

07

Исследование фотоэлектрических свойств гетероструктур GaPN(As) на подложках кремния

© Е.В. Никитина^{1,2}, А.К. Кавеев¹, В.В. Федоров², О.А. Синицкая², С.Н. Хруль², Г.Е. Яковлев³,
А.С. Гудковских²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mail.nikitina@mail.ru

Поступило в Редакцию 1 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 11 декабря 2025 г.

Принято к публикации 11 декабря 2025 г.

Представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств $p-i-n$ -гетероструктур на основе твердых растворов GaPN и GaPNAs, выращенных на подложках кремния. Исследования вольт-амперных характеристик и спектров внешней квантовой эффективности продемонстрировали, что структуры на основе четверных твердых растворов GaPNAs обладают большим потенциалом по сравнению с тройными твердыми растворами GaPN, не содержащими мышьяка. Для структур на основе GaPNAs, несмотря на меньшую ширину запрещенной зоны, достигнуто более высокое значение напряжения холостого хода (0.78 V), чем для $p-i-n$ GaPN-гетероструктур, что свидетельствует о меньшей концентрации дефектов в слоях GaPNAs.

Ключевые слова: разбавленные нитриды, GaPN(As) на кремниевой подложке, $p-i-n$ -гетероструктуры.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.08.62677.20585

Технология создания кремниевых солнечных элементов хорошо отработана, однако КПД ограничен в настоящее время величиной 26% и вплотную приблизился к своему теоретическому пределу [1]. Необходимость в создании дешевых, компактных и высокоэффективных источников возобновляемой энергии подталкивает исследователей к изучению возможности создания монокристаллических многопереходных солнечных элементов на подложках кремния. Созданию такого прибора препятствует отсутствие отработанной технологии изготовления полупроводниковых материалов, решеточно-согласованных с кремниевой подложкой. Одними из возможных материалов, пригодных для использования в верхних каскадах солнечных элементов с нижним каскадом на основе кремния, являются GaPN и/или GaPNAs с содержанием азота в количестве нескольких процентов. Данные материалы позволяют получить решеточное согласование с кремнием, при этом ширина запрещенной зоны будет иметь значение, лежащее в диапазоне 1.5–2.0 eV. Теоретически была показана [2,3] перспективность материалов GaPN(As) в качестве верхних переходов монокристаллически интегрированных на кремниевых подложках солнечных элементов, однако, несмотря на теоретическую возможность использования данного материала для фотовольтаики, выращивание „разбавленных нитридов“ представляет собой сложную задачу, а большое число дефектов в получаемых гетероструктурах не позволяет добиться теоретически предсказанных результатов [4,5].

Исследуемые в настоящей работе фотопреобразовательные структуры GaPN и GaPNAs были выращены

методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Veeco Gen III с плазменным источником азота на подложках n -Si (001) с разориентацией 4° в направлении [011], удельное сопротивление подложки составляло $0.01-0.02 \Omega \cdot \text{cm}$.

Рассматриваемые в настоящей работе структуры № 1 и 2 представляют собой $p-i-n$ -гетероструктуры с нелегированным слоем GaPN толщиной 300 и 600 nm соответственно, заключенным между легированными слоями GaP p - и n -типа легирования толщиной 100 nm каждый. Слой n -GaP также частично являлся буферным слоем между гетероструктурой и кремниевой подложкой и был выращен при начальной температуре 450°C с постепенным поднятием температуры до 600°C . Уровни легирования p - и n -GaP составляли $(0.8-1.0) \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ и $(4-5) \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ соответственно.

Структура № 3 также представляла собой $p-i-n$ -гетероструктуру с нелегированным слоем GaPNAs толщиной 200 nm, заключенным между слоями GaPNAs p - и n -типа легирования толщиной 500 nm каждый. Между кремниевой подложкой и слоями GaPNAs находился буферный слой n -GaP толщиной 50 nm, выращенный с градиентным поднятием температуры от 450 до 600°C . Поверх слоя GaPNAs был выращен слой p -GaP толщиной 40 nm. Уровни легирования p - и n -слоев закладывались такими же, как и для $p-i-n$ GaPN-образцов.

