

06

Влияние буферного слоя на характеристики слоев GaPN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках кремния

© Е.В. Никитина^{1,2}, Е.В. Пирогов¹, А.К. Кавеев², В.В. Федоров¹

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mail.nikitina@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 11 января 2025 г.

Принято к публикации 27 января 2025 г.

Проведены сравнительные исследования влияния буферного слоя на характеристики слоев GaPN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках кремния. Исследованы структуры с GaP-буфером, выращенным с использованием метода „эпитаксии с повышенным темпом миграции“ (МЕЕ-GaP-буфер), и низкотемпературным GaP-буфером с плавно увеличивающейся температурой роста. Показано, что интенсивность фотолюминесценции для структур с МЕЕ-GaP и оптимизированным GaP-буфером практически одинакова, однако релаксация напряжений происходит по-разному.

Ключевые слова: разбавленные нитриды, гетероструктуры, молекулярно-пучковая эпитаксия, кремниевая подложка.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60323.20209

КПД солнечных элементов на основе кремния практически достиг своего теоретически возможного предела [1], поэтому для дальнейшего развития солнечной энергетики необходим постоянный поиск новых подходов, а также использование новых материалов. Одним из наиболее успешных путей повышения КПД солнечных элементов (СЭ) является использование многопереходных (каскадных) гетероструктур. На основе соединений $A^{III}B^V$ созданы трех-, четырех- и уже пятипереходные СЭ с КПД, достигающим до 46 % [2]. Кремний в качестве подложки, а также в качестве нижнего каскада интересен не только как дешевый и удобный в обработке материал, но и как хороший теплоотвод для стабильной работы СЭ.

Одним из возможных путей получения монокристаллических многопереходных СЭ на кремнии является использование твердых растворов GaPNAs, которые могут быть решеточно-согласованными с подложкой кремния в широком диапазоне значений ширины запрещенной зоны (от 1.5 до 2.0 eV) [3,4] благодаря тому, что азот уменьшает, а мышьяк увеличивает постоянную решетки. Теоретически было показано [5], что КПД согласованных по параметру решетки с кремнием трехпереходных СЭ (GaPNAs(2 eV)/GaPNAs(1.5 eV)/Si) может потенциально достигать 44.5 % при AM1.5D 50 W/cm². Однако приближение к теоретически предсказанным значениям КПД возможно только при времени жизни неосновных носителей заряда в слоях GaPNAs более 1 ns [5], что пока не достигнуто. Поэтому является актуальным исследование технологии изготовления материалов GaPN(As) на подложках кремния.

Одним из подходов для создания бездислокационных слоев GaPN на подложках кремния является использование методики „эпитаксии с повышенным темпом миграции“ (migration enhanced epitaxy, MEE), которая представляет собой послойное (атомарное) выращивание буферного слоя GaP при пониженных температурах [6]. Другим возможным методом является использование низкотемпературного роста буферного слоя [7] и использование алюминийсодержащих буферных слоев [8]. В настоящей работе исследовано влияние буферных слоев на характеристики твердого раствора GaPN.

Структуры были синтезированы на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Veeco Gen III с высокочастотным источником индуктивно связанной азотной плазмы на подложках Si (100) с разориентацией на 4° в направлении [110].

Методом рентгеновской дифракции исследовались структурные свойства образцов. Дифракционные кривые качания были получены при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 с острофокусной рентгеновской трубкой БСВ 29. Материалом анода являлась медь с типом излучения $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Спектры фотолюминесценции зарегистрированы при помощи установки компании Accent Optical Technologies. Для накачки использовался твердотельный УФ-лазер ($\lambda = 266 \text{ nm}$).

Образцы представляли собой слой GaPN толщиной 200 nm, выращенный на буферных слоях различных конфигураций. Для предотвращения появления антифазных областей на гетерогранице кремний–фосфид галлия использовались разориентированные в направлении [110] кремниевые подложки, а также после отжига в ростовой

