ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА»

На правах рукописи

Арустамян Давид Арсенович

Кристаллизация и свойства гетероструктур InGaPAs/GaAs (InP), GaP/Si, AlGaAs/Si для фотоэлектрических преобразователей

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Л.С. Лунин

Новочеркасск 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 12

1.1. Гетероструктуры на основе кремния 12

1.2. Гетероструктуры на основе соединений $A^{III}B^{V}$ 14

1.3. Гетероструктуры на основе многокомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$ 17

1.3.1. Гетероструктуры на основе трехкомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$ 17

1.3.2. Гетероструктуры на основе четырехкомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$ 22

1.4. Квантово-размерные гетероструктуры 23

1.5. Методы кристаллизации гетероструктур 27

1.5.1. Жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента 27

1.5.2. Ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК) 28

1.5.3. Лазерная кристаллизация (ЛК) 30

Выводы по 1 главе 32

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$/GaAs (InP), GaP/Si, AlGaAs/Si. 34

2.1. Зависимость параметров $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ от стехиометрического состава 34

2.2 Моделирование гетероструктуры InGaPAs/GaAs 36

2.3 Моделирование гетероструктуры InGaPAs/InP 38

2.3.1 Оптимизация толщины уровня легирования фотоактивного слоя для гетероструктуры InGaPAs/InP 41

2.4 Моделирование гетероструктур GaP/Si и AlGaAs/Si для фотоэлектрических преобразователей 43

2.4.1 Исследование влияния толщины широкозонного окна на характеристики гетероструктур GaP/Si и AlGaAs/Si 43
2.4.2 Исследование влияния глубины залегания p-n перехода на характеристики гетероструктур GaP/Si и AlGaAs/Si 45
Выводы по 2 главе..... 48
3.1 Жидкофазная кристаллизация гетероструктур GaInPAs/InP(GaAs) в поле температурного градиента 49
3.1.1 Аппаратное оформление метода ЖКТГ для выращивания InGaPAs/GaAs (InP) гетроструктур 50
3.1.2 Подготовка подложек и расплава к процессу кристаллизации.....53
3.1.3 Получение гетероструктур InGaPAs/GaAs (InP) методом ЖКТГ 55
3.2 Метод ионно-лучевой кристаллизации гетероструктур с промежуточной подзоной..... 57
3.2.1 Оборудование для получения фотоактивных материалов методом ионно-лучевой кристаллизации.....57
3.2.2. Подготовка мишеней и подложек.....60
3.2.3 Формирование массивов квантовых точек в методом ионно лучевой кристаллизации.....62
3.3 Метод лазерной кристаллизации гетероструктур Si-AlGaAs, Si-GaP для фотопреобразователей..... 64
3.3.1 Оборудование для выращивания тонких пленок соединений $A^{III}B^{V}$ методом лазерной кристаллизации. 64
3.3.2 Подготовка подлжек и получение гетероструктур Si-AlGaAs, Si-GaP 69
Выводы по 3 главе..... 72
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР И ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ. 75
4.1 Исследование гетероструктур InGaPAs/GaAs (InP) полученных методом жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента..... 75

4.2 Исследование квантово-размерных гетероструктур InGaAs/GaAs 81

4.3 Исследование гетероструктур GaP/Si и $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/Si полученных методом лазерной кристаллизации 90

4.4 Влияние концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях на характеристики ФЭП..... 94

Выводы по 4 главе..... 100

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 103

СПИСОК РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 105

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 108

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена кристаллизации и свойств гетероструктур на основе многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^{V}$ для высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) космического и наземного назначения, а также способов получения этих гетероструктур. В работе проведено моделирование оптических и электрофизических характеристик фотоактивных структур. Установлена взаимосвязь между составом многокомпонентных твердых растворов, использующихся в качестве поглощающего слоя, и основными характеристиками ФЭП. Рассмотрены способы кристаллизации гетероструктур различными методами. Получены и исследованы гетероструктуры на основе многокомпонентных твердых растворов. Изучено влияние характеристик функциональных покрытий на эффективность ФЭП.

Актуальность темы исследования

Гетероструктуры на основе твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$ являются перспективными материалами для оптоэлектронных приборов [1-3]. На подлоджках GaAs и InP возможно выращивать изопериодные твердые растворы InGaPAs в диапазоне E_g ~ 0,72-1,9 эВ, а следовательно изготавливать гетероструктуры для различных приборов оптоэлектроники, в частности для фотопреобразователей, работающих в спектральном диапазоне λ~0,4-2,0 мкм. Квантоворазмерные гетероструктуры существенно расширяют диапазон ИК-области спектра [4].

Основной технологией изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$ являются дорогостоящие и сложные методы газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСГФЭ) и молекулярно лучевой эпитаксией (МЛЭ). Внимание многих исследователей приковано к поиску альтернативных методов получения солнечных элементов. В настоящее время представляются относительно простыми и незатратными методами

изготовления гетероструктур для фотоэлектрических преобразователей являются: жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента (ЖКТГ), ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК) и лазерная кристаллизация (ЛК).

Следует отметить, что эти методы известны [6-7], однако вопросы их применения по получению гетероструктур для фотоэлектрических преобразователей в настоящее время мало изучены. В связи с чем, установление физических закономерностей и особенностей указанных методов кристаллизации гетероструктур InGaPAs/GaAs(InP), GaP/Si, AlGaAs/Si для фотоэлектрических преобразователей указанными методами представляется весьма актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

На сегодняшний день существует большое количество работ посвященных получению и исследованию гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$ различными методами. Однако, особенности и закономерности кристаллизации гетероструктур InGaPAs/GaAs(InP), GaP/Si, AlGaAs/Si методами ЖКТГ, ИЛК и ЛК для фотоэлектрических преобразователей мало изучены.

Цель и задачи

Целью диссертационной работы является исследование основных физических закономерностей и особенностей кристаллизации гетероструктур InGaPAs/GaAs, InGaPAs/InP, GaP/Si, AlGaAs/Si, которые определяют фотоэлектрические характеристики и расширяют функциональные возможности высокоэффективных фотопреобразователей на их основе.

Для достижения указанной цели в работе поставлены следующие задачи:

1. Исследовать особенности жидкофазной кристаллизации гетероструктур InGaPAs/GaAs и InGaPAs/InP в поле температурного градиента.

2. Исследовать возможность лазерной кристаллизации нанослоев GaP, AlGaAs на подложках кремния и создание на их основе фотопреобразователей в едином технологическом цикле.

3. Определить технологические параметры процесса ионно-лучевой кристаллизации нанослоев InGaAs на подложках GaAs для обеспечения условий получения, контролируемых по размеру, формам и составу наноструктур.

4. Провести моделирование основных зависимостей фотоэлектрических параметров: тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, КПД, спектральных характеристик фотоэлектрических преобразователей.

Положения, выносимые на защиту

1. Жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента позволяет получать многокомпонентные гетероструктуры InGaPAs/GaAs и InGaPAs/InP с требуемыми параметрами для фотопреобразователей: спектральный диапазон 300-1100 нм, ток короткого замыкания 46,26 мА, напряжение холостого хода 1,103 В и КПД 45,04 %.

2. При лазерной кристаллизации нанослоев GaP и AlGaAs на подложках кремния p-типа проводимости образуется n-слой в кремнии за счет диффузии фосфора и мышьяка, что позволяет создавать в едином технологическом цикле фотопреобразователи с внешним квантовым выходом ~0,85 и спектральном диапазоне от 200 до 1400 нм.

