

На правах рукописи

КАЛЮЖНЫЙ НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

МНОГОПЕРЕХОДНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ
СУБЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ

(01.04.10 – физика полупроводников)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии наук Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, с.н.с.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Лантратов В.М.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Иванов-Омский В.И.

доктор физико-математических наук, профессор

СПбГПУ

Немов С.А.

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Санкт-Петербургский Академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий РАН (СПб АУ НОЦНТ РАН)

Защита состоится «___» _____ 201__ г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе по адресу: 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской Академии наук Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 201__ г.

Учёный секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук

Сорокин Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Настоящая работа посвящена разработке научных основ МОС-гидридной эпитаксиальной технологии (газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений — МОСГФЭ) создания многопереходных (МП) структур, содержащих субэлемент на основе германия, и исследованию физических процессов в созданных на их основе фотоэлектрических преобразователях (ФЭП) различного назначения (космического и наземного). В работе изучены фотовольтаические и электрические процессы в Ge фотопреобразователях, выступающих в качестве узкозонного субэлемента многопереходной структуры. Рассмотрено влияние исследованных процессов на характеристики МП солнечных элементов (СЭ). Разработаны модели и эквивалентные схемы (ЭС) для описания работы Ge ФЭП, которые обобщены и применены для МП СЭ.

Актуальность темы исследований и разработок в области альтернативной (не топливной) энергетики не вызывает в настоящее время сомнений – как по экономическим, так по общефилософским (экологическим, прогностическим, гуманистическим и т.д.) соображениям. Одним из альтернативных способов получения электрической энергии является использование прямого или концентрированного (с помощью модулей с линзовыми системами) солнечного излучения посредством материалов, обладающих свойством фотопроводимости, таких как полупроводниковые (п/п) кристаллы.

Среди фотопреобразователей выделяются многопереходные солнечные элементы, в первую очередь благодаря максимальному теоретическому значению КПД (η). Это говорит об общей перспективе их использования для энергоснабжения на земле и в космосе. Хотя концентраторные установки наземного применения на данный момент уступают конкурирующим технологиям по экономическим показателям, тем не менее, в космосе – где определяющую роль играет не стоимость энергетического модуля (незначительная в сравнении со стоимостью всего летательного аппарата), а удельная (снимаемая с единицы площади) мощность – альтернативы многопереходным преобразователям практически не существует.

Таким образом, исследования и, главное, разработка эффективных структур, является актуальной научной и практической задачей, особенно для России, где мощный космический комплекс требует перехода на современные (конкурентоспособные) источники питания отечественной разработки.

В ряде научных лабораторий (и предприятий) в различных странах (где актуальна космическая тематика, а, следовательно, развивается и наземная) ведутся исследования и разработки МП СЭ. Но ввиду острой практической значимости данной тематики многие исследования представляются в публикациях в сжатом виде или вообще остаются за кадром (что связано либо с отсутствием сиюминутной практической значимости исследования или, наоборот, с «ноу-хау», присутствующих в данных разработках). Соответственно, представляется актуальным как фундаментальные исследования в данной области, так и рассмотрение прикладных аспектов, которые, возможно, позволят приблизиться к конечному практическому результату – повышению КПД приборов.

На сегодняшний день основные многопереходные фотопреобразователи (демонстрирующие значения КПД более 40 % для концентрированного наземного солнечного излучения и более 30 % для прямого космического [1,2,3]) содержат Ge субэлемент, а именно подложку Ge с сформированным в ней *p-n* переходом и функциональным (широкозонное окно) эпитаксиальным слоем A^3B^5 материала. Данная работа сконцентрирована на детальном рассмотрении вопросов, связанных с Ge фотопреобразователем как узкозонным элементом многопереходной структуры.

На первый взгляд кажется, что Ge, как «традиционный» материал полупроводниковой транзисторной электроники всесторонне изучен. Однако новое применение Ge в МП СЭ требует учесть особенности новых методов формирования *p-n* перехода, а также повышенные требования, предъявляемые к его параметрам для достижения максимально близких к теоретическим значений КПД МП СЭ, что зачастую требует исследования и выявления скрытых и малоисследованных свойств таких *p-n* переходов. Что касается эпитаксиального выращивания A^3B^5 материалов, требующихся для создания МП СЭ, на Ge подложках, то многие его аспекты в основном представляются отдельными «рецептами» для практической реализации

структур. Поэтому разработка комплекса исследований процессов роста A^3B^5 на Ge также представляется актуальной.

Актуальна также тема концентраторной фотовольтаики, поскольку КПД фотопреобразователей (одно- и много-переходных) в отсутствие резистивных потерь возрастает как логарифм фотогенерированного тока и, соответственно, логарифм кратности концентрирования солнечного излучения. В концентраторном режиме наиболее существенными являются резистивные потери, определяющиеся в основном нелинейным и зависящим от фотогенерированного тока сопротивлением растекания носителей между металлическими полосками лицевого контакта. Точное описание таких резистивных потерь требует привлечения 3D-моделирования и компьютерных расчетов. С практической же точки зрения актуальной представляется задача создания упрощенной модели нелинейного сопротивления растекания, при этом имеющей физическое обоснование и дающей хорошее описание характеристик прибора.

Целью работы являлась разработка научных основ МОС-гидридной технологии создания GaInP/GaInAs/Ge структур многопереходных солнечных элементов для космического и наземного назначения, содержащих германиевый субэлемент, и исследование свойств и характеристик Ge субэлемента для определения их влияния на свойства и характеристики многопереходного фотопреобразователя.

Научная новизна работы заключается в следующем.

Впервые in-situ метод рефлектометрии анизотропного отражения использован для анализа GaInP эпитаксиальных слоев, выращиваемых на Ge подложках, непосредственно при высоких (характерных для МОСГФЭ) температурах роста, при этом показано: а) что эффект объемного упорядочения в слоях GaInP может изучаться при данных температурах методом рефлектометрии анизотропного отражения (RAS) б) что электрооптический эффект для легированных (как донорной, так и акцепторной примесью) GaInP эпитаксиальных слоев, выращенных на Ge подложках, имеет сходную с выращенными на GaAs подложках логарифмическую зависимость от концентрации активной примеси.

Впервые показано, что наряду с диффузионными (классическими) токами в фотовольтаических (не туннельных) Ge *p-n* переходах существует избыточный механизм протекания тока, природа которого может быть туннельной и термотуннельной. Также показано, что туннельный ток может иметь как экспоненциальную зависимость ток-напряжение, так и отклоняющуюся от экспоненты характеристику.

Проведено исследование мало изученного типа гетероинтерфейсов A^3B^5/A^4 на примере гетероструктуры Ge субэлемента *n-GaInP/n-p-Ge*. Получены экспериментальные результаты (при исследовании низкотемпературных (~ 100 K) темновых и световых вольт-амперных характеристик (ВАХ) и метода спектроскопии полной проводимости) показавшие, что при выращивании A^3B^5 на Ge в нем не только формируется *p-n* переход за счет диффузии в A^4 (Ge) атомов B^5 (фосфора) из нуклеационного слоя (GaInP), но и возникает область инверсной проводимости вблизи изотипной гетерограницы за счет диффузии A^3 (Ga).