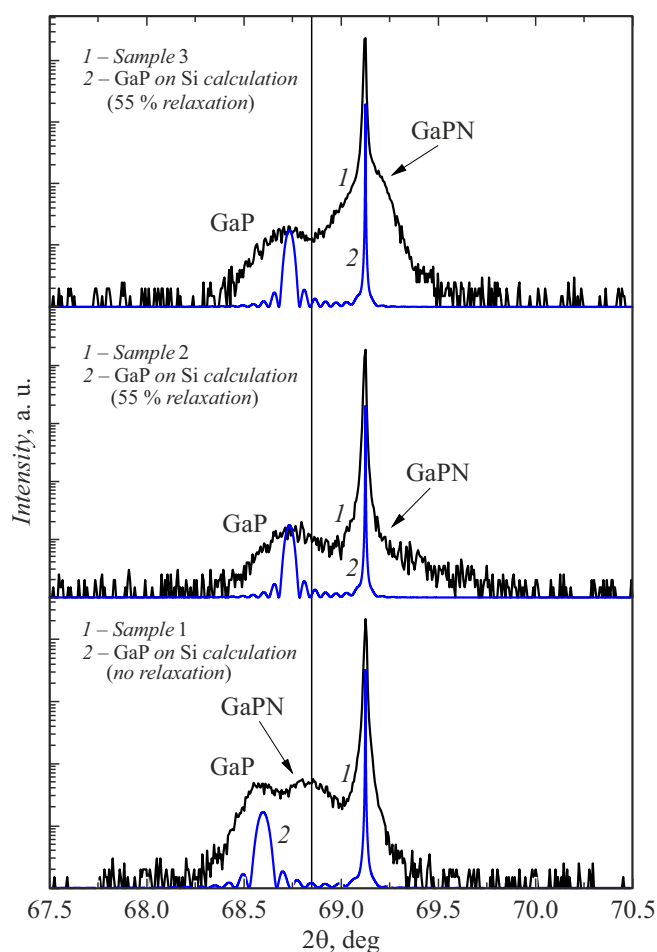


Рис. 1. Рентгенодифракционные кривые качания около симметричного рефлекса Si образцов с эпитаксиальным слоем GaPN на поверхности Si с различными буферными слоями. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

камере на поверхности кремния создавался монослой фосфора. Образец № 1 имел буферный слой GaP, выращенный с использованием MEE-метода на основе 45 периодов послойного роста галлия и фосфора [9] при температуре 450 °C, с последующим слоем GaP (50 nm). Суммарная толщина MEE-GaP-буфера составила 100 nm. Буферный слой образца № 2 имел тонкий подслой (1 nm) AlP, выращенный при температуре 450 °C, затем следовали слой GaP толщиной 36 nm с постепенным поднятием ростовой температуры до 600 °C, слой GaP толщиной 10 nm, выращенный при температуре 600 °C, и слой GaP толщиной 8 nm с плавным понижением температуры до 540 °C. Буферный слой образца № 3 имел конфигурацию, сходную с конфигурацией буферного слоя образца № 2, за исключением верхнего слоя GaP, выращенного при температуре 600 °C. Слой AlP во втором и третьем образце служит для уменьшения взаимной диффузии атомов кремния и галлия из буферного слоя.

На рис. 1 представлены рентгенодифракционные кривые качания около симметричного рефлекса Si эпитаксиальных слоев GaPN на поверхности Si (100) с различными буферными слоями. Черной вертикальной линией обозначено теоретическое положение дифракционного максимума механически ненапряженного (релаксированного) слоя GaP. Также приведены расчетные дифракционные кривые от слоев GaP различной степени релаксации на подложке кремния (изображены синим цветом на рис. 1). Смоделированные дифракционные кривые для слоев GaP были получены с помощью программного обеспечения PANalytical X'Pert Epitaxy. Процент релаксации используется в файлах образцов для моделирования изменения искажения элементарной ячейки, которое происходит в несовершенных интерфейсах, возникающих при наличии дислокаций несоответствия. Этот параметр используется для расчета правильных положений пиков в моделируемых кривых качания. Релаксация — это отношение разностей в фактических размерах элементарной ячейки параллельно интерфейсу, деленное на разность неискаженных значений. Когда слой упруго искажен таким образом, что элементарные ячейки имеют одинаковую ширину параллельно плоскости интерфейса, релаксация составляет 0 %, а интерфейс не содержит дислокаций несоответствия. В этом случае слой называется полностью деформированным (упруго-напряженным, псевдоморфным). Когда слой не деформирован (как объем), релаксация составляет 100 %. Такой слой называется полностью релаксированным.