3. В процессе ионно-лучевой кристаллизации твердых растворов InGaAs на подложках арсенида галлия при использовании ионно-плазменного источника с регулируемой энергией ионов аргона 700-1200 эВ в высоковакуумной ростовой камере при давлении 10^{-7} Па, температуре подложки 550°С, времени осаждения 1-8 минут и величине тока ионного пучка 18-30 мА имеет место рост островковых нанослоев InGaAs имеющие размеры 7-65 нм и высотой 10-30 нм.Увеличение времени процесса, при скорости роста 0,2-0,8 мкм/ч, приводит к увеличению размеров наноостровков и увеличению

роли диффузионных процессов на поверхности арсенида галлия, что ведет к образованию однородной нанопленки InGaAs, необходимой для создания фотопреобразователей с промежуточной подзоной.

4. Введение наночастиц серебра в просветляющие покрытия TiO_2 фотопреобразователя GaInP/GaAs/Ge снижает коэффициент отражения в коротковолновой области (300-450 нм) на 20-25 % при одновременном увеличении в видимой и инфракрасной областях спектра (500-1100 нм) на 10-30 %. Наночастицы серебра в пленках TiO_2 оказывают наибольший эффект на характеристики верхнего каскада GaInP, внешний квантовый выход которого повышается на 20% при содержание наночастиц серебра в исходном растворе $1{,}12\cdot10^{-5}$ моль/л.

5. КПД гетероструктур $Al_{0,8}Ga_{0,2}As/InGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ возрастает при уменьшении концентрации P и In и увеличение толщины активного слоя, достигая максимального значения ~40% при y=1 и h=200 мкм. Для гетероструктур $AlAs_{0,53}Sb_{0,47}/Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}/InP$ КПД резко возрастает до 41,7% при увеличении толщины активного слоя до 25 мкм, а увеличение легирующей примеси в активном слое приводит к росту КПД до 45% при $N_d=1\cdot10^{19}$ см$^{-3}$.

Научная новизна

Научная новизна проделанной работы заключается в достижении следующих результатов:

1. Впервые выявлены физические закономерности и особенности процесса кристаллизации (жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента, лазерной кристаллизации, ионно-лучевой кристаллизации), определяющие фундаментальные характеристики ФЭП.

2. Методом ионно-лучевой кристаллизации, созданы островковые наногетероструктуры InGaAs/GaAs для фотопреобразователей с промежуточной подзоной.

3. Впервые обнаружен эффект влияния наночастиц серебра на

характеристики ФЭП.

4. Методом лазерной кристаллизации, созданы *p*-*n*-переходы внутри подложки *p*-Si при нанесение нанослоев GaP и AlGaAs.

Практическая значимость

Выражается следующей практической и теоретической полезностью:

1. Предложен способ кристаллизации гетероструктур InGaPAs/GaAs(InP) из жидкой фазы в поле температурного градиента для высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей.

2. Предложен способ изготовления ФЭП на основе островковых наногетероструктур InGaAs/GaAs с промежуточной подзоной.

3. Впервые показана возможность выполнения основных стадий изготовления ФЭП: формирование *p*-*n* перехода в подложке Si *p*-типа и кристаллизация широкозонного окна GaP и AlGaAs в едином технологическом цикле.

4. Впервые предложен способ повышения КПД и внешнего квантового выхода за счет внедрения наночастиц серебра в функциональные покрытия покрытия фотоэлектрических преобразователей.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач диссертационного исследования и обсуждение результатов полученных проводились совместно с научным руководителем. Автор лично проводил моделирование электрофизических характеристик гетероструктур. Получение гетероструктур методом лазерной кристаллизации проводилось совместно с Девицким О.А. Получение функциональных покрытий для фото преобразователей проводилась совместно с Кравцовым А.А. Измерение оптических характеристик экспериментальных образцов проводилось в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН совместно с Шварцем М.З. Автор самостоятельно выращивал многокомпонентные гетероструктуры из жидкой фазы в поле температурного градиента и получении наноструктур с промежуточной подзоной методом ионно-лучевой кристаллизации.

Степень достоверности

Достоверность результатов полученных в ходе диссертационного исследования подтверждается: использованием современного оборудования для проведения экспериментальных исследований фотоактивных гетероструктур, согласованием результатов экпериментальных и теоретических исследований. Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, №16.4757.2017/8.9.

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры «Физика и электроника» в ЮРГПУ (НПИ) им. М.И.Платова, на X ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (14-29 апреля, 2014 г., Ростов-на-Дону), на третьемм международном междисциплинарном молодежном симпозиуме «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)» (2-6 сентября 2014 г., Туапсе), на четвертом международном междисциплинарном молодежном симпозиуме «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)» (2-6 сентября 2015 г., Туапсе), II международной научно-технической конференции “Пром-Инжиниринг” (19-20 мая 2016 г., Челябинск), Санкт-Петербург), XXII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (18-24 сентября 2016 г., Краснодар), 4-й школе-конференции с международным участием по оптоэлектронике, фотонике и наноструктурам «SPb OPEN 2017» (3-6 апреля, 2017 г.), Междунар. науч.-практ. конф. по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (24 мая 2017 г., Москва), International Summer School on Crystal Growth and Advanced Materials for Energy Conversion (10-15 July 2017, Bucharest).

Публикации

По результатам исследований опубликовано 4 работы в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 2 работы в рецензируемых журналах входящих в базу данных Scopus, 6 трудов конференций и тезисов докладов.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка литературы из 106 наименований. Общий объем диссертационной работы 121 страница, влючая 53 рисунка.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В первой главе проведен обзор работ по полупроводниковым гетероструктурам на основе кремния и многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^{V}$ для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Рассматриваются гетероструктуры на основе трех- и четырехкомпонентных твердых растворы соединений $A^{III}B^{V}$, а также ФЭП с квантовыми точками (КТ). Рассмотрены основные методики выращивания гетероструктур на основе многокомпонентных твердых растворов, такие как:

- жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента (ЖКТГ);
- ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК);
- лазерная кристаллизация (ЛК).

1.1. Гетероструктуры на основе кремния

Проанализировав литературные источники за последние 20 лет, можно сделать вывод о том, что различные исследовательские группы предпринимают попытки кристаллизации эпитаксиальных пленок соединений $A^{III}B^{V}$ на Si [8-11]. Производство структур $A^{III}B^{V}$ на кремнии, позволяет заменить дорогие подложки из GaAs на дешевые Si, для изготовления традиционных оптоэлектронных устройств на основе $A^{III}B^{V}$, таких как, солнечные батареи и фотоприемники [9-11]. Однако, при выращивании $A^{III}B^{V}$ на основе Si есть ряд проблем. На данный момент основные проблемы выращивания $A^{III}B^{V}$ на основе Si заключаются в следующем [8]:

1. Рост полярного соединения $A^{III}B^{V}$ на неполярной Si подложке, приводит к образованию антифазных доменов большой плотности [12].

2. При выращивании GaAs на основе Si плотность дислокации в пленке может достигать 10^{9}—10^{10} см$^{-2}$ [9], это происходит из-за разницы параметров решеток пленки и подложки, близкой к 4 %.

3. В процессе охлаждения возможно образование большого количества дислокаций и трещин в пленке GaAs [13], обусловлено это разницей

в коэффициентах термического расширения (КТР).

Первая проблема и решается использованием Si подложек отклоненных от сингулярной плоскости (001) на 4° —6°, но вторая и третья до сих пор решаются. Авторами [9] предприняты попытки снижения плотности дислокаций в рабочей части пленки GaAs менее чем до 10^6 см$^{-2}$, при помощи использования буферных слоев GeSi. При этом, время жизни неосновных носителей заряда в GaAs на основе Si превысило 10 нс [8]. Что дало возможность для изготовления ряда приборов которые работают на неосновных носителях заряда, таких, как СЭ, со свойствами, приближающимися к приборам, изготовленным на основе соединений $A^{III}B^{V}$ [14]. При выращивании соединений $A^{III}B^{V}$ на основе Si неприемлемо использование высокотемпературной обработки, которая улучшает кристаллическое совершенство структур, что значительно уменьшает КПД ФЭП на основе Si.