Для описания резистивных потерь фотопреобразователя (как однопереходного, так и многопереходного), работающего в высокоточном режиме, предложена новая, по сравнению с многозвенной, («трубковая») модель, основанная на физическом представлении о линиях (трубках) тока.

Работа имеет следующую практическую значимость.

Разработаны научные основы МОС-гидридного эпитаксиального выращивания:
 а) A^3B^5 материалов (в системах Al-Ga-In-As и Al-Ga-In-P) на Ge подложках; б) многослойных гетероструктур многопереходных солнечных элементов GaInP/GaInAs/Ge (включающих субэлементы на основе указанных материалов).

Разработан комплексный метод *in-situ* анализа и контроля роста (а также нуклеации) многослойных (включающих исследованные материалы) структур многопереходных солнечных элементов с помощью одновременного измерения двух одно-волновых (при энергии фотонов ~ 2.1 и $3,8$ эВ) временных зависимостей сигналов отражения и анизотропного отражения.

Показано, что обнаруженный избыточный (туннельный) ток в Ge может оказывать существенное влияние на характеристики (в том числе КПД) Ge

фотопреобразователя (особенно при эксплуатации в режиме прямого и ослабленного солнечного излучения). Предложена двухкомпонентная модель протекания тока в Ge p - n переходе и соответствующая ей эквивалентная схема.

Предложена эквивалентная схема, состоящая из параллельных ветвей и соответствующая «трубковой» модели, для расчета (аппроксимации) характеристик фотопреобразователей, работающих в высокоточных режимах.

Найдены и обоснованы границы применимости модели фотопреобразователя с линеаризованным эквивалентом сопротивления и с сопротивлением фиксированного значения (R_s), а также предложены способы расчета R_s .

На основании анализа различных токовых режимов эксплуатации однопереходных и многопереходных фотопреобразователей выработаны практические эквивалентные схемы (и определены критерии их применения), учитывающие существенные для каждого режима процессы транспорта носителей.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. (об электрооптическом эффекте в твердых растворах n - и p - GaInP, выращиваемых на Ge подложках)

В твердых растворах n - и p - GaInP, выращиваемых согласовано по параметру решетки на подложках Ge, величина разности сигналов анизотропного отражения от легированного и нелегированного слоев ($\Delta RAS = \Delta R/R_{\text{doped}} - \Delta R/R_{\text{undoped}}$) в ультрафиолетовом диапазоне (3.5÷3.8 эВ), характеризующая созданный атомами примеси (как донорной, так и акцепторной) электрооптический эффект, имеет логарифмическую зависимость от концентрации электрически активной примеси (аналогично GaInP, выращиваемым на подложках GaAs);

2. (о возможности обнаружения объемного упорядочения в твердых растворах GaInP, выращиваемых на Ge подложках, с помощью in-situ спектроскопии анизотропного отражения)

Эффект объемного упорядочения атомов в подрешетке элементов III группы в твердых растворах GaInP, выращиваемых согласовано по параметру решетки на подложках Ge, может быть обнаружен с помощью in-situ спектров анизотропного

отражения (при температурах роста), показывающих изменение реконструкции GaInP поверхности с (2×1) на (2×4) при уменьшении объемного упорядочения в эпитаксиальных слоях GaInP (аналогично выращенным на подложках GaAs).

3. (о наличии и параметрах избыточных механизмов протекания тока в Ge фотовольтаических p - n переходах)

Выявлены избыточные механизмы протекания тока в Ge фотовольтаических p - n переходах, которые имеют туннельную (с экспоненциальной или неэкспоненциальной зависимостью ток-напряжение) или термотуннельную природу.

4. (о характере экспоненциальных зависимостей ток-напряжение туннельных и термотуннельных токов в Ge фотовольтаических p - n переходах)

Экспоненциальная зависимость ток-напряжение $J = J_o \left[\exp\left(\frac{V}{E}\right) - 1 \right]$ избыточных токов в Ge фотовольтаических p - n переходах характеризуются:

– в случае туннельного тока, термически независимым характеристическим потенциалом E (0,17 В) и слабой (по сравнению с термоактивационной) экспоненциальной температурной зависимостью предэкспоненты J_o (температурный коэффициент $b = \frac{\Delta \ln J_o}{\Delta T} \approx 3 \div 9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$);

– в случае термотуннельного тока, при высокой температуре $T > \approx 200 \text{ K}$ термоактивационной зависимостью J_o с активационной энергией $E_a = E_g / A_\beta$ и коэффициентом идеальности $A_\beta = E / (kT/q) \approx 1.5$, а при понижении температуре приобретает туннельный характер ($E = 0,016 \div 0,019 \text{ В}$).

5. (о влиянии свойств GaInP/Ge гетерограницы в Ge субэlemente на характеристики МП СЭ на основе n - p GaInP/GaInAs/Ge структур)

Низкотемпературные ($< \sim 100 \text{ K}$) темновые вольт-амперные характеристики многопереходных фотопреобразователей на основе GaInP/GaInAs/Ge n - p структуры, характеризуются наличием «S»-образных участков (разрывов), проявляющихся из-за наличия вблизи изотипной гетерограницы n -GaInP/ n -Ge потенциального барьера для электронов.

6. (об описании резистивных потерь одно- и много-переходных фотопреобразователей в практическом (вплоть до максимума КПД) диапазоне интенсивностей излучения (кратностей концентрирования солнечного излучения – X , фотогенерированных токов – J_g))

Резистивные потери, представленные в эквивалентной схеме фотопреобразователя сосредоточенным нелинейным сопротивлением растекания, аппроксимируются в практическом диапазоне интенсивностей излучения линейным, не зависящим от фотогенерированного тока сопротивлением, с помощью которого аппроксимируются характеристики η - $J_g(\propto X)$ (или V_m - $J_g(\propto X)$) и которое определяется эмпирически по формуле $R_s = E/J_g \Big|_{\max \eta} \left(E/J_g \Big|_{\max V_m} \right)$ (где $E = A \cdot kT/q$, A , J_g – локальные значения коэффициента идеальности и фотогенерированного тока при максимальном КПД ($\max \eta$) или напряжении в оптимальной точке V_m ($\max V_m$)).

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались на 21-ой, 22-ой, 23-ей и 24-ой Европейских конференциях по преобразованию солнечной энергии (Дрезден, Германия, 2006 г., Милан, Италия 2007 г., Валенсия, Испания 2008 г. и Гамбург, Германия 2009 г.), 3-ей и 4-ой Мировых конференциях по преобразованию солнечной энергии (Осака, Япония, 2003 и Гавайи, США, 2004), 25-ой Европейской и 5-ой Мировой конференции по преобразованию солнечной энергии (Валенсия, Испания 2010 г.), Конференциях Европейского Общества Материаловедения EMRS-2007, -2009 и -2010 (Страсбург, Франция, 2007 и 2009 гг. и Варшава, Польша, 2010 г.), VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2008 г.), 11-ой Всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2009 г.), Конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и северо-запада «Физика.СПб» (С.-Петербург, 2009 г.), Российско-германском симпозиуме «Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии – путь в будущее» (С.-Петербург, 2008г.), Международном Форуме по Нанотехнологиям (Москва, 2008), 2-ой и 3-ей

Скандинавских фотовольтаических конференциях (Нарвик, Норвегия, 2008 г. и Таллинн, Эстония, 2009 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 28 печатных работах, в том числе в 11-и статьях в рецензируемых журналах, материалах 14-ти международных и тезисах 3-х всероссийских конференций. По результатам исследований и научных разработок также получено 9 патентов, действующих на территории РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из пяти глав, введения, заключения и списка цитированной литературы. Она содержит 218 страниц текста, включая 61 рисунок и 6 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 155 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы научные положения.

