. Saliy, N.A. Kalyuzhnyy. *AIP Conf. Proceedings*, St. Petersburg (Russia), **1748**, 050003 (2016).
- [10] C.T. Sah, R.N. Noyce, W. Shockley. *Proc. IRE*, **45**, 1228 (1957).

Редактор А.Н. Смирнов

Recombination in GaAs $p-i-n$ -structures with InGaAs quantum-size objects: modeling and regularities

M.A. Mintairov^{1,2}, V.V. Evstropov², S.A. Mintairov², R.A. Salii^{1,2}, M.Z. Shvarts², N.A. Kalyuzhnyy²

¹ Submicron Heterostructures for Microelectronics, Research & Engineering Center, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In the work photovoltaic structures based on the GaAs $p-i-n$ -junction with different number of $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ layers containing quantum-size objects are experimentally and theoretically studied. For all structures, the dependences of the open circuit voltage on the solar irradiation concentration were analyzed and it was shown that the introduction of the layers with quantum objects leads to the dominance of recombination in them over recombination in the matrix. Such domination leads to open circuit voltage drop. Increasing number of the layers leads to a proportional increasing the recombination rate, which is expressed in a proportional increase in the „saturation“ current. All obtained experimental results correspond to the model proposed in the work.