На нижнем фрагменте рис. 1 приведена расчетная кривая для полностью напряженного слоя GaP на подложке кремния. Как видно, положение максимума дифракционного пика образца № 1 совпадает с моделью. Следовательно, можно сделать вывод, что образец № 1 демонстрирует полностью напряженный (псевдоморфный) характер слоев GaP и GaPN, причем, как показано далее, мольная доля азота в GaPN приближается к значению для слоя в образце № 3, несмотря на большую разницу по положению дифракционного максимума. Интенсивность и положение дифракционных максимумов слоев GaP в образцах № 2 и 3 имеют схожие значения, однако положения максимумов сдвинуты в сторону больших углов к подложке кремния. Расчетные кривые указывают на приблизительную степень релаксации в слоях GaP порядка 55 %, что следует из сравнения экспериментальных данных с данными моделирования. Возникновение дислокаций на начальных стадиях эпитаксии, вероятно, приводит к частичной релаксации упругих напряжений эпитаксиального слоя в данных образцах, и постоянная решетка эпитаксиального слоя GaP приближается к постоянной решетке механически ненапряженного слоя GaP. Слои GaPN для образцов № 2 и 3 также демонстрируют релаксацию напряжения, однако ввиду различий в условиях роста буферного слоя в образце № 2 слой GaPN не имеет ярко выраженного максимума в отличие от образца № 3, в котором он практически совпадает по положению с максимумом от подложки кремния.

Это может свидетельствовать о высокой неоднородности распределения азота в слое GaPN в структуре № 2, а также о большом числе дислокаций несоответствия.

Микрофотографии поперечного скола и поверхности исследуемых образцов с буферным слоем GaP на подложке кремния приведены на рис. 2. Изображения получены с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа Supra 25 Zeiss. Образец с MEE-GaP-буфером (образец № 1) имеет развитую морфологию поверхности, однако выраженных дислокаций в слое немного. Это подтверждает XRD-данные о псевдоморфном характере роста как буферного слоя, так и исследуемого слоя GaPN. Образцы с низкотемпературным буферным слоем GaN (образцы № 2 и 3) имеют гладкую поверхность верхнего слоя GaPN и большое число прорастающих дислокаций, образованных в

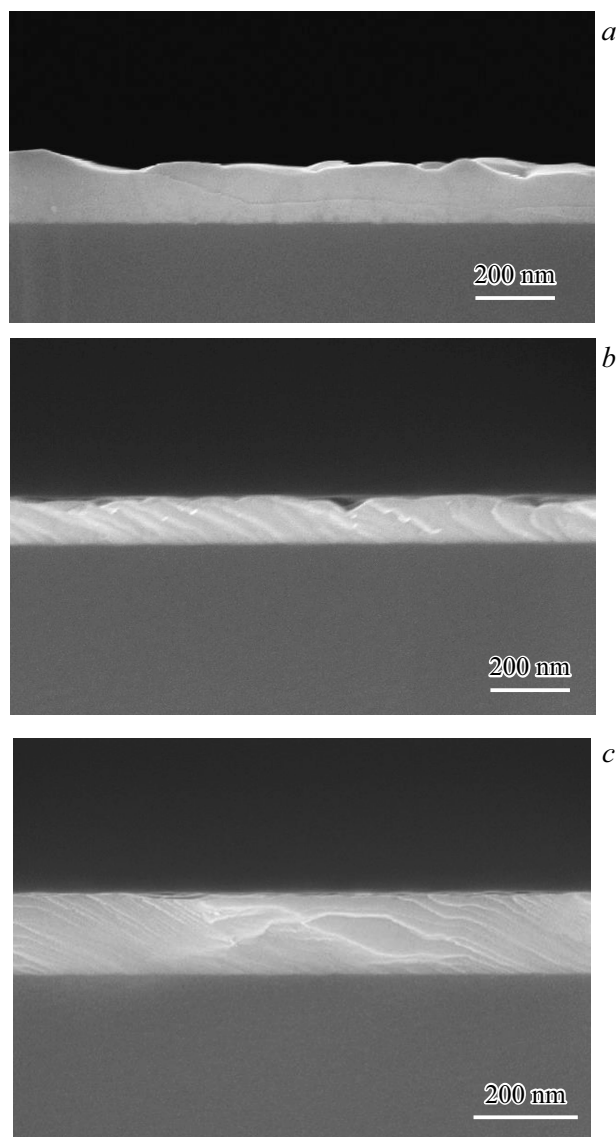


Рис. 2. Микрофотографии поперечного скола и поверхности образцов № 1 (a), 2 (b) и 3 (c).