Первая глава посвящена состоянию и обоснованию методов создания и исследования многопереходных ФЭП, содержащих Ge субэлемент, и составлена на основании литературного обзора, дополненного результатами, полученными в группе МОС-гидридной эпитаксии лаборатории фотоэлектрических преобразователей ФТИ им.А.Ф.Иоффе. Раздел 1.1 представляет собой развернутое обоснование выбора методов исследования ФЭП (в том числе и многопереходных), комплекс которых позволяет дать описание их характеристик и свойств, а также построить модели, описывающие ряд обнаруженных в ходе исследований электрооптических эффектов. В разделе 1.2 дано обоснование выбора и описание особенностей МОС-гидридного метода выращивания МП СЭ, содержащих Ge субэлемент. В разделе 1.3 сформулированы задачи по выращиванию и исследованию структур Ge фотопреобразователей и МП СЭ с германиевым субэлементом.

Во второй главе представлены результаты разработки научных основ технологии МОС-гидридного эпитаксиального выращивания A^3B^5 материалов (в системах Al-Ga-In-As и Al-Ga-In-P) и фотоактивных гетероструктур на Ge подложках с использованием in-situ методов исследования (рефлектометрии и RAS). Раздел 2.1 представляет методологическую часть, где дано описание ростового эпитаксиального оборудования (включая оптическую измерительную in-situ систему) и измерительного комплекса, применявшегося для исследования характеристик фотопреобразователей. В разделе 2.2 для указанных систем материалов представлены основные зависимости, связывающие параметры выращиваемого п/п кристалла — толщину (скорость его роста), состав твердых растворов, концентрацию легирующих примесей (доноров и акцепторов) и состав газовой фазы — мольные соотношения исходных реагентов. При разработке технологии была решена задача анализа и контроля эпитаксиальных параметров с помощью оптических in-situ методов. Основные эпитаксиальные зависимости (в частности, скорость роста и состав твердых растворов) нелегированных материалов Al-Ga-As (при росте на GaAs и Ge подложках) получены исключительно in-situ методом рефлектометрии (с выборочным ex-situ контролем). В твердых растворах GaInP, выращенных как на GaAs так и Ge подложках, с помощью in-situ спектральных зависимостей сигнала анизотропного отражения (РА) и с привлечением спектров фотолюминесценции (ФЛ), исследовано объемное упорядочение атомов в подрешетке III группы. Спектры РА показали, что реконструкция поверхности GaInP меняется с (2×1) на (2×4) и при этом объемное упорядочение (которое связано с E_g п/п, определявшейся по краю поглощения ФЛ) уменьшается при увеличении температуры роста, снижении соотношения атомов пятой и третьей группы (V/III) в газовой фазе и при выращивании слоев на подложках Ge. Также, как для Ga(In)As, так и GaInP легированных эпитаксиальных слоев, проведена оценка типа и уровня их легирования (от $n(\text{Si}) = 1 \div 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и от $p(\text{Zn}) = 1 \div 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) с помощью установленной логарифмической зависимости разности сигналов анизотропного отражения от легированного и нелегированного слоев ($\Delta \text{RAS} = \Delta R/R_{\text{doped}} - \Delta R/R_{\text{undoped}}$ в ультрафиолетовом диапазоне (3.5÷3.8 эВ))

от концентрации носителей заряда (электрически активной примеси). Кроме того, с помощью совместного использования RAS и рефлектометрии исследован процесс нуклеации A^3B^5 материалов на инородной (неполярной) Ge подложке. Показана возможность определения реконструкции поверхности подложки и ее дезоксидации перед эпитаксией, а также оценки качества A^3B^5/Ge интерфейса (см. рис.3 в).

В разделе 2.3 сделано заключение о соотношении *in-situ* и *ex-situ* методов характеризации параметров эпитаксиальных слоев, применяемых при разработке технологии выращивания материалов.

Третья глава посвящена созданию и исследованию Ge фотопреобразователей, аналогичных нижнему (узкозонному) субэлементу в GaInP/GaInAs/Ge структуре солнечного элемента. В разделе 3.1 представлено исследование влияния технологических режимов (рост и отжиг) на формирование фотоактивного *p-n* перехода в Ge подложке. Из сравнения спектральных зависимостей внутреннего квантового выхода (Q_{int}) и значений фотогенерированных токов (J_g) показано, что Ge *p-n* переход, обеспечивающий высокое значение Q_{int} в спектральном диапазоне, существенном для МП СЭ (от 890 нм) может быть сформирован как газовой (предэпитаксиальной), так и твердотельной диффузией фосфора (из нуклеационного слоя/широкозонного окна GaInP). При этом глубина залегания *p-n* перехода и его параметры (J_o) практически не зависят ни условий отжига подложки Ge в фосфине, ни от времени роста нуклеационного слоя (в том числе и при совместной газовой и твердотельной диффузии). «Заглубление» *p-n* перехода происходит при длительном термическом отжиге структуры.

В разделе 3.2 представлены исследования транспорта носителей (механизмов токопрохождения) в сформированных Ge *p-n* переходах. Показано, что кроме классической диффузионной компоненты в Ge *p-n* переходе (модель идеального диода) необходим учет избыточного тока (например, с помощью двух-диодной модели). Посредством анализа температурных зависимостей параметров темновых ВАХ (измеренных в диапазоне 90-330 К) показано, что избыточные механизмы имеют экспоненциальную или неэкспоненциальную зависимость ток-напряжение.

Экспоненциальная зависимость $J = J_o \left[\exp\left(\frac{V}{E}\right) - 1 \right]$ избыточных токов в Ge фотовольтаических $p-n$ переходах, в случае как туннельного (рис. 1) так и термотуннельного (рис. 2) механизмов характеризуется параметрами (E, J_o) согласно сформулированному выше положению 4.