Тыльный контакт к кремниевой подложке формировался с помощью индия, контакт на p -GaP формировался методом вакуумного напыления через маску слоев Ni/Au с толщинами 10 и 100 nm соответственно с последующим отжигом при температуре 400°C в течение 1 min.

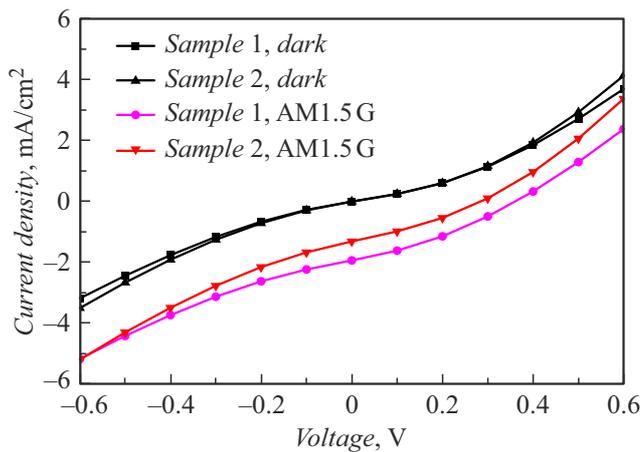


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики $p-i-n$ -гетероструктур со слоем i -GaPN толщиной 300 nm (образец № 1) и 600 nm (образец № 2) без освещения (*dark*) и при освещении (AM1.5G).

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых $p-i-n$ GaPN-структур (образцы № 1 и 2) без освещения и при освещении имитатором солнечного излучения со спектром AM1.5G (100 mW/cm^2). Основные фотоэлектрические характеристики выращенных гетероструктур приведены в таблице.

При сравнении ВАХ образцов с различными толщинами слоя i -GaPN видно, что образец с большей толщиной при освещении показывает меньшие значения как тока короткого замыкания, так и напряжения холостого хода. Такое поведение вольт-амперной характеристики может быть связано с ростом количества дефектов в слое i -GaPN с увеличением толщины псевдоморфного слоя. Также такой вид зависимости может быть объяснен тем, что с ростом толщины слоя i -GaPN уменьшается напряженность электрического поля, способствующего разделению носителей заряда и препятствующего их рекомбинации. Как следствие, рост рекомбинационных потерь приводит к снижению тока короткого замыкания и напряжения холостого хода.

О росте рекомбинационных потерь с увеличением толщины слоя i -GaPN с 300 до 600 nm также свидетельствует форма спектров внешней квантовой эффективности (EQE), представленных на рис. 2. С одной стороны, с ростом толщины наблюдается ожидаемое

увеличение EQE в длинноволновой области, обусловленное увеличением количества поглощенных фотонов в этой области спектра. С другой стороны, при этом наблюдается существенный спад EQE в коротковолновой области и области максимальной чувствительности, что характерно для рекомбинационных потерь в i -области $p-i-n$ -структур.

О высокой концентрации дефектов в данных структурах свидетельствуют и большие значения тока утечки при отрицательных напряжениях. Как видно из темновых ВАХ (рис. 1), с ростом обратного напряжения наблюдается резкое увеличение темнового тока, обусловленного, по-видимому, рекомбинационными потерями. Для обратного напряжения форма ВАХ в темноте и при освещении практически совпадает для обеих структур и отличается лишь на значение фототока, которое практически не зависит от обратного напряжения. Однако с ростом прямого напряжения смещения наблюдается уменьшение фототока, причем это уменьшение наиболее ярко выражено для структуры с более толстым слоем i -GaPN. Данное различие также свидетельствует о высокой концентрации дефектов в i -области. Рост прямого напряжения уменьшает электрическое поле в слое i -GaPN и, как следствие, приводит к возрастанию рекомбинационных потерь. В работе [6] было продемонстрировано существенное снижение фототока с ростом прямого напряжения при возрастании концентрации дефектов в i -области $p-i-n$ -структур.

