07.2;07.3;08.2;08.3;09.1

## Исследование фотоэлектрических характеристик GaAs-фотопреобразователей при различном расположении массива квантовых точек InGaAs в *i*-области

© Р.А. Салий, М.А. Минтаиров, С.А. Минтаиров, М.В. Нахимович, М.З. Шварц, Н.А. Калюжный

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия E-mail: r.saliy@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 июня 2021 г. В окончательной редакции 14 июля 2021 г. Принято к публикации 17 июля 2021 г.

Исследовано влияние расположения массива квантовых точек  $In_{0.8}Ga_{0.2}As$  в i-области фотопреобразователя на его фотогенерированный ток, а также темновые токи насыщения, определяющие рабочее напряжение прибора. Установлено, что фотоэлектрические характеристики зависят от расположения квантовых точек относительно электрического поля p-n-перехода. Смещение массива к границе слаболегированной базы приводит к уменьшению фотогенерированного тока в квантовых точках, но при этом эффект падения напряжения, свойственный наногетероструктурным фотопреобразователям, минимален.

Ключевые слова: фотопреобразователь, квантовые точки, темновой ток насыщения.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.21.51625.18922

На данный момент самыми эффективными полупроводниковыми фотопреобразователями (ФП) являются каскадные приборы на основе соединений А<sub>3</sub>В<sub>5</sub> [1]. Основной причиной ограничения их КПД является несогласованность (дисбаланс) токов, генерируемых субэлементами каскадной структуры [2,3]. Сохранить преимущества псевдоморфного роста "классического" каскадного GaInP/GaAs/Ge-фотопреобразователя, решив при этом проблему дисбаланса фотогенерированных токов, можно, используя в среднем GaAs p-n-переходе квантово-размерные наногетероструктуры: квантовые ямы, квантовые точки (КТ), также гибридные объекты [4-6]. Однако при встраивании КТ в структуру ФП возникает широко известная проблема, которая заключается в падении напряжения холостого хода  $(V_{oc})$  прибора [7–9]. В ряде работ [10,11] показано, что изменение расположения массива КТ в структуре ФП может оказывать значительное влияние на спектральные и фотоэлектрические характеристики приборов.

В настоящей работе продемонстрировано, что при различном позиционировании КТ изменяются механизмы токопрохождения  $\Phi\Pi$ , т.е. происходит изменение величин темновых токов насыщения (ТТН), которые являются фундаментальными параметрами p-n-перехода. При использовании крайних случаев позиционирования массива КТ в границах i-области экспериментально показано изменение величин как рекомбинационного, так и диффузионного ТТН, а также величины фотогенерированного в КТ тока.

Кроме того, такие исследования впервые проведены для КТ  $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ , для которых достигается лучшая по сравнению с "классическими" КТ InAs релаксация напряжений, создаваемых массивом в GaAs-матрице, что позволяет увеличить объем поглощающей среды

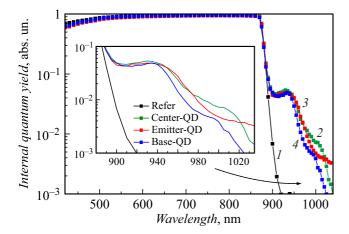
без потерь квантовой эффективности фотопреобразователя [12].

Методом металлоорганической газофазной эпитаксии было выращено четыре структуры: реперный GaAsфотопреобразователь, не содержащий КТ (Refer), а также три  $\Phi\Pi$  с различным расположением КТ в *i*-области. Технология формирования КТ In<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>As и описание их свойств представлены в работе [12]. В образце Center-QD КТ располагались в центре *i*-области. В образцах Base-QD и Emitter-QD КТ были смещены к интерфейсам і-область-база и і-область-эмиттер соответственно. Все ФП, кроме репера, содержали массив КТ  $In_{0.8}Ga_{0.2}As$ , состоящий из пяти рядов, разделенных промежуточными слоями GaAs толщиной 35 nm. С одной стороны, количество рядов осажденных КТ было выбрано достаточно малым, чтобы их расположение относительно электрического поля і-области имело более выраженный характер. С другой стороны, массив КТ должен был иметь заметную поглощающую способность. За исключением дизайна і-области, экспериментальные структуры были одинаковыми и содержали тыльный потенциальный барьер n-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, базу n-GaAs, i-область (толщиной 1  $\mu$ m), эмиттер p-GaAs, окно p-Al<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>As и контактный слой  $p^+$ -GaAs.