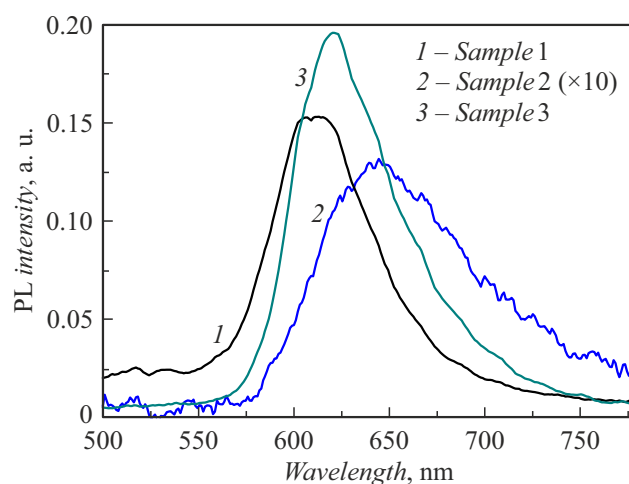


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов с эпитаксиальным слоем GaPN на поверхности Si с различными буферными слоями.

результате частичной релаксации упругих напряжений эпитаксиального слоя.

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции образцов, зарегистрированные при комнатной температуре. Несмотря на большое число дислокаций, образец № 3 демонстрирует высокую интенсивность фотолюминесценции. Образец с MEE-буфером (образец № 1) также демонстрирует высокую интенсивность фотолюминесценции, сравнимую с таковой для образца № 3. Близкие значения положения максимума длины волны фотолюминесценции указывают на то, что молярная доля азота в образцах № 1 и 3 также практически одинакова.

Полуширина линии фотолюминесценции для образцов № 1 и 3 оказалась одинаковой и достаточно большой (около 65 nm), что свидетельствует о неоднородном составе тройного раствора GaPN. Рост дополнительного высокотемпературного GaP-слоя в буферном слое образца № 2 приводит к сдвигу длины волны фотолюминесценции в длинноволновую сторону, увеличению полуширины линии фотолюминесценции и падению интенсивности. Это свидетельствует о возникновении высокой неоднородности в GaPN-слое, а также о высокой безызлучательной рекомбинации носителей вследствие большого числа прорастающих дислокаций, что также подтверждается рентгеновскими исследованиями.

Образцы с оптимизированным низкотемпературным буферным слоем GaP и с буферным слоем MEE-GaP демонстрирует высокую, практически равную интенсивность фотолюминесценции. Релаксация напряжений в GaPN-слое оказывается различной в зависимости от используемого буфера. Образец с MEE-GaP-буфером имеет псевдоморфный нерелаксированный буфер и GaPN-слой, малое число прорастающих дислокаций и рельефную поверхность. В образцах с низкотемпературным градиентным GaP-буфером происходит частичная

релаксация упругих напряжений в слое GaPN в виде прорастающих дислокаций.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00032 (<https://rscf.ru/project/23-79-00032/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Yoshikawa, W. Yoshida, T. Irie, H. Kawasaki, K. Konishi, H. Ishibashi, T. Asatani, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **173**, 37 (2017). DOI: /10.1016/j.solmat.2017.06.024
- [2] M.A. Green, E.D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **32**, 3 (2024). DOI: 10.1002/pip.3750
- [3] J.F. Geisz, D.J. Friedman, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 769 (2002). DOI: S0268-1242(02)37904-5
- [4] R. Kudrawiec, *J. Appl. Phys.*, **101** (11), 116101 (2007) DOI: 10.1063/1.2736618
- [5] Д.А. Кудряшов, А.С. Гудовских, Е.В. Никитина, А.Ю. Егоров, *ФТП*, **48** (3), 396 (2014). [D.A. Kudryashov, A.S. Gudovskikh, E.V. Nikitina, A.Yu. Egorov, *Semiconductors*, **48**, 381 (2014). DOI: 10.1134/S1063782614030154].
- [6] Y. Takagi, H. Yonezu, K. Samonji, N. Ohshima, *J. Cryst. Growth*, **187** (1), 42 (1998) DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00862-2
- [7] В.В. Федоров, С.В. Федина, А.К. Кавеев, Д.А. Кириленко, Н.Н. Фалеев, И.С. Мухин, *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки*, **17** (2), 120 (2024). DOI: 10.18721/JPM.17209
- [8] G.A. Sapunov, O.Yu. Koval, V.V. Fedorov, A.D. Bolshakov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1697**, 012127 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012127
- [9] М.С. Соболев, А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, А.С. Гудовских, А.Ю. Егоров, *ФТП*, **49** (4), 569 (2015). [M.S. Sobolev, A.A. Lazarenko, E.V. Nikitina, E.V. Pirogov, A.S. Gudovskikh, A.Yu. Egorov, *Semiconductors*, **49**, 559 (2015). DOI: 10.1134/S1063782615040235].