Вольт-амперные характеристики $p-i-n$ GaPNAs-структуры (образец № 3) при освещении AM1.5G и без освещения представлены на рис. 3. Форма ВАХ указывает на существенно меньший ток утечек в этой структуре, чем в $p-i-n$ -гетероструктурах со слоем i -GaPN. Помимо этого для $p-i-n$ -гетероструктуры GaPNAs наблюдается существенно большее значения напряжения холостого хода (0.78 V), чем для $p-i-n$ -гетероструктур GaPN, несмотря на меньшую ширину запрещенной зоны GaPNAs. Об уменьшении ширины запрещенной зоны GaPNAs свидетельствует сдвиг края поглощения в длинноволновую область, наблюдаемый на спектрах EQE (рис. 2). Совокупность этих фактов свидетельствует о существенно меньших рекомбинационных потерях для GaPNAs-гетероструктуры и меньшей концентрации дефектов, чем в случае структур на основе GaPN.

Основные фотоэлектрические характеристики $p-i-n$ GaPN- и GaPNAs-гетероструктур, выращенных на подложках кремния, при солнечном излучении AM1.5G (100 mW/cm^2)

Номер образца	Краткое описание гетероструктуры	Напряжение холостого хода, V	Плотность тока короткого замыкания, mA/cm^2	Коэффициент заполнения (FF), %
1	$p-i-n$ GaPN, 300 nm i -GaPN	0.28	1.3	31.4
2	$p-i-n$ GaPN, 600 nm i -GaPN	0.36	2.0	32.5
3	$p-i-n$ GaPNAs	0.78	1.3	36.3

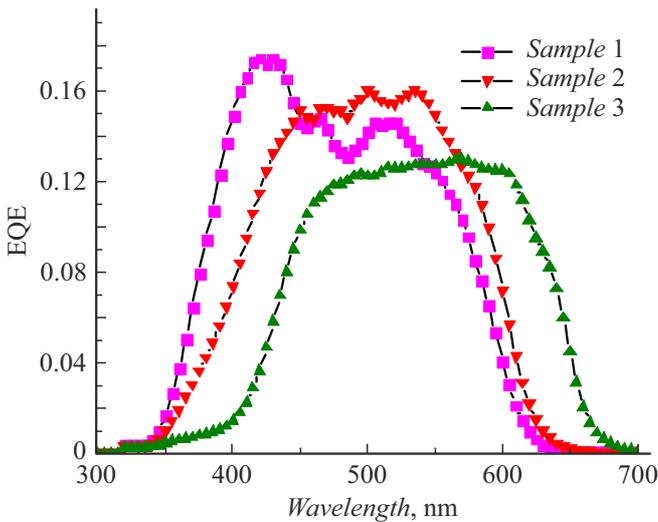


Рис. 2. Спектры внешней квантовой эффективности (EQE) $p-i-n$ -гетероструктур.

Пологий ход прямой ветви темновой ВАХ (рис. 3) обусловлен влиянием последовательного сопротивления. Прямая ветвь освещенной ВАХ имеет более крутой наклон и пересекается с темновой ВАХ. Такое поведение ВАХ свидетельствует об уменьшении последовательного сопротивления за счет генерации неравновесных носителей при освещении, которая может увеличить проводимость недостаточно легированного слоя либо привести к уменьшению изгиба зон на гетероинтерфейсе.

Предположение о недостаточности уровня легирования для $p-i-n$ GaPNAs-гетероструктуры (образец № 3), сделанное на основании поведения ВАХ, также подтверждается с помощью численного моделирования, проведенного с использованием программы AFORS-HEТ v2.4.1. В случае сильного легирования

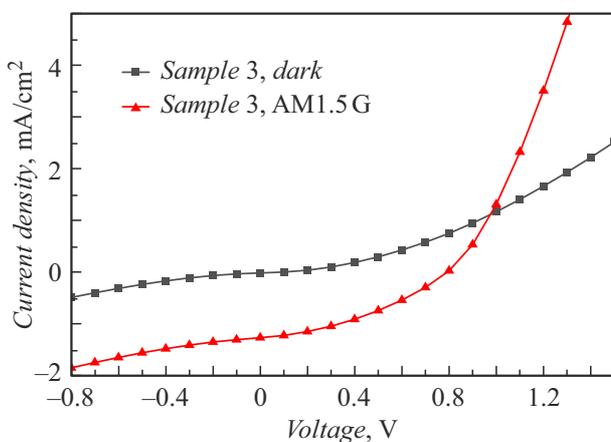


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики $p-i-n$ -гетероструктуры со слоем i -GaPNAs (образец № 3) без освещения (*dark*) и при освещении (AM1.5G).