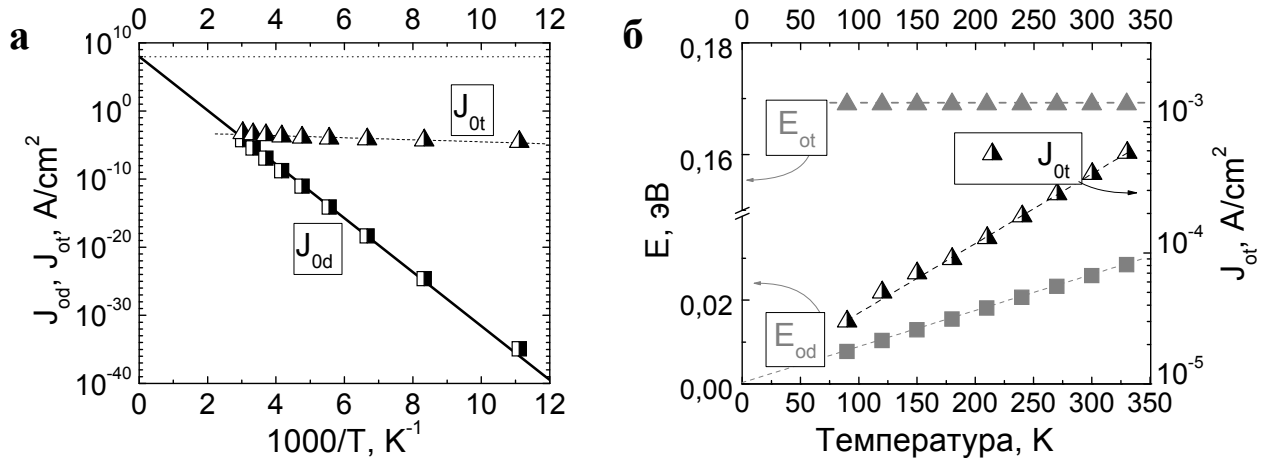


Рис. 1 – Зависимости диодных параметров от величины обратного (а) и прямого (б) значений абсолютной температуры для диффузионной: (J_{od} , E_d) и туннельной: (J_{ot} , E_t) компонент. Значки – экспериментальные данные, пунктирные линии – аппроксимация экспериментальных зависимостей, сплошные линии – теоретический расчет, учитывающий линейную зависимость $E_g(T)$.

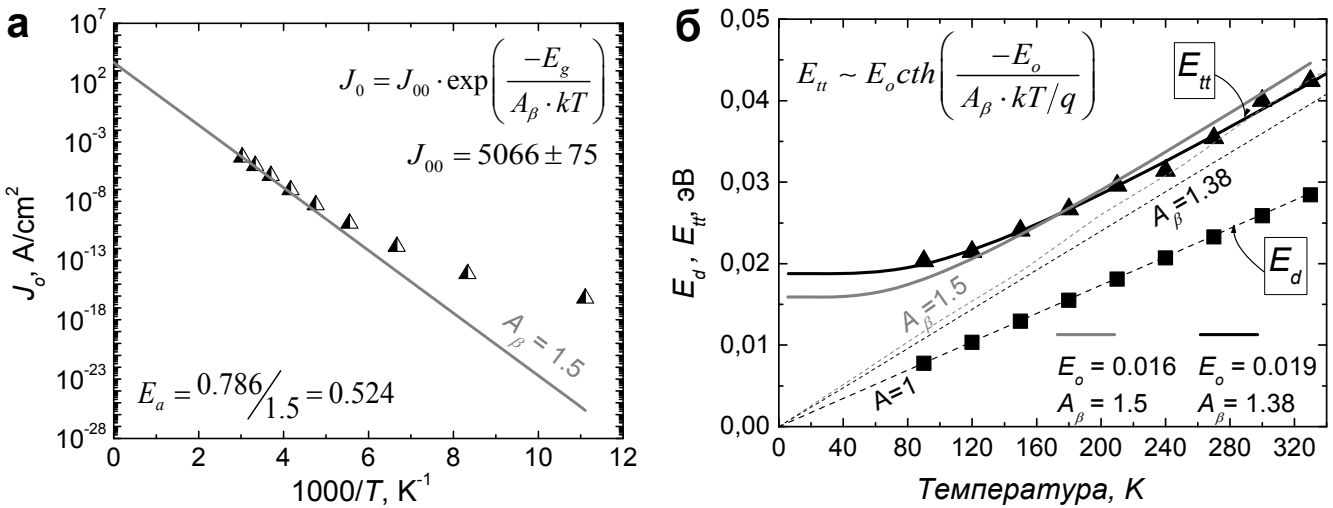


Рис. 2 – Зависимости диодных параметров от величины обратного (для J_{ot}) – а) и прямого (для E_{tt} в сравнении с E_d) – б) значений абсолютной температуры термотуннельной компоненты.

Туннельный ток снижает значения характеристических напряжений – холостого хода (V_{oc}) и оптимальной нагрузки (V_m) и, особенно, эффективного напряжения (V_η), прямо пропорционального КПД ($V_\eta = U_{conv} \cdot \eta = (P_{nad}/J_g) \cdot \eta$), при $X \leq 1$. В отдельных

образцах туннельный ток снижал КПД Ge ФЭП на величину на $\sim 1\%$ (AM0, $X=1$). Вкладом термотуннельных токов в величину эффективности фотопреобразования Ge ФЭП (и, следовательно, в силу примерной аддитивности, в КПД МП СЭ) можно пренебречь при $X \geq 1$.

Была проведена экспериментальная симуляция поведения Ge субэлемента в МП СЭ, путем дополнительной послеэпитаксиальной термической обработки Ge ФЭП, воспроизводящей термический и временной режим роста GaInP/GaInAs/Ge СЭ. Такое воздействие приводит к особенностям транспорта носителей в $p-n$ переходе: во-первых зависимость ток-напряжение избыточного (туннельного) тока может иметь отклоняющийся от экспоненциального вид, во-вторых низкотемпературные (~ 100 К) темновые и световые ВАХ характеризуются наличием «S»-образного участка и разрывов (скачков). Последний эффект объясняется тем, что на n -GaInP/ $n-p$ -Ge гетероинтерфейсе в Ge субэlemente, присутствует диффузия в подложку как элементов V-группы (в данном случае фосфора), которая собственно формирует n -область фотоактивного $p-n$ перехода в Ge, так и элементов III-группы (Ga, In), которая создает область инверсной проводимости (растворимость Ga в Ge на порядок выше чем фосфора, а коэффициент диффузии при температуре МОСГФЭ роста почти на два порядка меньше [4]). Область инверсной проводимости была описана моделью потенциального барьера для основных носителей, величина которого была оценена с помощью спектроскопии полной проводимости (0.05-0.1 эВ). В фотовольтаическом режиме область p -Ge:Ga/ n -Ge:P оказывается обратно смещенной и препятствует транспорту электронов. Это приводит к особенностям ВАХ, характерным для $p-n-p-n$ структуры диода Шокли [5] или для микроплазменных пробоев на обратно смещенном $p-n$ переходе [6].

В четвертой главе проведен анализ Ge фотопреобразователей в режиме повышенных фотогенерированных токов (повышенных кратностей солнечного излучения), в котором решающую роль в формировании характеристик прибора играют внутренние резистивные потери, определяющиеся в первую очередь латеральным прохождением носителей заряда к токопроводящим шинам несплошного лицевого контакта (сопротивлением растекания). В разделе 4.1 для