Известно, что широкое применение Si в оптоэлектронике связано с широким набором физико-химических свойств и низкой стоимостью [15]. Однако, применение Si связано с некоторыми ограничениями, такими как:

1. Низкое быстродействие, связанное с невысокой подвижностью носителей заряда в Si [5]. Это ограничение может быть преодолено посредством замены электрических соединений оптическими [8]. Однако, при этом возникают трудности в изготовлении микросхем на основе Si, объединяющих функции передачи и обработки электрических и оптических сигналов.

2. Непрямозонность энергетической структуры Si. Дно зоны проводимости и потолок валентной зоны в пространстве энергии-импульса не совпадают. Подвижные носители заряда встречаются с центрами безызлучательной рекомбинации (ловушками или дефектами) намного быстрее, а энергия выделяющаяся в процессе идет на образование фононов [5]. Основными способами решения этой проблемы являются: 1) формирование массивного Si с небольшой концентрацией центров безызлучательной

рекомбинации, 2) переход к структурам с пониженной размерностью, что решает проблему непрямозонной структуры Si путем перехода к энергетическому спектру квантовых точек [16].

В работе [17] сообщается что для изготовления ФЭП наряду с монокристаллическим используют и пористый Si. Этот материал, содержит в своей структуре нанокристаллы Si, а также нанокомпозиты на его основе [8-17]. Помимо этого, пористый Si дешев в изготовлении. Но, он имеет существенные недостатки: 1) с течением времени пористый Si существенно меняет свои характеристики, 2) структура и свойства материала сильно зависят от методики его получения [8].

С другой стороны твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^{V}$ лишены вышеперечисленных недостатков. В таких структурах посредством изменения состава возможно управление шириной запрещенной зоны [18]. Электронные свойства полупроводниковых соединений на основе $A^{III}B^{V}$ существенно превосходят свойства кремния [19]. Кроме того, высокая подвижность основных носителей заряда дает возможность структурам на основе соединений $A^{III}B^{V}$ работать на частотах значительно выше чем структурам на основе Si [20].

В самом начале развития оптоэлектроники для создания устройств использовались структуры на основе Si [8]. Но с развитием технологий широкое применение получили приборы на основе соединений $A^{III}B^{V}$. Это позволило создавать полупроводниковые фотоприемные устройства и приступить к их широкому применению в различных областях науки и техники. По этой причине в дальнейшем нет оснований рассматривать ФЭП на основе монокристаллического и аморфного Si, а перейти к рассмотрению фотоприемных устройств на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$.

1.2. Гетероструктуры на основе соединений $A^{III}B^{V}$

Авторами [5] показано что гетероструктуры на основе $A^{III}B^{V}$ для фотовольтаического преобразования солнечного света, такие как GaAs,

AlGaAs, InGaPAs, обладают почти идеальными характеристиками. Ограничением для использования этих структур в солнечных элементах в качестве поглощающих материалов является высокая себестоимость.

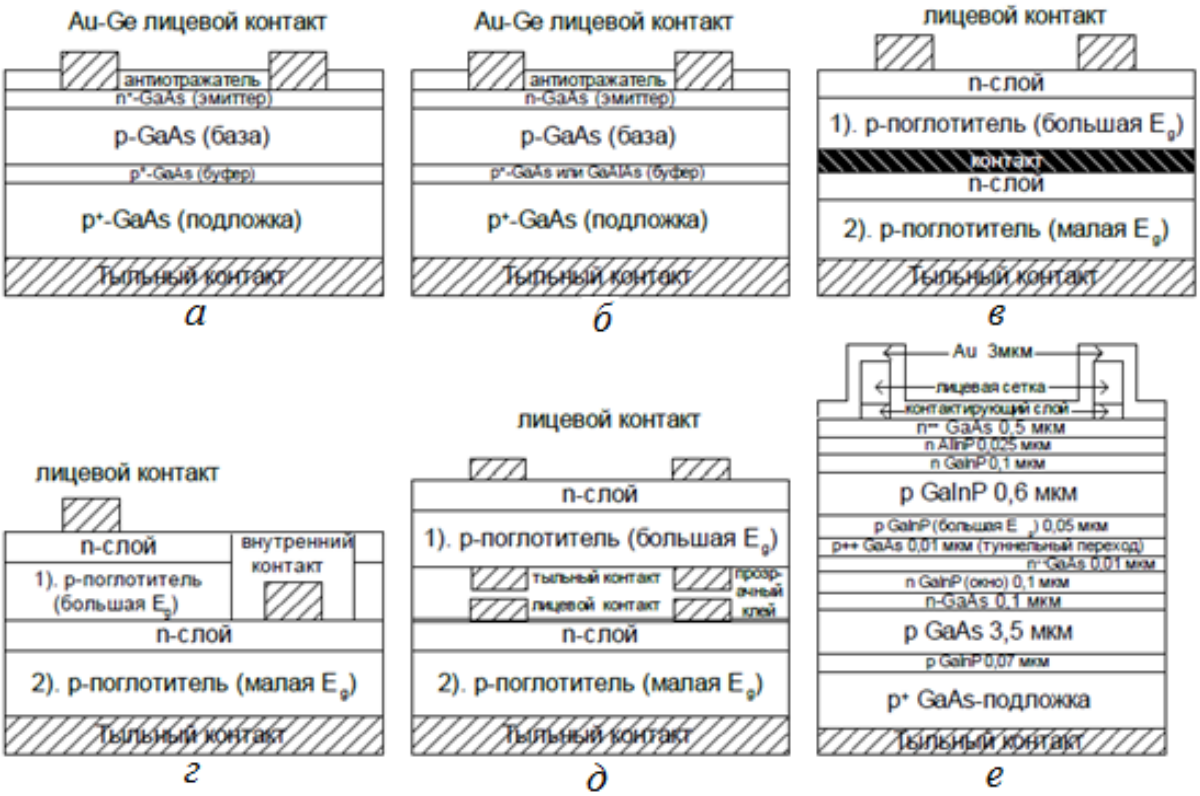


Рисунок 1.1 - Типы конструкций солнечных элементов на основе $A^{III}B^{V}$ полупроводников: *а*) с гомогенным *p-n*-переходом *б*) с гетерогенным *p-n*-переходом; *в*) двухпереходный с двумя выводами; *г*) двухпереходный с тремя выводами; *д*) двухпереходный с четырьмя выводами; *е*) гетерогенный с GaAs/GaInP переходом

На основе полупроводниковых структур $A^{III}B^{V}$ формируют как однопереходные, так и многопереходные фотоприемные устройства (рисунок 1.1). Поглощающие слои $A^{III}B^{V}$ выращивают различными методами, такими как, жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента (ЖКТГ) [1-3], ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК) [4-6], лазерная кристаллизация (ЛК) [1, 2]. Как правило, выращивание полупроводниковых гетероструктур происходит на бинарных подложках, наиболее часто в качестве основы из всего спектра полупроводниковых соединений используют GaAs и InP. В выращенные слои твердых растворов возможно введение примесей III-

валентных металлов. По сравнению с тонкопленочными солнечными элементами (СЭ), полупроводниковые СЭ на основе $A^{III}B^{V}$ имеют толщину до 210 мкм [21], что значительно увеличивает расход материала на производство таких СЭ и соответственно увеличивает себестоимость. С целью компенсировать высокую цену на производство таких структур, необходимо значительно увеличить КПД СЭ, путем создания многопереходных устройств, в которых комбинируются поглотители с большими и малыми значениями ширины запрещенной зоны. Также, для увеличения КПД таких структур применяются концентраторные системы из линз или зеркал (рисунок 1.1) [22].