Чтобы исследовать зависимость величин ТТН от положения массива КТ  $In_{0.8}Ga_{0.2}As$  в i-области GaAs-фотопреобразователя, построены зависимости  $V_{oc}$  от фотогенерированного тока  $(J_g)$ . Они получены из набора экспериментальных вольт-амперных характеристик при разных кратностях концентрирования солнечного излучения. Значениям  $V_{oc}$  соответствовало напряжение при нулевом токе во внешней цепи, а фотогенерированный ток считался равным току короткого замыкания. Поскольку зависимость  $V_{oc}-J_g$  совпадает с безрезистив-

	$J_g$ , mA/cm <sup>2</sup> (AM0)		$J_g$ , mA/cm <sup>2</sup> (AM1.5)	
Образец	Общий (300—1100 nm)	KT (880–1100 nm)	Общий (300—1100 nm)	KT (880–1100 nm)
Refer	34.19	_	28.20	_
Base-QD	34.35	0.25	28.31	0.21
Center-QD	34.28	0.30	28.25	0.24
Emitter-QD	34.17	0.29	28.13	0.23

**Таблица 1.** Величины токов, фотогенерированных полученными  $\Phi\Pi$  с различным расположением КТ  $In_{0.8}Ga_{0.2}As$  в i-области, для двух солнечных спектров AM0 и AM1.5



**Рис. 1.** Спектры внутреннего квантового выхода фотоответа полученных образцов. На вставке — область за краем поглощения GaAs.

ной темновой вольт-амперной характеристикой [13], это позволяет при ее помощи определять величины ТТН.

Величина  $J_g$  рассчитывалась для условий наземного солнечного излучения (AM1.5D,  $1000\,\mathrm{W/m^2}$ ) на основе данных по спектральной зависимости внешнего квантового выхода фотоответа (EQY) ФП [14]. При измерениях EQY использовались оборудование и методика, представленные в работе [15]. Техника синхронного детектирования позволяла достаточно точно фиксировать слабый выходной сигнал в области поглощения КТ и в значительной степени подавлять шумы.

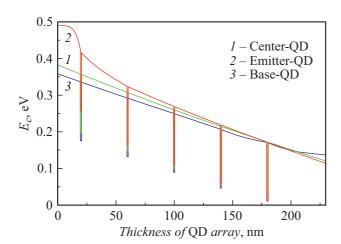
На рис. 1 представлены спектральные характеристики внутреннего квантового выхода фотоответа (IQY), полученные с учетом спектральной зависимости коэффициента отражения исследованных ФП. Все ФП демонстрируют общий высокий уровень IQY в области поглощения GaAs, несмотря на различное расположение КТ в i-области. В диапазоне длин волн за краем поглощения GaAs наблюдается расширение спектра фоточувствительности за счет поглощения подзонных фотонов массивом КТ (вставка на рис. 1). Этот диапазон можно условно разделить на две спектральные области: вклад смачивающего слоя (880—940 nm) и вклад сформированных трехмерных островков (более 940 nm). Идентифика-

ция пика смачивающего слоя базируется на модельном представлении о нем как о напряженной квантовой яме, к которой была применена теория электронных состояний [16] с учетом экспериментальных данных о ее толщине и составе [17]. Ввиду однозначной идентификации вклада смачивающего слоя можно сказать, что длинноволновые пики соответствуют поглощению излучения в КТ.

Полученные спектры IQY были использованы для расчета вклада в  $J_g$  матрицы прибора и вклада массива КТ (табл. 1). Сравнение значений  $J_g$  показывает, что расположение массива КТ у интерфейса i-область—эмиттер, а также в центре i-области позволяет получить более высокий вклад в  $J_g$  в области поглощения КТ (880—1100 nm). Ранее было показано, что основной вклад в фоточувствительность за краем поглощения GaAs вносит смачивающий слой [6]. Но для образца Еmitter-QD фотоответ в длинноволновой области, как можно видеть, несколько выше.