описания этих потерь в однопереходных фотопреобразователях предложены: двумерная «трубковая» модель протекания тока, основанная на представлении о линиях (и трубках) тока, и соответствующая ей эквивалентная схема (ЭС) параллельных ветвей. С помощью модели проведены расчеты вольт-амперных характеристик и фотовольтаических зависимостей фотопреобразователей с различной конструкцией лицевого контакта (различным сопротивлением растекания) и получена аппроксимация экспериментальных данных. Предложен переход от распределенной ЭС к схеме с сосредоточенным эквивалентом сопротивления, отражающим основные свойства растекания: зависимость от фотогенерированного тока (кратности концентрирования солнечного излучения) и сублинейность. Исследована как роль широкозонного окна, так и эмиттера фотовольтаической структуры в формировании резистивных потерь. В разделе 4.2 предложены подходы к линеаризации сосредоточенного эквивалента сопротивления: 1. представление его как разность дифференциальных сопротивлений в окрестности точки холостого хода резистивной и безрезистивной световых ВАХ, 2. рассмотрение Джоулевых потерь в приближении однородной плотности тока. С помощью обоих подходов аналитически обоснована граница применимости модели линеаризованного последовательного сопротивления (R_s): вплоть до $J_g^{ch} = \frac{1}{2} \cdot J_g \Big|_{\max \eta}$ ($J_g \Big|_{\max \eta}$ - фотогенерированный ток, при котором достигается максимум КПД (η) ФЭП) величину R_s можно считать равной $R_s = R_L/2 + R_V$, далее уменьшающейся с токовым коэффициентом $\Delta R^{diff} / \Delta J_g \sim -J_g (1/12) R_L^2 / E$, а при $J_g \rightarrow \infty$ также постоянной и равной $R_L / \ln(R_L/R_V + 1)$ (R_L и R_V — «латеральное» и «вертикальное» сопротивления, соответственно, первое из которых определяется растеканием в эмиттере ФЭП, т.е. отношением удельного сопротивления к толщине $(\rho_e/h_e) \cdot R^2$ (где R - половина расстояния между металлическими полосками верхнего омического контакта), а второе главным образом определяется сопротивлением подложки $\rho_b h_b$). Далее, экспериментально показано, что для аппроксимации характеристик $\eta - J_g(\infty X)$ и $V_m - J_g(\infty X)$ граница применимости модели с

фиксированным R_s может быть распространена вплоть до $J_g^{ch} = J_g|_{\max \eta}$, при условии, что его величина определена эмпирически по формуле $R_s = E/J_g|_{\max \eta} \left(E/J_g|_{\max V_m} \right)$. В разделе 4.3 в рамках модели ФЭП с фиксированным R_s показано, что Ge ФЭП соответствуют требованиям, предъявляемым к системам с источниками теплового излучения: положение максимума КПД Ge термофотопреобразователя на зависимости КПД-температура определяется величиной R_s и находится в диапазоне температур излучения промышленных источников (от 1620 до 1920 К – для абсолютно черного тела – и от 1710 до 1980 К – для вольфрамового эмиттера). В разделе 4.4 в качестве итогов исследования Ge ФЭП предложены практические (учитывающие существенные процессы) эквивалентные схемы для различных режимов эксплуатации.

В пятой главе представлены исследования многопереходных фотопреобразователей GaInP/GaInAs/Ge, содержащих Ge субэлемент, структура которых выращена по разработанной технологии МОСГФЭ. В разделе 5.1 представлен комплексный (с применением одновременного измерения временных зависимостей сигналов рефлектометрии и спектроскопии анизотропного отражения при энергии фотонов ~ 2.1 и $3,8$ эВ)) in-situ метод исследования и контроля ряда ключевых параметров выращиваемых GaInP/GaInAs/Ge структур МП СЭ (рис. 3). Длинноволновое отражение, характеризующиеся слабым поглощением в материалах, позволяет получить большое количество осцилляций Фабри-Перро, возникающих вследствие разницы показателей преломления п/п на гетерогранице, поэтому по ним определялись: скорости роста и толщины эпитаксиальных слоев, составы твердых растворов. Коротковолновое отражение дает быстро затухающие осцилляции (вследствие сильного поглощения), поэтому по ним оценивалось качество морфологии (степень шероховатости) поверхности – общий уровень сигнала показывает потери на рассеяние. По коротковолновой ($3,8$ эВ) зависимости сигнала анизотропного отражения контролировался процесс подавления автолегирования растущей структуры атомами Ge при выращивании буферного слоя в структуре GaInP/GaInAs/Ge (рис. 3 в – зависимость выходит на насыщение,

соответствующее собственному уровню легирования буфера $n\text{-Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$). Также исследован процесс нуклеации на Ge (качество гетероинтерфейса GaInP/Ge) по величине «скачка» сигнала в начале гетеророста, обусловленного «шероховатостью» поверхности в начальной стадии островкового роста (рис. 3 г).

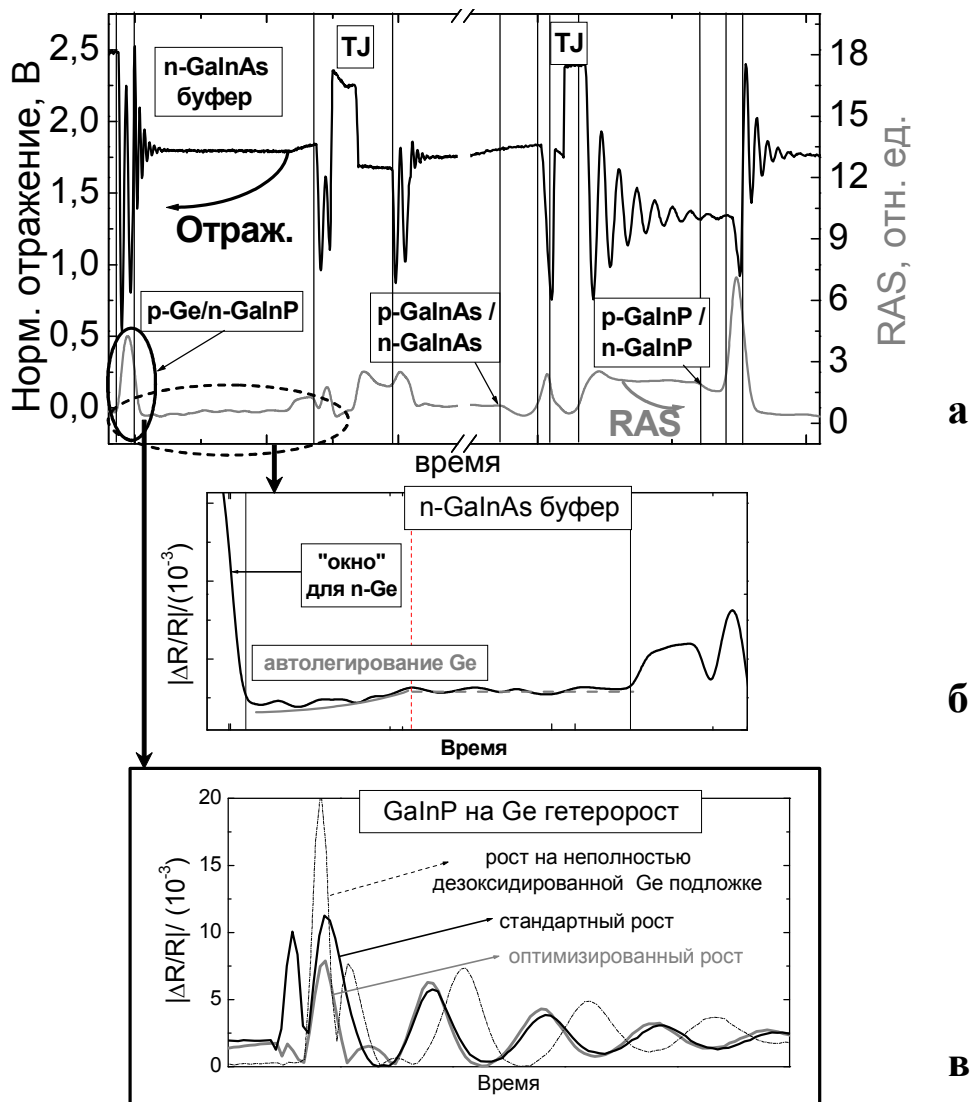


Рис. 3 – Комплексное *in-situ* исследование роста $\text{GaInP}/\text{GaInAs}/\text{Ge}$ структуры трехпереходного СЭ: временные зависимости сигнала отражения (2.1 эВ) и сигнала анизотропного отражения (3.8 эВ) – а), процесс подавления Ge автолегирования – б), и исследование гетероинтерфейса GaInP/Ge по величине скачка сигнала анизотропного отражения при нуклеации GaInP – в).