В настоящее время ведущими фирмами производящим СЭ являются PVI, Entech, Amonix, Sunpower, Spectrolat [23]. Их СЭ используются в космической промышленности и показывают среднюю эффективность ~ 30%, а модули ~ 17%, данные показатели являются лучшим среди всех ФЭП. На данный момент нет оснований ожидать весомого прорыва в технологии производства бинарных СЭ $A^{III}B^{V}$. Для повышения КПД СЭ $A^{III}B^{V}$ необходимы изменения в конструкции, которые достигаются путем введения новых слоев, но это неизбежно ведет к усложнению технологической оснастки и повышению затрат на производство.

Для бинарных гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$ характерными являются дискретные области спектральной чувствительности в инфракрасном диапазоне, а также, в таких гетероструктурах отсутствует возможность подбора пары хорошо согласующихся по параметрам кристаллической решетки соединений [2].

В свою очередь, переход к тройным соединениям на основе $A^{III}B^{V}$ дает возможность расширить спектральный диапазон, и благодаря возможности управления шириной запрещенной зоны E_g сделать его непрерывным [5, 24].

Дальнейшее увеличение числа компонентов до четырех позволяет увеличить количество степеней свободы K, что в свою очередь дает возможность перейти к независимому управлению все большим числом параметров многокомпонентной системы. Число степеней свободы K можно

вычислить из соотношения $K=M+N-2$, где M и N – число атомов третьей или пятой групп. Следовательно, бинарное соединение имеет нулевую степень свободы, тройное соединение одну, а четверное соединение две. Поэтому, в четверных гетероструктурах возможно независимое управление такими параметрами как ширина запрещенной зоны E_g и постоянная кристаллической решетки.

1.3. Гетероструктуры на основе многокомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$

1.3.1. Гетероструктуры на основе трехкомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$

В работе [27-31] показано что дополнительные возможности для создания СЭ открывает использование трехкомпонентных твердых растворов. Среди всего многообразия полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$, наибольшее распространение для создания СЭ получили твердые растворы в системе AlGaAs [30]. Благодаря близости параметров решеток GaAs и AlAs и оптимального значения ширины запрещенной зоны GaAs.

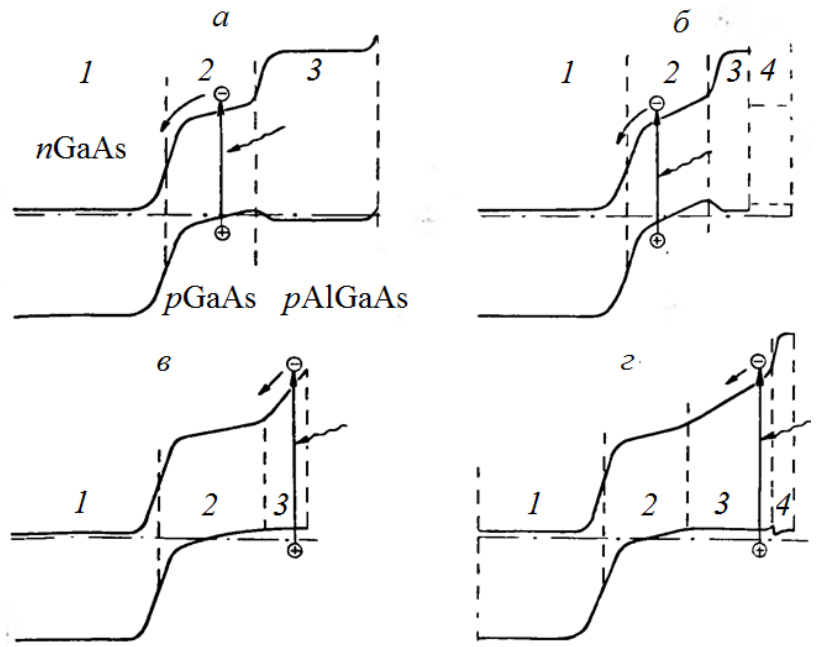


Рисунок 1.2 - Зонные модели (*а*—*г*) твердых растворов *p*AlGaAs-*p*GaAs—*n*GaAs для преобразователей концентрированного солнечного излучения.

На рисунке 1.2 и 1.3 [32] показаны основные виды гетероструктур на основе твердых растворов AlGaAs, используемых для ФЭП. Зонные диаграммы приведенные на рисунке 1.2 и 1.3 соответствуют гетероструктурам со встроенными переходными слоями в AlGaAs—GaAs гетеропереходы, которые сглаживают потенциальные барьеры.

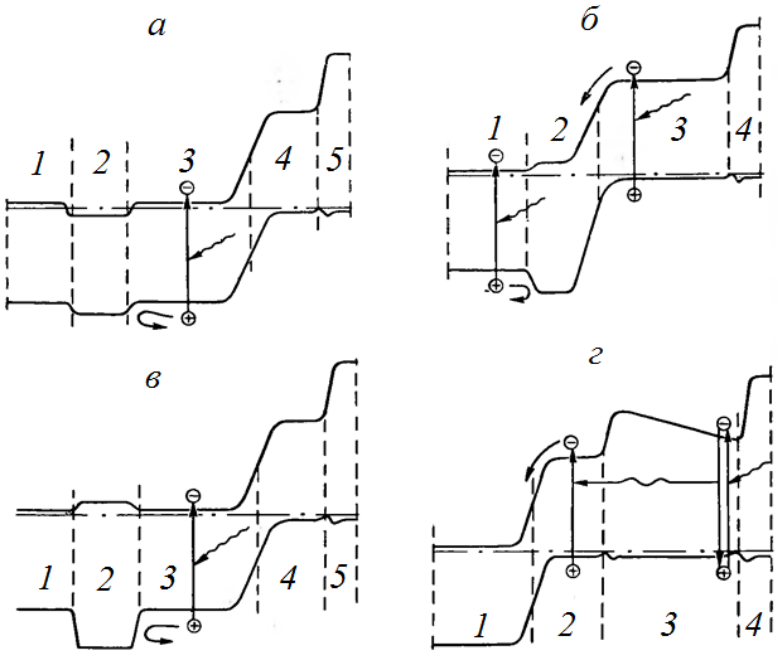


Рисунок 1.3 - Зонные модели твердых растворов AlGaAs (*а, в*) - для концентраторных солнечных элементов с тыльным потенциальным барьером (*б*) – для структур имеющим широкозонный тонкий слоей в области объемного заряда, (*г*) – для гетероструктур с промежуточным преобразованием солнечного излучения в люминесцентное

При выращивании данных гетероструктур основное внимание уделялось достижению эффективного преобразования излучения. Это достигается посредством обеспечения: широкого спектрального диапазона ФЭП, минимального внутреннего сопротивления.

В качестве подложки в гетерострктурах *n*GaAs—*p*GaAs—*p*AlGaAs используется *n*GaAs с концентрацией основных носителей заряда (1—5)·10^{17} $см^{-3}$ [33], полученная методом эпитаксиального выращивания из жидкой фазы. Аналогично получают слой *p*GaAs с концентрацией основных

носителей заряда 10^{18}—10^{19} см$^{-3}$ толщиной 0,5—3,0 мкм [33], $Al_xGa_{1-x}As$ легированный Zn или Be, получают за счет диффузии одной из этих примесей.

Диффузионный метод позволяет создавать тянущее квази электрическое поле, благодаря возникновению градента концентрации носителей заряда (рисунок 1.2) [34]. Он способствует увеличению эффективной длины диффузионного смещения носителей заряда, генерируемых светом в *p* слое GaAs, при высокой концентрации акцепторов (~ 10^{20} см$^{-3}$ вблизи гетерограннцы) [35], а также позволяет уменьшить сопротивления растекания фронтального слоя.