Для демонстрации расположения массива КТ относительно электрического поля p-n-перехода в различных образцах путем моделирования в программе AFORS-HET [18] были рассчитаны зонные диаграммы полученных структур ФП с КТ. В программу вводились параметры слоев структуры  $\Phi\Pi$  (толщина, концентрация примесей, энергия сродства к электрону, ширина запрещенной зоны, масса электрона, скорость электрона, плотности состояний в зонах и др.), а ряды КТ были введены как материал  $In_{0.8}Ga_{0.2}As$  с заданной толщиной. При этом предполагалось, что наличие КТ не изменяет принципиальный вид зонный диаграммы. На рис. 2 показаны зонные диаграммы ФП с КТ в области дна зоны проводимости. Рассчитанные диаграммы совмещены таким образом, чтобы энергия дна зоны проводимости  $(E_c)$  наиболее удаленного от эмиттера ряда КТ в образце Emitter-QD совпадала с  $E_c$  ближайшего к базе ряда КТ в образцах Center-QD и Base-QD. На рис. 2 эта энергия составляет 0.011 eV. Относительно этой энергии уровень вакуума для образцов Emitter-QD, Center-QD и Base-QD составляет 4.55, 5.05 и 5.48 eV соответственно.

Поскольку концентрация неосновных носителей заряда в эмиттере на два порядка выше, чем в базе, влияние электрического поля p-n-перехода в этой области выше,



**Рис. 2.** Совмещенные зонные диаграммы ФП с КТ в области дна зоны проводимости массива КТ.

чем на интерфейсе i-область—база. Поэтому в образцах Emitter-QD и Center-QD возрастает вероятность того, что все генерированные подзонными фотонами носители заряда будут выброшены в матрицу или туннелируют через области промежуточных слоев GaAs и затем разделятся полем и дадут вклад в фототок. Также видно (линия 2 на рис. 2), что верхний ряд массива КТ в образце Emitter-QD находится в наиболее сильном электрическом поле, поэтому выброс носителей заряда с глубоких уровней КТ и их разделение более вероятны, что объясняет увеличение длинноволновой чувствительности данного  $\Phi\Pi$ .

В случае образца Base-QD массив КТ частично выведен из области поля (линия 3 на рис. 2), и электроннодырочные пары, рожденные в КТ, имеют вероятность рекомбинировать до разделения. Это, по-видимому, и приводит к снижению вклада подзонных фотонов в общий фотогеренированный ток по сравнению с другими  $\Phi\Pi$ .

Величина напряжения, генерируемого  $\Phi\Pi$ , связана с фундаментальными характеристиками токопрохождения в p-n-переходе, а именно с ТТН, согласно стандартной двухэкспоненциальной модели [19]:

$$J_g = J_{0D} \exp\left(\frac{qV}{A_1kT}\right) + J_{0R} \exp\left(\frac{qV}{A_2kT}\right), \qquad (1)$$

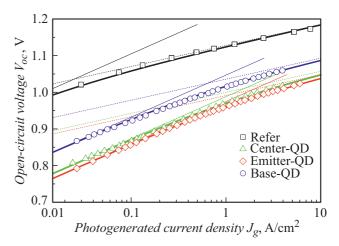
где  $J_{0D}$  и  $J_{0R}$  — диффузионный и рекомбинационный ТТН соответственно,  $A_1$  и  $A_2$  — факторы неидеальности p-n-перехода (1 и 2 соответственно).

Очевидно, что величина рекомбинационного ТТН  $(J_{0R})$ , определяющегося рекомбинацией через глубокие уровни, скорость которой имеет максимум в области пространственного заряда, будет напрямую зависеть от положения КТ в поле p-n-перехода. Менее очевидно влияние положения КТ на диффузионный ТТН  $(J_{0D})$ , который определяется рекомбинацией зона—зона. Однако, как показано на рис. 2, массив КТ — это протяженная область, которая не может находиться строго в центре

максимума рекомбинации или на интерфейсе областей. Поэтому он по-разному оказывает влияние на "эффективную" ширину запрещенной зоны матрицы и также может влиять на величину  $J_{0D}$ .

Для экспериментального исследования влияния положения массива КТ на ТТН и, как следствие, на величину напряжения ФП были измерены зависимости  $V_{oc}$  от  $J_g$  (рис. 3). Проведена аппроксимация полученных кривых с помощью двухэкспоненциальной модели (формула (1)), применимость которой для ФП с квантово-размерными объектами обсуждена в работе [20]. Результаты сведены в табл. 2.