В разделе 5.2 рассмотрено влияние процессов, исследованных в Ge субэлементах (гл. 3,4), на характеристики МП СЭ. В частности, показано влияние потенциального барьера для электронов, образующегося в Ge во время роста многопереходной структуры, на низкотемпературные ВАХ МП СЭ. Барьер практически не оказывает влияние на транспорт носителей при комнатной

температуре, а при снижении температуры оказывает действие сходное с последовательным сопротивлением. При низкотемпературном измерении ВАХ (~ 100 K) в режиме генератора тока на МП СЭ был обнаружен «S»-образный участок (рис. 4 а), аналогично Ge ФЭП (рис. 4 б). Увеличение интенсивности засветки приводит к уменьшению величины «разрыва».

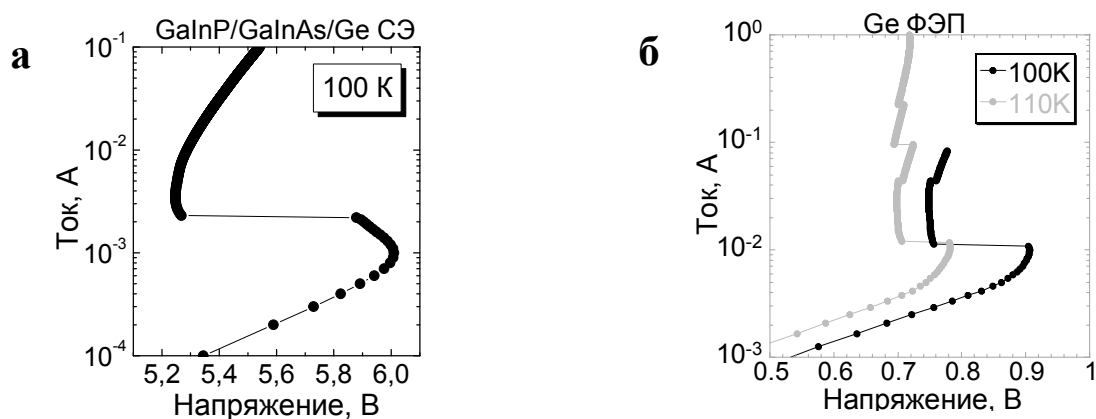


Рис. 4 — Измерение «S»-образного участка темновой низкотемпературной ($T \sim 100$ K) ВАХ (в режиме генератора тока) для а) - GaInP/GaInAs/Ge МП СЭ и б) - и Ge ФЭП, отожженного в режиме аналогичном режиму роста широкозонного тандема в МП СЭ (т.е. для Ge субэлемента).

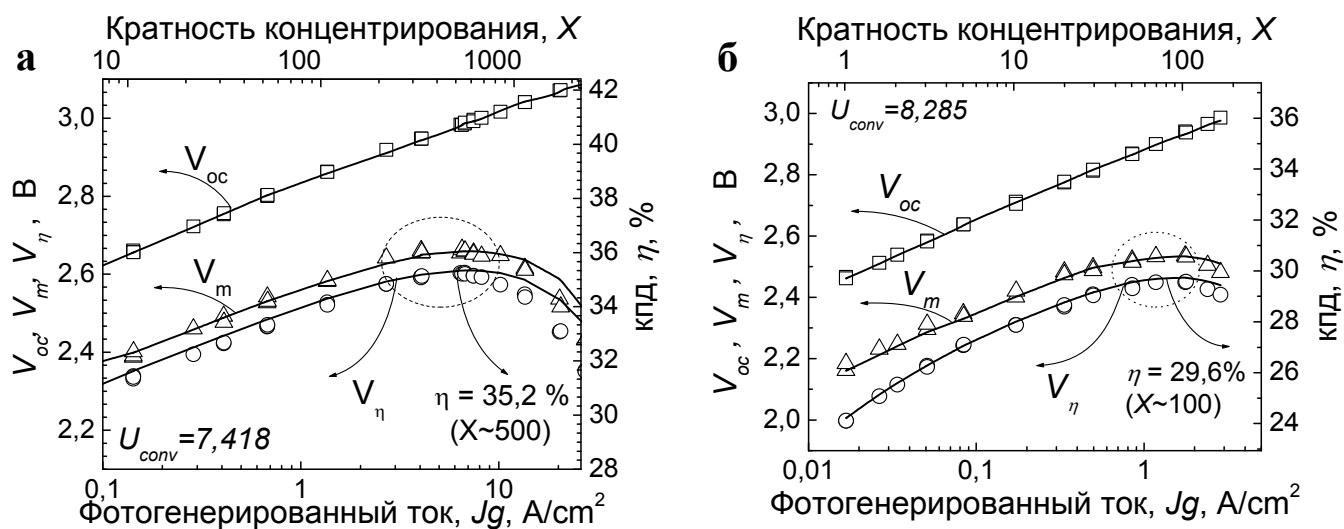


Рис. 5 – Фотовольтаические зависимости $V_{oc} - J_g$, $V_m - J_g$, $V_\eta - J_g$, и $\eta - J_g$ (где $J_g \propto X$) а) – концентраторного наземного МП СЭ с кпд 35,2 % ($X \sim 500$, AM1.5D), б) – космического МП СЭ с кпд 29,6 % ($X \sim 100$, AM0). Значки – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация с помощью модели, учитывающей фиксированное сопротивление R_s

Сделано обобщение «трубковой» модели, разработанной для однопереходных Ge ФЭП, на случай МП СЭ и предложена соответствующая эквивалентная схема

параллельных ветвей, которая может быть сведена к ЭС с сосредоточенным эквивалентом сопротивления, нелинейным и зависящим от $J_g(\infty X)$. Указаны пути линеаризации эквивалента сопротивления. При этом экспериментально показано, что вплоть до максимума КПД ФЭП как концентраторного наземного (рис. 5 а), так и космического назначения (рис. 5 б) — для исследования ВАХ и фотовольтаических зависимостей $\eta-J_g(\infty X)$ (или $V_m-J_g(\infty X)$) сосредоточенный эквивалент сопротивления можно характеризовать фиксированной величиной, которая определяется эмпирически согласно положению 6. В разделе 5.3. в качестве итогов исследования GaInP/GaInAs/Ge МП СЭ предложены практические (учитывающие существенные процессы) ЭС для различных режимов эксплуатации ФЭП.

В заключении приведены основные результаты исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные основы технологии МОС-гидридного эпитаксиального выращивания: а. — A^3B^5 материалов в системах Al-Ga-In-As и Al-Ga-In-P на GaAs и Ge подложках, б. — гетероструктур Ge ФЭП и в. — гетероструктур GaInP/GaInAs/Ge многопереходных солнечных элементов.