Один из парных вариантов гетероструктуры представлен на рисунке 1.2 *а* [36, 37], в которой невысокое сопротивление растекания фронтальной *p*-области обеспечивается толстым слоем (10—20 мкм) (3) *p* $Al_xGa_{1-x}As$, (x=0,7—0,8). К недостатку данной структуры можно отнести низкую чувствительность СЭ в коротковолновой области излучения (λ<0,5—0,6 мкм) вследствие поглощения света в толстом слое гетероструктуры.

Уменьшение толщины широкозонного окна позволяет повысить количество фотонов поглощенных в области *p-n* перехода, тем самым повышая эффективность преобразования гетероструктур [38]. При этом удается существенно снизить сопротивление растекания путем увеличения концентрации примеси и толщины слоя 2 (*p*GaAs). Уменьшение контактного сопротивления на поверхности гетероструктуры достигается путем добавления дополнительного слоя 4 (*p*GaAs), стравливаемого в участках, свободных от контактов (рисунок 1.2).

Другим способом улучшения фоточувствительности в коротковолновой области является – использование в качестве фронтального слоя 3 твердого раствора переменного состава с шириной запрещенной зоны увеличенной к облучаемой поверхности [39-41].

Тянущее поле градиента E_q позволяет снизить роль поверхностной рекомбинации носителей заряда генерированныхв поверхностном слое, а

также повысить эффективную длину диффузионного смещения (рисунок 1.3, *в*).

В трехкомпонентных твердых растворах увеличивают градиент E_q для повышения скорости «оттока» носителей от поверхности [42]. На рисунке 1.3, *г* видно, что уменьшение роли поверхностной рекомбинации носителей заряда может быть получено и в структуре с градиентом E_q и дополнительным широкозонным тонким слоем 4, который является прозрачным для коротковолнового излучения [43]. Работа при больших степенях концентрирования излучения, значительное уменьшение сопротивления растекания фронтального слоя и, следовательно, обеспечение полного собирания генерированных светом электронов, достигается благодаря снижению градиента E_q в слое 3 и увеличение его толщины за счет слоя 4 [44].

При высоких уровнях облучения в твердых растворах с градиентом E_q появляется объемная фото-ЭДС [45]. Которая в теории обеспечивает, за счет уменьшения потерь энергии квантов, повышение КПД СЭ. Но, в таких плавных гетероструктурах, объемный фотоэффект для повышения КПД использовать не удается, потому что этот эффект наблюдается исключительно при высоких уровнях освещения и невысоких концентрациях основных носителей заряда, что существенно снижает напряжение на гетероструктуре при протекании фототока.

В работе [27] сообщается что, в структурах имеющих только тыльный потенциальный барьер улучшается собирание носителей заряда, генерированных в базовой области длинноволновым светом. Этот барьер обеспечивается введением промежуточного слоя 2 (рисунок 1.3 *а, в*), сделанного из n^+GaAs [46] с уровнем легирования, значительно выше, чем в базовом слое 3 (рисунок 1.3, *б*), либо из слоя $Al_xGa_{1-x}As$ (рисунок. 1.3 *в*) [47, 48].

На рисунок. 1.3 *б*, показана структура, в которой широкозонный тонкий слой 2 (*n* $Al_xGa_{1-x}As$) расположен на границе *n*- и *p*- областей [31]. Наличие переходного слоя позволяет, генерированным в слое 3, электронно-дырочным

парам беспрепятственно разделятся *p*-*n*-переходом. В данной структуре значительно увеличена E_q в области объемного заряда *p*-*n* перехода и существенно снижена рекомбинационная составляющая обратного тока насыщения, что дало возможность [46] при прямой солнечной засветке ($i_{к.а}$~$3\cdot10^{-3}$ А/см^2) реализовать исключительно инжекционный механизм протекания тока.

Осуществлять высокоэффективное преобразование широкополосного излучения в рекомбинационное, позволяют высокизначения внутреннего квантового выхода (~100 %), излучательной рекомбинации в GaAs и твердых растворах $Al_xGa_{1-x}As$, близких по составу к GaAs [27-32]. Данный принцип заложен в основу СЭ с промежуточным преобразованием солнечного излучения в люминесцентное (рисунок. 1.3, *г*) с дальнейшим использованием люминесцентного излучения для генерации в области *p*—*n*-перехода электронно-дырочных пар [32]. Структура данного СЭ содержит дополнительный слой 3. С уменьшением ширины запрещенной зоны к облучаемой поверхности. Фотолюминесцентное преобразование солнечного излучения осуществляется в узкозонной части.

Рекомбинационное излучение почти без поглощения проходит через слой 3 до *p*—*n*-перехода. Благодаря чему слой 3 можно сделать довольно толстым (30—50 мкм) [27], что в свою очередь позволяет эффективно преобразовывать концентрированное 1000-кратно солнечное излучение и дает возможность достигнуть малого сопротивления растекания *p*—области. Поверхностная рекомбинация устраняется введением широкозонного фронтального слоя, данный слой может быть выполнен довольно тонким (<1 мкм) [28], посредством чего такие ФЭП имеют высокую фоточувствительность в коротковолновой части солнечного излучения. В таких структурах потери на фотолюминесцентное преобразование можно снизить до 10 % и менее [27].

Трехкомпонентные гетероструктуры на основе соединений $A^{III}B^{V}$ обширно используются для создания фотоприемных устройств. В СЭ на

основе гетероструктур *n*GaAs—*p*GaAs—*p*AlGaAs получены высокие значения коэффициента полезного действия при преобразовании концентрированного и прямого солнечного излучения, но для дельнейшего повышение КПД необходимо введение дополнительного четвертого компонента.

1.3.2. Гетероструктуры на основе четырехкомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$

Дальнейшее повышение совершенства гетерограницы слой-подложка и увеличение КПД достигается введением четвертого компонента в трехкомпонентный твердый раствор, благодаря чему происходит расширение спектрального диапазона СЭ. При помощи четырехкомпонентных соединений $A^{III}B^{V}$ решается задача создания высокоэффективных ФЭП [47]. Использование таких гетероструктур позволяет создавать изопериодные эпитаксиальные структуры на бинарных подложках для значительного интервала составов [1-7].

Основным преимуществом четырехкомпонентных гетероструктур перед тройными является независимое управление параметрами структуры (возможно изменение E_g при сохранении периода решетки) [15-16].

В работах [17-26] описаны причины дефектообразования в полупроводниковых твердых растворах на основе соединений $A^{III}B^{V}$. При гетероэпитаксии существенную роль в дефектообразование вносят следующие факторы:

1) несоответствие периодов решеток подложки и слоя Δa;

2) различие коэффициентов термического расширения $\Delta\alpha$ (КТР) сопрягающихся на границе материалов;

3) наследование дефектов из основного материала;

4) наличие градиента по толщине наращиваемого слоя dc/dx.

Напряжения несоответствия $\sigma_{\Delta a}$ образуются при различии в периодах решетки сопрягающихся на гетерогранице структур [48]. В зависимости от значений несоответствия периодов решеток подложки и слоя Δa в довольно широких пределах изменяется величина напряжений несоответствия [49].

В процессе выращивания полупроводниковых гетероструктур при температуре кристаллизации ($T \geq 900$ K), возникают напряжения несоответствия, в связи с этим, в самом процессе кристаллизации велика вероятность их релаксации с образованием дислокаций несоответствия и других дефектов [50].

Напряжения возникающие из-за различия КТР сопрягающихся на гетерогранице структур, появляються при охлаждении твердого раствора от температуры гетероэпитаксии до комнатной [51].

При наличии градиента состава эпитаксиального слоя возникает градиент периода решетки, как в толщине слоя, так и вдоль его поверхности, в результате чего вознкают напряжения.