Обе величины  $J_{0D}$  и  $J_{0R}$ , полученные путем аппроксимации экспериментальных зависимостей  $V_{oc}-J_g$ , демонстрируют увеличение на два и один порядок соответственно при введении массива КТ в центр i-области GaAs-фотопреобразователя. Из увеличения  $J_{0D}$  можно заключить, что в этом случае в GaAs-фотопреобразователе уменьшается "эффективная" ширина запрещенной зоны p-n-перехода. Поэтому уменьшение  $V_{oc}$  для ФП с КТ наблюдается во всем диапазоне  $J_g$ , а не только в области доминирования рекомбинационной компоненты. Также отметим, что величина  $J_{0D}$  изменяется более чем на полпорядка при движении КТ в i-области от эмиттера к базе.



**Рис. 3.** Зависимости напряжения холостого хода от плотности фотогенерированного тока исследованных  $\Phi\Pi$  (символы) и их аппроксимация двухэкспоненциальной моделью (линии). Тонкие сплошные линии — A=1, тонкие пунктирные линии — A=2, жирные линии — их сумма.

**Таблица 2.** Величины темновых токов насыщения, рассчитанных путем аппроксимации вольт-амперных характеристик двухэкспоненциальной моделью

Образец	$J_{0D}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$J_{0R}$ , mA/cm <sup>2</sup>
Refer Base-QD Center-QD Emitter-QD	$4.0 \cdot 10^{-20}$ $1.0 \cdot 10^{-18}$ $4.2 \cdot 10^{-18}$ $6.0 \cdot 10^{-18}$	$1.0 \cdot 10^{-10} \\ 8.0 \cdot 10^{-10} \\ 2.6 \cdot 10^{-9} \\ 3.4 \cdot 10^{-9}$

Поскольку скорость рекомбинации имеет максимум в области пространственного заряда, величина  $J_{0R}$  будет определяться рекомбинацией через КТ при расположении массива ближе к эмиттеру и центру i-области. В случае образца Base-QD КТ оказываются в более слабом электрическом поле, и  $J_{0R}$  для такого ФП меньше практически на порядок (табл. 2).

Таким образом, показана связь между положением массива КТ в і-области ФП и величиной ТТН p-n-перехода, в поле которого расположены КТ, а также величиной фотогенерированного тока. Чем больше вхождение массива в поле p-n-перехода, тем интенсивнее идет выброс носителей заряда в матрицу из состояния локализации (из КТ или смачивающего слоя) и, следовательно, возрастает  $J_g$ , генерированный подзонными фотонами в массиве КТ. С другой стороны, смещение массива из области электрического поля GaAs p-n-перехода, в частности к границе слаболегированной базы (Base-QD) приводит к уменьшению  $J_{g}$ , но при этом эффект падения напряжения минимален. На практике это означает, что можно найти такое положение КТ в i-области, при котором эффект падения  $V_{oc}$  будет минимальным при сохранении высокого квантового выхода для всей структуры.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- P.K. Nayak, S. Mahesh, H.J. Snaith, D. Cahen, Nature Rev. Mater., 4, 269 (2019). DOI: 10.1038/s41578-019-0097-0
- [2] J.C. Algora, I. Rey-Stolle, *Handbook of concentrator photovoltaic technology* (John Wiley & Sons, U.K., 2016).
- [3] M. Bonnet-Eymard, M. Boccard, G. Bugnon, F. Sculati-Meillaud, M. Despeisse, C. Ballif, Solar Energy Mater. Solar Cells, 117, 120 (2013). DOI: 10.1016/j.solmat.2013.05.046
- [4] S.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhnyy, M.V. Maximov, A.M. Nadtochiy, S. Rouvimov, A.E. Zhukov, Electron. Lett., 51 (20), 1602 (2015). DOI: 10.1049/el.2015.2481
- [5] N. Lopez, A. Marti, A. Luque, C. Stanley, C. Farmer, P. Diaz, J. Solar Energy Eng., 129, 319 (2007). DOI: 10.1115/1.2735344
- [6] N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, R.A. Salii, A.M. Nadtochiy, A.S. Payusov, P.N. Brunkov, V.N. Nevedomsky, M.Z. Shvarts, A. Martí, V.M. Andreev, A. Luque, Prog. Photovolt., 24 (9), 1261 (2016). DOI: 10.1002/pip.2789
- [7] T. Tayagaki, Y. Hoshi, N. Usami, Sci. Rep., 3, 2703 (2013).DOI: 10.1038/srep02703
- [8] С.А. Блохин, А.В. Сахаров, А.М. Надточий, А.С. Паюсов, М.В. Максимов, Н.Н. Леденцов, А.Р. Ковш, С.С. Михрин, В.М. Лантратов, С.А. Минтаиров, Н.А. Калюжный, М.З. Шварц, ФТП, 43 (4), 537 (2009). [S.A. Blokhin, A.V. Sakharov, A.M. Nadtochy, A.S. Pauysov, M.V. Maximov, N.N. Ledentsov, A.R. Kovsh, S.S. Mikhrin, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, N.A. Kaluzhniy, M.Z. Shvarts, Semiconductors, 43 (4), 514 (2009). DOI: 10.1134/S1063782609040204].