2. При разработке технологии указанных материалов и структур выявлено соотношение оптических in-situ методов и ex-situ методов. Показано, что ряд основных эпитаксиальных зависимостей для нелегированных AlGaAs слоев может быть получен с использованием одних только оптических in-situ методов. Также in-situ методы использованы для определения типа и уровня легирования в Ga(In)As и GaInP слоях, выращенных не только на GaAs, но и на Ge подложках — *положение 1*, упорядочения в GaInP твердых растворах (в том числе на Ge) — *положение 2*, а также параметров процесса роста A^3B^5 материалов на инородной (неполярной) Ge подложке. Разработан комплексный метод in-situ анализа и контроля выращивания многослойных гетероструктур фотопреобразователей.

3. Исследованы Ge ФЭП, гетероструктура которых (n -GaInP/ n - p Ge, где p - n переход сформирован диффузией фосфора в подложку во время МОСГФЭ) полностью воспроизводит узкозонный Ge субэлемент в составе МП СЭ и выявлены

ранее не обнаруженные особенности транспорта носителей в фотовольтаических Ge *p-n* переходах. В частности: а). Наряду с диффузионным выявлен избыточный механизм протекания тока, природа которого – туннельная (с экспоненциальной или отклоняющейся от экспоненты зависимостью I-V) или термотуннельная — *положение 3*. Определены параметры I-V зависимостей для «экспоненциальных» туннельных и термотуннельных токов — *положение 4*; б). Обнаружена локальная инверсия типа проводимости вблизи изотипной гетерограницы *n-GaInP/n-Ge*, описанная моделью потенциального барьера для электронов (0.05... 0.1 эВ). Модель позволяет описать обнаруженные на низкотемпературных (~100 К) темновых и световых ВАХ Ge субэлементов и МП СЭ «S»-образные участки — *положение 5*, и показать их исчезновение при увеличении температуры и величины засветки ФЭП.

4. Для описания сопротивления ФЭП, работающего в сильноточном режиме, предложена «трубковая» модель, основанная на физическом представлении о линиях (трубках) тока и соответствующая ей распределенная ЭС параллельных ветвей. Модель апробирована для Ge ФЭП и обобщена для МП СЭ. Показано, что данная ЭС может быть сведена к схеме с сосредоточенным эквивалентом сопротивления, обладающим сублинейной ВАХ и зависящем от J_g , при этом указаны пути и границы применимости линеаризации сосредоточенного эквивалента сопротивления. Также экспериментально показано, что для участков ВАХ (в диапазоне напряжений $V_{oc} \div V_m$) и характеристик $\eta - J_g(\propto X)$ ($V_m - J_g(\propto X)$) в диапазоне $J_g < J_g|_{\max \eta}$ сосредоточенный эквивалент можно считать не только линейным, но и аппроксимировать фиксированной величиной, определяемой эмпирически — *положение 6*. Кроме того, для окрестности точки V_{oc} представление сосредоточенного эквивалента фиксированной величиной возможно и за пределами указанного диапазона J_g : вплоть до токов, $J_g < 6E/R_L \times (1 + 2R_V/R_L)$.

5. На основании анализа различных токовых режимов эксплуатации однопереходных и многопереходных фотопреобразователей выработаны практические эквивалентные схемы (и также определены критерии их применения), учитывающие существенные для каждого режима процессы транспорта носителей.

6. Разработаны программы на языке Octave, которые могут быть применены для численных расчетов и аппроксимации ряда параметров и зависимостей ток-напряжение однопереходных и многопереходных солнечных элементов.

Результаты, полученные в работе, использованы для разработки принципов создания и технологии МОС-гидридного эпитаксиального выращивания структур многопереходных солнечных элементов, содержащих субэлемент на основе Ge.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

1. Калюжный Н.А., Гудовских А.С., Евструпов В.В., Лантратов В.М., Минтаиров С.А., Тимошина Н.Х., Шварц М.З., Андреев В.М. «Германиевые субэлементы для многопереходных фотоэлектрических преобразователей GaInP/GaInAs/Ge» // ФТП 44 (11) — 2010 — с. 1568-1576
2. Kalyuzhnyy N.A., Gudovskikh A.S., Evstropov V.V., Lantratov V.M., Mintairov S.A., Timoshina N.Kh., Shvarts M.Z., Andreev V.M. «Current flow and efficiency of Ge p-n junctions in triple-junction GaInP/Ga(In)As/Ge solar cells for space applications» // Proceedings of the 25th EPSEC and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Valencia, Spain, 6-10 September, 2010) pp.865-871
3. Kalyuzhnyy N.A., Mintairov S.A., Mintairov M.A. & Lantratov V.M., «Investigation of photovoltaic devices crystallization in MOCVD with in-situ monitoring» // Proc. of the 24th EPSEC (Hamburg, Germany, 21-25 September, 2009) pp. 538-544.
4. Kalyuzhnyy N.A., Lantratov V.M., Mintairov S.A., Mintairov M.A., Shvarts M.Z., Timoshina N.Kh. and Andreev V.M., “In-situ monitoring during mocvd growth of the triple-junction GaInP/Ga(In)As/Ge solar cells” // Proc. of the 23th EPSEC (Valencia, Spain, 1-5 September, 2008) pp.803-810
5. Andreev V.M., Kalyuzhnyy N.A., Lantratov V.M., Mintairov S.A., Shvarts M.Z., Timoshina N.Kh., “Concentrator GaInP/GaAs tandem solar cells with in-situ monitoring of the MOCVD growth” // Proc. of the 22th EPSEC (Milan, Italy, 3-7 September, 2007) pp. 542-547
6. Kalinovsky V.S., Evstropov V.V., Kaluzhniy N.A., Lantratov V.M., Mintairov S.A. and Andreev V.M., “Structure of the dark I-V characteristic of multijunction solar cells and their efficiency” // Proc. of the 23th EPSEC, (Valencia, Spain, 1-5 September, 2008) pp. 773-776
7. Лантратов В.М., Калюжный Н.А., Минтаиров С.А., Шварц М.З., Андреев В.М., «Высокоэффективные двухпереходные GaInP/GaAs солнечные элементы, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии» // ФТП 41(6) — (2007) — стр. 751-755.
8. Kalinovsky V.S., Andreev V.M., Evstropov V.V., Kaluzhniy N.A., Khvostikov V.P., Lantratov V.M. & Mintairov S.A., «Current Flow Mechanisms and Potential Efficiency of Single- and Multi-Junction Solar Cells» // Proc. of the 22nd EPSEC (Milan, Italy, 3-7 September, 2007), pp. 675-679
9. Shvarts M.Z., Gazaryan P.Y., Kaluzhniy N.A., Khvostikov V.P., Lantratov V.M., Mintairov S.A., Sorokina S.V., Timoshina N.K. «InGaP/GaAs-GaSb and InGaP/GaAs/Ge-InGaAsSb Hybrid Monolithic/Stacked Tandem Concentrator Solar Cells» // Proc. of the 21st EPSEC (Dresden, Germany, 4-8 September, 2006) pp.133-136.
10. Andreev V.M., Emelyanov V.M., Kalyuzhnyy N.A., Lantratov V.M., Mintairov S.A., Shvarts M.Z., Timoshina N.K «Rated External Quantum Efficiency of III-V Multijunction Solar Cells» // Proc. of the 23rd EPSEC (Valencia, Spain, 2008), p. 375-381.