В работе [3] было продемонстрировано что использование четырехкомпонентных гетероструктур полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ в качестве эпитаксиального слоя на подложках соединений $A^{III}B^{V}$ позволяет независимо регулировать ширину запрещенной зоны, период решетки и коэффициент термического расширения. В таких гетероструктурах величины $\sigma_{\Delta a}$ и $\sigma_{\Delta \alpha}$ могут быть довольно малыми. Также, высокое качество полупроводниковых четырехкомпонентных гетероструктур соединений $A^{III}B^{V}$ необходимо для большой диффузионной длины неосновных носителей, что в свою очередь обеспечивает высокую эффективность собирания фотоносителей, которая необходима для фотоприемников и фотопреобразователей [3, 53-56]. Поэтому в четырехкомпонентных гетероструктурах большую роль может играть наследование дефектов из подложки.

1.4. Квантово-размерные гетероструктуры

В настоящий момент бурно развивается производство ФЭП на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ предложенными Ж.И. Алферовым в 1966 году [57].

Авторами [58] показано что основной недостаток фотоэлементов на

основе Si по сравнению с ФЭП на основе соединений $A^{III}B^{V}$ является значительно меньший КПД, меньшая температурная и радиационная стабильность, низкая эффективность преобразования концентрированного солнечного излучения. Но у ФЭП на основе $A^{III}B^{V}$ существует целый ряд факторов которые ограничивают его КПД [58-61].

Одним из таких факторов являются потери на термализацию носителей [62] при преобразовании солнечного излучения. Большая часть энергии фотонов теряется при термализации, за счет того что E_g ФЭП должна быть небольшой, для поглощения как можно большей части солнечного спектра, но, высокоэнергичные фотоны, находящиеся в коротковолновой части спектра, порождают «горячие» электронно-дырочные пары, что и ведет к потерям. Самым распространенным и наиболее эффективным подходом для решения этой проблемы, в настоящее время, является объединение однопереходных СЭ с различной шириной E_g через коммутационные туннельные диоды в каскадные полупроводниковые ФЭП [58, 63]. Высокая эффективность использования спектра солнечного излучения достигается путем уменьшения ширины E_g материалов образующих *p-n*-переход, что обеспечивает эффективное поглощение фотонов в определенном диапазоне энергий каждым элементом входящим в состав каскадного ФЭП. Но увеличение количества элементов каскада неизбежно ведет к существенному усложнению конструкции ФЭП, посредством увеличения числа коммутационных туннельных диодов и гетерограниц, что приводит к возрастанию внутренних потерь и увеличению последовательного сопротивления ФЭП. Также, количество материалов обеспечивающих хорошее согласование постоянных кристаллических решеток подложки и слоя существенно ограничено. В результате вышеперечисленные факторы ограничивают максимальное количество переходов [58].

Чтобы повысить эффективность преобразования солнечного излучения необходимо найти способ использования фотонов с энергией меньше ширины E_g подложки, и понизить потери на термализацию носителей. В настоящее

время существует множество способов для решения указанных проблем, одним из которых является использование каскадных ФЭП [64]. Расчеты по методу Шокли–Квайссера, показывают, что максимальная теоретическая эффективность каскадного ФЭП, для неконцентрированного солнечного излучения КПД четырехкаскадного ФЭП достигает 53%, трехкаскадного — 49%, двухкаскадного - 42%. Для ФЭП с бесконечно большим числом каскадов максимальная эффективность достигает 68,2%. Также, для повышения эффективности преобразования солнечного излучения возможно использование ФЭП работающих на эффекте мультипликативной экситонной генерации [57-64]. Данные ФЭП практически не используются на практике по причине низкой скорости мультипиликационной экситонной генерации сравнительно со скоростью излучательной рекомбинации. Фотоны, обеспечивающие процесс экситонной генерации, обязаны иметь энергию больше 3,5 эВ.

Одним из наиболее эффективных ФЭП являются преобразователи с промежуточной подзоной. В таких структурах возможно поглощение фотонов через подзону которая расположена внутри E_g, при условии что энергия фотонов будет меньше ширины E_g [63]. Электрон в промежуточную подзону из валентной зоны переводит один фотон с низкой энергией, после чего другой такой же фотон переводит такой электрон в зону проводимости из промежуточной подзоны, что в результате позволяет повысить КПД. Теоретическая эффективность ФЭП с одной промежуточной подзоной может достигнуть 63%. Благодаря этому можно утверждать, что, данный подход к созданию ФЭП является весьма перспективным.

Перспективным подходом дополняющим концепцию каскадных ФЭП является применении полупроводниковых структур с самоорганизующимися КТ. Решить проблему на термализацию позволяет дискретный энергетическому спектр КТ. Увеличить фототок и расширить спектральный диапазон чувствительности ФЭП возможно управляя формой КТ, размерами и составом матрицы [1, 64]. Процесс эффективного фотоэлектрического

преобразования фотонов с энергией, меньшей ширины E_g исходного материала возможен при использовании энергетических уровней в КТ в качестве подзоны. Данный метод предназначен уменьшить потери, связанные с неполным поглощением солнечного спектра. Такие ФЭП получили название ФЭП с промежуточной энергетическогой подзоной. Многослойную структуру представляют собой ФЭП с промежуточной подзоной. Зонная энергетическая диаграмма таких структур приведена на риунке 1.4

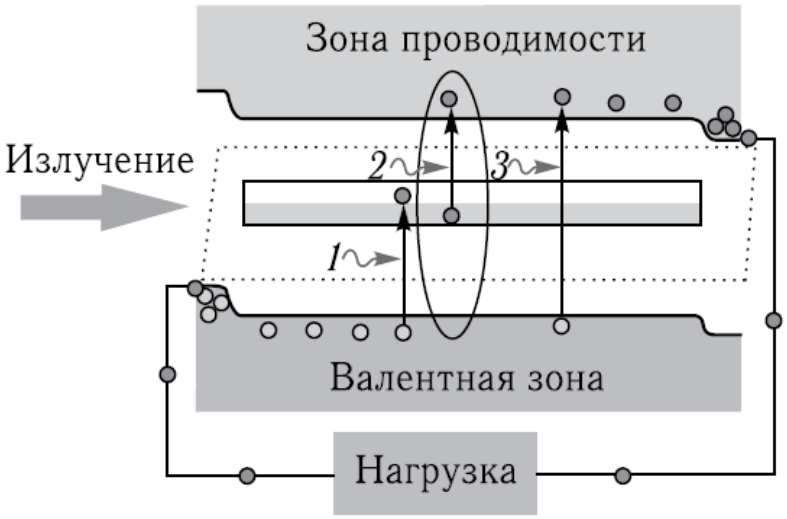


Рисунок 1.4 - Зонная диаграмма ФЭП с самоорганизующимися КТ

В ФЭП с промежуточной подзоной, для генерации дополнительного тока, используются низкоэнергетичные фотоны (с энергией меньше ширины E_g). Дополнительный к основному ток, создается путем поглощения фотонов с энергией больше ширины E_g основного материала. Существует несколько способов перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости через промежуточную подзону. Однако, независимо от механизма, необходимо участие двух фотонов при переходе электрона в зону проводимости из валентной зоны через промежуточную зону. Достигается это условие путем последовательного поглощения двух фотонов с энергией меньшей ширины E_g, которые возбуждают переход электрона в промежуточную из валентной зоны и в зону проводимости с промежуточной зоны. Еще один процесс характеризует переход электрона в зону проводимости из валентной зоны [1, 3].

Существует альтернативный подход заключающийся в ударной ионизации. В данном подходе энергия электрона который возвращается из промежуточной в валентную зону расходуется на переход следующего электрона в зону проводимости из валентной. Для описанного перехода необходимо два фотона — один фотон переводит носитель заряда в промежуточную зону из валентно, другой носитель заряда переводит электрон из промежуточной зоны в зону проводимости. После чего возможно возращение носителя заряда из промежуточной зоны обратно в валентную зону [1-3].