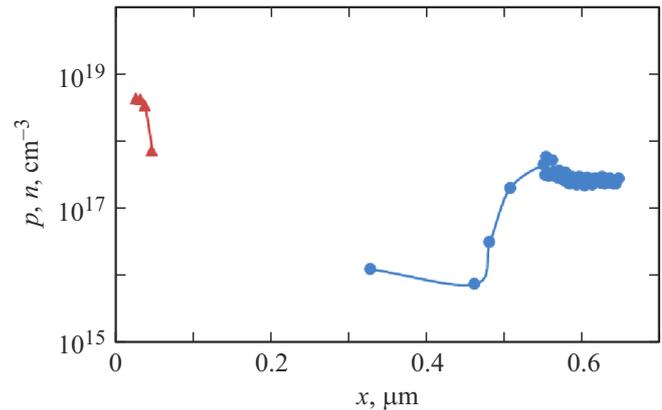


Рис. 4. Профиль легирующей примеси в $p-i-n$ GaPNAs-гетероструктуре (образец № 3).

(> 10^{17} cm^{-3}) слоя p -GaPNAs большая часть носителей заряда, генерируемых в этом слое толщиной 500 nm, рекомбинирует, поскольку электрическое поле в нем практически отсутствует. Это приводит к достаточно узкому спектру EQE с максимумом в районе 600 nm. Если уровень легирования $\leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, изгиб зон распространяется на большую часть толщины этого слоя, что приводит к снижению рекомбинационных потерь и, как следствие, к более широкому спектру EQE, наблюдаемому экспериментально. Дополнительно для исследования профиля легирующей примеси были проведены исследования методом электрохимического вольт-фарадного профилирования (ECV). На рис. 4 показан профиль легирования для $p-i-n$ GaPNAs-гетероструктуры (образец № 3). Видно, что с лицевой стороны гетероструктуры существенным легированием (> 10^{18} cm^{-3}) обладает только слой p -GaP (40 nm). Для слоя p -GaPNAs определение уровня легирования невозможно, можно лишь дать оценку, что он не превышает 10^{17} cm^{-3} . Таким образом, можно однозначно утверждать, что легирование слоя p -GaPNAs оказалось недостаточным для формирования обкладки $p-i-n$ -структуры.

В результате исследований, проведенных в настоящей работе, было установлено, что добавление мышьяка в твердый раствор GaPN, т.е. использование твердого раствора GaPNAs, может приводить к улучшению характеристик $p-i-n$ -гетероструктур. Однако необходимо провести дальнейшие исследования конструкции для увеличения внешнего квантового выхода гетероструктуры фотопреобразователя на основе разбавленных нитридов, изготовленной методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке кремния.

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] A. Richter, R. Müller, J. Benick, F. Feldmann, B. Steinhauser, Ch. Reichel, A. Fell, M. Bivour, M. Hermle, S.W. Glunz, *Nat. Energy*, **6**, 429 (2021). DOI: 10.1038/s41560-021-00805-w
- [2] J.F. Geisz, D.J. Friedman, *Semicond. Sci. Technol.*, **17** (8), 769 (2002). DOI: 10.1088/0268-1242/17/8/305
- [3] 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** (3), 381 (2014). DOI: 10.1134/S1063782614030154].
- [4] A. Baranov, A. Gudovskikh, A.Yu. Egorov, D. Kudryashov, S. Le Gall, J.-P. Kleider, *J. Appl. Phys.*, **128**, 023105 (2020). DOI: 10.1063/1.5134681
- [5] L.N. Dvoretckaja, A.D. Bolshakov, A.M. Mozharov, M.S. Sobolev, D.A. Kirilenko, A.I. Baranov, V.Yu Mikhailovskii, V.V. Neplokh, I.A. Morozov, V.V. Fedorov, I.S. Mukhin, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **206**, 110282 (2020). DOI: 10.1016/j.solmat.2019.110282
- [6] A.S. Gudovskikh, A.S. Abramov, A.V. Bobyl, K.S. Zelentsov, D.A. Kudryashov, I.A. Morozov, E.I. Terukov, D.L. Orehov, V.N. Verbitskiy, in *Proc. of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition* (Paris, France, 2013), p. 2495.