- [9] C.G. Bailey, D.V. Forbes, S.J. Polly, Z.S. Bittner, Y. Dai,
   C. Mackos, R.P. Raffaelle, S.M. Hubbard, IEEE J. Photovolt.,
   2 (3), 269 (2012). DOI: 10.1109/JPHOTOV.2012.2189047
- [10] С.А. Блохин, А.М. Надточий, С.А. Минтаиров, Н.А. Калюжный, В.М. Емельянов, В.Н. Неведомский, М.З. Шварц, М.В. Максимов, В.М. Лантратов, Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, Письма в ЖТФ, 38 (22), 43 (2012). [S.A. Blokhin, A.M. Nadtochiy, S.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhny, V.M. Emel'yanov, V.N. Nevedomsky, M.Z. Shvarts, M.V. Maximov, V.M. Lantratov, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, Tech. Phys. Lett., 38 (11), 1024 (2012). DOI: 10.1134/S1063785012110193].
- [11] S. Chan, D. Kim, A.M. Sanchez, Y. Zhang, M. Tang, J. Wu, H. Liu, IET Optoelectron., 13 (5), 215 (2019). DOI: 10.1049/iet-opt.2018.5069
- [12] Р.А. Салий, С.А. Минтаиров, А.М. Надточий, В.Н. Неведомский, М.З. Шварц, Н.А. Калюжный, ФТП, **54** (10), 1079 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.10.49946.9418 [R.A. Salii, S.A. Mintairov, A.M. Nadtochiy, V.N. Nevedomskii, M.Z. Shvarts, N.A. Kalyuzhnyy, Semiconductors, **54** (10), 1267 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620100255].
- [13] M. Wolf, H. Rauschenbach, Adv. Energy Convers., 3 (2), 455 (1963). DOI: 10.1016/0365-1789(63)90063-8
- [14] K. Emery, Handbook of photovoltaic science and engineering, 2nd ed. (John Wiley & Sons, 2011). p. 797. DOI: 10.1002/9780470974704
- [15] S.A. Levina, V.M. Emelyanov, E.D. Filimonov, M.A. Mintairov, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev, Solar Energy Mater. Solar Cells, 213, 110560 (2020). DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110560
- [16] M.P.C.M Krijn, Semicond. Sci. Technol., 6, 27 (1991). DOI: 10.1088/0268-1242/6/1/005
- [17] R.A. Salii, V.V. Evstropov, S.A. Mintairov, M.A. Mintairov, M.Z. Shvarts, N.A. Kalyuzhnyy, J. Phys.: Conf. Ser., 1410, 012099 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012099
- [18] R. Stangl, M. Kriegel, M. Schmidt, in 2006 IEEE 4th World Conf. on photovoltaic energy conversion (IEEE, 2006), p. 1350. DOI: 10.1109/WCPEC.2006.279681
- [19] W. Shockley, Bell. Syst. Tech. J., **28** (8), 435 (1949). DOI: 10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x
- [20] M.A. Mintairov, V.V. Evstropov, M.Z. Shvarts, S.A. Mintairov, R.A. Salii, N.A. Kalyuzhnyy, AIP Conf. Proc., 1748, 050003 (2016). DOI: 10.1063/1.4954366