В процессе этого перехода происходит передача энергии посредством ударной ионизации носителю заряда который переходит в зону проводимости из промежуточной зоны. В результате этих процессов при поглощении двух фотонов возможно генерирование пар носителей заряда. Кроме того, необходимо учитывать, обратные процессы — Оже-рекомбинацию и люминесценцию [1, 3, 64].

1.5. Методы кристаллизации гетероструктур

1.5.1. Жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента

Метод ЖКТГ представляет собой один из вариантов метода жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). В различных источниках можно встретить следующие эквиваленты данного термина: 1) зонное проплавление, 2) зонная плавка с градиентом температуры и др. Авторами [5], отмечалось, как наиболее целесообразное использование терминов: 1) неконсервативная жидкофазная эпитаксия в градиентном силовом поле, 2) градиентная жидкофазная кристаллизация, 3) формирование в поле температурного градиента. Выбор подобных формулировок объясняется тем что, многокомпонентные полупроводниковые гетероструктуры представляют собой результат сложного процесса, в данном процессе основную роль играют синтез и взаимодействие компонентов в жидкой фазе. В итоге, получаемый

слой значительно отличается от «перекристаллизуемого источника» по структуре и составу.

Из большого количества способов получения гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$ преимущественное распространение получили жидкофазные методы кисталлизции гетероструктур, и в частности метод жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента [2, 5, 65].

Как и любой метод выращивания полупроводниковых соединений метод ЖКТГ имеет свои преимущества и недостатки перед другими методами.

К недостаткам метода ЖКТГ можно отнести возникновение напряжений связанных с различием периода решеток пленки и подложки [66-68].

Преимуществами метода жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента являются [5, 66-68]:

1. Высокие скорости роста многокомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$;

2. Большой выбор легирующей примеси;

3. Относительная простота технологической установки;

4. При получении гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$ есть возможность регулировать отклонения состава от стихиометрии;

5. Метод жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента является экономически выгодным. Он не требует большого количества исходных материалов благодаря небольшой толщине жидкой зоны и возможности повторного использования одного и того же расплава.

1.5.2. Ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК)

Метод ионно-лучевой кристаллизации (ИЛК) является относительно простым благодаря чему и представляет особый интерес как альтернативный метод выращивания полупроводниковых гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$ [68, 69]. Изначально метод ИЛК применялся для нанесения тонких пленок диэлектриков и металлов [60, 68], а также для нанесения просветляющих покрытий, но с развитием технологий стало возможно

получение многокомпонентных гетероструктур $A^{III}B^{V}$ данным методом.

Данный метод заключается в направленном распылении мишени ускоренными частицами. Поток осаждаемого вещества, образуют распыленные частицы мишени. В основном, материал мишени состоит из отдельных атомов, но возможно использование в качестве мишени кластеров частиц однородных или неоднородных по составу [69]. Частицы испускаемые с поверхности широким угловым и энергетическим распределением со средней энергией ~ 10 эВ [3, 68]. Исключением является случай, когда материал мишени содержит ионную связь. В этом случае только небольшая часть распыляемых частиц находится в заряженном или возбужденном состоянии. В работе [68, 69] впервые были приведены сведения о распылении в газовом разряде. При соударениях ионов с электронами и атомами гетероструктуры, ионы значительно замедляются, а атому передается энергия, которая превосходит энергию связи в узле решетки. Главным образом этот эффект наблюдается при прямых столкновениях с атомами. Также, энергия передается через ионизацию и локальное электронное возбуждение. Это приводит к отталкиванию обусловленному изменением потенциала взаимодействия. Положение атомов в решетке могут сместить выбитые атомы. В том случае когда расположенные на поверхности атомы получают импульс и энергию они испускаются с поверхности мишени. Как правило, атомы испускаться из первого поверхностного атомного слоя (~60%). Остальные атомы испускаются из следующих атомных слоев [1, 3, 60, 68]. Физическим распылением называют процесс удаления поверхностных атомов в ходе столкновительного распыления. Данный процесс не является тепловым. Коэффициентом распыления [60, 68] называется величина характеризующая среднее число атомов который выбивает один ион из поверхности.

Практически значимые скорости кристаллизации возможно получить только при наличии ионного источника с высоким значением плотности тока. Температура мишени не оказывает влияние на частоту процесса выбивания атомов из мишени. Управляя температурой подложки и плотностью потока

атомов, а также скоростью роста возможно изменять структуру осажденного материала [68].

Контролируемая кристаллизация распыленного материала становиться все более востребованной, так как данный метод является универсальным [70]. Данный метод позволяет получать гетероструктуры полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ высокой чистоты и контролируемым составом. Метод ИЛК позволяет значительно улучшить степень адгезии и однородность, а также хорошо контролировать толщину получаемой пленки [69]. При ИЛК процесс эпитаксии идет при температурах значительно ниже, чем в других методах, таких как ЖКТГ. Данный метод позволяет снизить температуру подложки. Одним из неоспоримых преимуществ данного метода является возможность выбора материалов из широкого спектра веществ, таких как, полупроводники, сегнетоэлектрики, смеси металлов и керамических изоляторов [60, 68-70].

1.5.3. Лазерная кристаллизация (ЛК)

Для получения тонких пленок полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ возможно использование метода лазерной кристаллизации (ЛК) [71-74]. Практически сразу после изобретения лазера различные исследовательские группы начали проводить эксперименты по получению гетеростуктур при помощи лазерного испарения. Авторами [75] впервые описано получение пленок методом ЛК. Долгое время лазерное излучение не применялось для испарения мишени, а использовалось для нагрева поверхности [71-72]. Методом ЛК возможно получение тонкопленочных структур как простых, так и сложных материалов. С развитием технологий улучшились параметры лазеров, благодаря чему стало возможным получать не только монокристаллические, но и поликристаллические полупроводниковые структуры. В настоящее время данный метод применяют для получения СЭ [74]. Большое количество возбужденных атомов и ионов в испаренном материале мишени отличает метод ЛК от других методов получения тонких пленок полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$. Эта особенность метода ЛК

позволяет понизить температуру получения полупроводниковых структур, что в свою очередь позволяет улучшить качество получаемой пленки. Перспективность развития ЛК связана с тем что многие технологические операции в процессе изготовлении гетероструктур могут быть проведены исключительно при использовании лазерной кристаллизации слоев. Примером такой операции является получение омических контактов к солнечному элементу [71-74].

ЛК является достаточно сложным процессом, в результате которого путем распыления лазером поверхностных слоев мишени образуется плазменный факел. Затем, компоненты плазменного факела напыляются на подложечный материал образуя на подложке моно- и поликристаллические [73], а также аморфные пленки стехиометрического состава.

Процесс лазерной кристаллизации обобщенно можно поделить на следующие стадии:

1. Распыление материала мишени;

2. Формирование плазменного факела;

3. Перемещение компонентов плазменного факела к поверхности подложки;

4. Рост тонкой пленки посредством осаждения компонентов плазменного факела на подложку.

Основными недостатками метода ЛК являются:

1. Невысокая однородность морфологии поверхности кристаллизуемой тонкой пленки;

2. Присутствие на поверхности кристаллизуемых тонких пленок небольшого количества микрокапель которые ухудшают свойства получаемой пленки.

Основные преимущества метода ЛК:

1. Высокая степень соответствия формируемых тонких пленок составу материала мишени;

2. Высокая чистота кристаллизуемой пленки;

3. Отсутствие загрязнений тонкой пленки в технологической установке;

4. Высокая скорость кристаллизации, которая позволяет получать высокосовершенные тонкие пленки соединений $A^{III}B^{V}$;

5. Низкая температура роста гетероструктур;

6. Высокая морфологическая однородность получаемой тонкой пленки;

7. Возможность получения сплошных полупроводниковых пленок (от десятка нанометров).