11. Минтаиров С.А., Андреев В.М., Емельянов В.М., Калюжный Н.А., Тимошина Н.К., Шварц М.З., Лантратов В.М., «Исследование диффузионных длин неосновных носителей заряда в фотоактивных слоях многопереходных солнечных элементов» // ФТП 44 (8) — 2010 — стр.1118-1123,
12. Емельянов В.М., Минтаиров С.А., Калюжный Н.А., Лантратов В.М. Внешний квантовый выход фотоответа каскадных солнечных элементов // Научно-технические ведомости СПбГПУ: Физико-математические науки т. 77, №2 — 2009 — с.14-27.
13. Емельянов В.М., Калюжный Н.А., Минтаиров М.А., Минтаиров С.А., Шварц М.З. и Лантратов В.М. «Оптимизация концентраторных солнечных элементов на основе структур GaInP/GaInAs/Ge» // Научно-технические ведомости СПбГПУ: Физико-математические науки т. 116, № 1. — 2011 — с. 11-18.
14. Emelyanov V.M., Kalyuzhnyy N.A., Mintairov M.A., Mintairov S.A., Shvarts M.Z. and Lantratov V.M. «Distributed Resistance Effects Simulation in Concentrator MJ SCs Using 3D-Network Model» // Proc. of the 25th EPSEC (Valencia, Spain, 2010), 1DV.2.33.
15. Khvostikov V.P., Khvostikova O.A., Gazaryan P.Y., Sorokina S.V., Potapovich N.S., Malevskaya A.V., Kaluzhniy N.A., Shvarts M.Z., Andreev V.M. «Photovoltaic cells based on GaSb and Ge for solar and thermophotovoltaic applications» // Journal of Solar Energy Engineering, Trans.- ASME (August 2007) v.129 (3), pp.291-297.
16. Андреев В.М., Хвостиков В.П., Калюжный Н.А., Титков С.С., Хвостикова О.А., Шварц М.З., «Фотоэлементы на основе гетероструктур GaAs/Ge, полученные комбинацией методов МОСГФЭ и диффузии цинка» // ФТП 38 (3) — 2004 — стр. 369-373
17. Andreev V.M., Khvostikov V.P., Khvostikova O.A., Oliva E.V., Kaluzhniy N.A., Rummyantsev V.D., Shvarts M.Z., Titkov S.S., «Low-bandgap PV and Thermophotovoltaic cells» // Proc. of the 3th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, (Osaka, 12-16 May 2003), paper 1O-B7-02.
18. Gudovskikh A.S., Kleider J. P., Chouffot R., Kalyuzhnyy N.A., Mintairov S.A. and Lantratov V.M., “III-phosphides heterojunction solar cell interface properties from admittance spectroscopy” // J. Phys. D: Appl. Phys. 42 —2009 — 165307 (9pp).
19. Gudovskikh A.S., Kleider J. P., Kalyuzhnyy N.A., Lantratov V.M., Mintairov S.A., “Band structure at heterojunction interfaces of GaInP solar cells” // Solar Energy Materials & Solar Cells 94 — 2010 — pp.1953–1958.
20. Gudovskikh A.S., Chouffot R., Kleider J. P., Kalyuzhnyy N.A., Lantratov V.M., Mintairov S.A., Damon-Lacoste J., Eon D. , Roca i Cabarrocas P., Ribeyron P., “New method for interface characterization in heterojunction solar cells based on diffusion capacitance measurements” // Thin Solid Films 516 (20) — 2008 — pp. 6786-6790
21. Gudovskikh A.S., Kalyuzhnyy N.A., Lantratov V.M., Mintairov S.A., Shvarts M.Z., Andreev V.M., “Свойства границ раздела в солнечных элементах на основе GaInP” // ФТП 43 (10) — 2009 — стр. 1403-1408.
22. Gudovskikh A.S., Kleider J. P., Chouffot R., Kalyuzhnyy N.A., Lantratov V.M., Mintairov S.A., “Study of GaInP heterojunction solar cell interface properties by admittance spectroscopy” // Proc. of the 23th EPSEC, (Valencia, Spain, 1-5 September, 2008) pp.358-353.
23. Khvostikov V.P., Khvostikova O.A., Gazaryan P.Y., Sorokina S.V., Potapovich N.S., Malevskaya A.V., Shvarts M.Z., Kaluzhniy N.A., Andreev V.M., V.D.Rummyantsev, «Photoconverters for solar TPV systems» // Proc. of the IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Hawaii, May 7-12, 2006), pp. 667-670.
24. Андреев В.М., Румянцев В.Д., Лантратов В.М., Шварц М.З., Калюжный Н.А., Минтаиров С.А. «Наногетероструктурные фотоэлектрические преобразователи солнечной

энергии» // Труды Международного Форума по Нанотехнологиям, (Москва, 3-5 декабря 2008) том 1, стр. 360-362.

25. Бер Б.Я., Коварский А.П., Казанцев Д.Ю., Лантратов В.М., Калюжный Н.А., Минтаиров С.А., Андреев В.М. «Характеризация наногетероструктур для солнечных элементов методом динамической вторично-ионной масс-спектрометрии» // Труды Международного Форума по Нанотехнологиям, (Москва, 3-5 декабря 2008) том 1, стр. 222-224.

26. Минтаиров М.А., Лантратов В.М., Евстропов В.В., Калюжный Н.А., Минтаиров С.А., «Поведение трех-переходных GaInP/GaInAs/Ge СЭ при высоких кратностях концентрирования солнечного освещения» // Тезисы докладов 11-й Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2009), стр. 112,

27. Салий Р.А., Калюжный Н.А., Минтаиров С.А., Лантратов В.М. «Влияние механизмов протекания тока на эффективность солнечных элементов и термофотопреобразователей на основе германия» // Тезисы докладов 11-й Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2009), стр. 105

28. Калюжный Н. А., Салий Р. А., Минтаиров М. А., Евстропов В. В. «Германиевые р-п переходы, сформированные при МОС-гидридной эпитаксии для термофотовольтаических преобразователей и трехпереходных солнечных элементов GaInP/GaAs/Ge» // Тезисы докладов конференции (школа-семинар) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и северо-запада («Физика. СПб»), (С.-Петербург, 29-30 октября 2009) стр. 65.

Список цитированной литературы:

- [1] Guter W., Schone J., Philipps S., et al. App. Phys. Lett., 94 (2009) p.223504.
- [2] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, et al. App. Phys. Lett., 90 (2007) p.183516
- [3] Meusel M., Baur C., Guter W. et. al. Proc. of the 20th EPSEC (Barcelona, 2005), p. 20
- [4] Полупроводники, под. ред. Н.Б. Хеннея, - М., «Изд. иностр. литер.», 1962 г., глава VI.
- [5] Зи С., *Физика полупроводниковых приборов* – М, «Мир», 1984 г., т.2 – 455 стр.
- [6] Грехов И.В., Сережкин Ю.Н., *Лавинный пробой р-п перехода в полупроводниках*, Л., «Энергия», 1980 г., – 152 стр.