Выводы по 1 главе

Проведен анализ преимуществ и недостатков фотоэлектрических преобразователей на основе монокристаллического и аморфного кремния. К достоинствам аморфного Si можно отнести небольшую стоимость по сравнению с монокристаллическим, однако это идет в ущерб качеству ФЭП. Поскольку КПД таких преобразователей существенно снижается, нет оснований предполагать, что данные ФЭП найдут широкое применение. Основной недостаток фотоэлементов на основе Si по сравнению с ФЭП на основе соединений $A^{III}B^{V}$ является значительно меньший КПД, меньшая температурная и радиационная стабильность, низкая эффективность преобразования концентрированного солнечного излучения.

Анализ научно технической литературы показал, что гетероструктуры на основе соединений $A^{III}B^{V}$ обладают почти идеальными характеристиками для фотовольтаического преобразования солнечного света. Ограничением для использования этих структур в солнечных элементах в качестве поглощающих материалов является высокая себестоимость. Для бинарных гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$ характерными являются дискретные области спектральной чувствительности в инфракрасном диапазоне, а также, в таких гетероструктурах отсутствует возможность подбирать пары хорошо согласующиеся по параметрам кристаллической решетки. В свою очередь, переход к тройным соединениям на основе $A^{III}B^{V}$ дает возможность расширить спектральный диапазон, и благодаря возможности управления шириной

запрещенной зоны E_g сделать его непрерывным. Дальнейшее увеличение числа компонентов до четырех позволяет увеличить количество степеней свободы K, что в свою очередь дает возможность перейти к независимому управлению все большим числом параметров многокомпонентной системы. Число степеней свободы K можно вычислить из соотношения $K=M+N-2$, где M и N – число атомов третьей или пятой групп. Следовательно, бинарное соединение имеет нулевую степень свободы, тройное соединение одну, а четверное соединение две. Поэтому, в четверных гетероструктурах возможно независимое управление такими параметрами как ширина запрещенной зоны E_g и параметр кристаллической решетки. Но у ФЭП на основе $A^{III}B^{V}$ существует целый ряд факторов которые ограничивают его КПД. Одним из таких факторов являются потери на термализацию носителей при преобразовании энергии СЭ. Для повышения КПД СЭ на основе соединений $A^{III}B^{V}$ необходимы изменения в конструкции которые достигаются путем введения новых слоев, но это неизбежно ведет к усложнению технологической оснастки и повышению затрат на производство.

Одним из наиболее эффективных подходов для решения указанной проблемы является применение полупроводниковых наноструктур с самоорганизующимися квантовыми точками (КТ). В таких структурах благодаря дискретному энергетическому спектру удается решить проблему потерь на термализацию [5]. Также, возможно контролируемо изменять край зоны поглощения дополнительного перехода на КТ [6], управляя размерами, составом матрицы и формой КТ, что позволяет при сохранении псевдоморфного роста расширить спектр фоточувствительности и значительно увеличить фототок ФЭП на КТ.

Рассмотрены основные методики выращивания многокомпонентных твердых растворов, такие как: жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента (ЖКТГ), ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК), лазерная кристаллизация (ЛК).

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$/GaAs (InP), GaP/Si, AlGaAs/Si.

2.1. Зависимость параметров $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ от стехиометрического состава

Развитие оптоэлектроники первоначально основывалось на использовании элементарных полупроводников - германия и кремния. При использование четырехкомпонентных твердых растворов (ЧТР) соединений $A^{III}B^{V}$, для *p-n* перехода, появляется независимо менять ширину запрещенной зоны и период решетки полупроводниковых слоев. Данные преимущества открывают новые возможности для создания оптоэлектронных гетероструктур, обладающих высоким кристаллическим совершенством, перекрывающих широкий спектральный диапазон.

Для моделирования солнечных элементов на основе $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ требуется знать зависимость параметров твердого раствора от их стехиометрического состава [75]. Для этого был произведен расчет параметров четырехкомпонентного твердого раствора с помощью программного пакета MatLab.

Ширина запрещенной зоны E_g является наиболее важным параметром для фотоэлектрических преобразователей так как определяет спектральный диапазон поглощения света. Для прогнозирования ширины запрещенной зоны четырехкомпонентного твердого раствора используется двухступенчатая последовательность [76]. Первоначально необходимо знать значения ширины запрещенной зоны для четырех возможных бинарных соединений составляющих четырехкомпонентный GaInPAs: GaAs, GaP, InAs и InP. Эти значения доступны для большинства материалов $A^{III}B^{V}$ в литературе [75]. Существует также четыре возможных тройных соединения: GaInAs, GaInP, GaPAs, InPAs. На первом этапе ширина запрещенной зоны вычисляется для каждой тройной системы по известным параметрам бинарного материала. Это вычисление находится на хорошей экспериментальной и теоретической

основе [75-87] с использованием закона Вегарда и концепции «параметра искривления» для запрещенной зоны. В [77] показано, что:

$$T_{ij}(x) = x \cdot B_i + (1-x) \cdot B_j - x \cdot (1-x) \cdot C_{ij}$$

где T_{ij}- запрещенная зона тройного соединения, B_i и B_j- значения запрещенной зоны для бинарных соединений образующих искомое тройное, C_{ij}- нелинейный параметр или параметр искривления определяемый как четырехкратное отклонение значения ширины запрещенной зоны тройного раствора при x=0.5 от линейного значения.

Заключительный этап включает использование композиционной зависимости величины запрещенной зоны для четырех тройных соединений для интерполяции до требуемой запрещенной зоны четырех компонентного соединения. Существует несколько таких методов интерполяции, используемых в [75-87], и хотя они схожи, они также имеют некоторые различия. В настоящей работе применялась процедура интерполяции описанная в [76]. Таким образом искомая ширина запрещенной зоны $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ вычислялась по формуле:

$$E_g(x,y) = \frac{x \cdot (1-x) \cdot ((1-y) \cdot T_{12}(x) + y \cdot T_{43}(x)) + y \cdot (1-y) \cdot ((1-x) \cdot T_{14}(y) + x \cdot T_{23}(y))}{x \cdot (1-x) + y \cdot (1-y)}$$

Поскольку характеристики фотоэлектрических преобразователей зависят не только от ширины запрещенной зоны, были рассчитаны и другие параметры, таких как: диэлектрическая константа, энергия сродства к электрону, плотность состояний валентной зоны и зоны проводимости, подвижность носителей заряда и т.д. Кроме того, огромное влияние на эффективность преобразования оказывает структурное совершенство границ раздела гетеропереходов. В связи с чем были рассчитаны значения постоянной решетки и коэффициента термического расширения, для определения составов твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ изопериодных к подложкам арсенида галлия и фосфида индия.

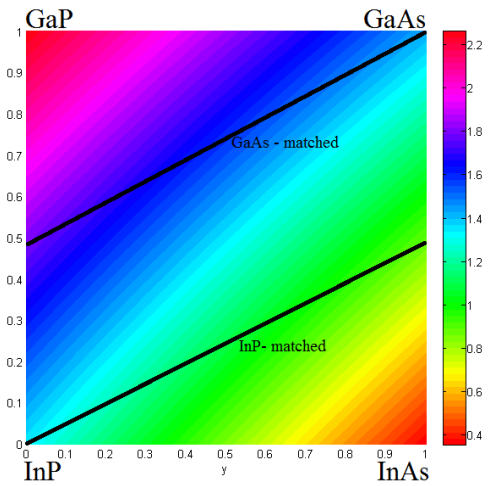


Рисунок 2.1 - Зависимость ширины запрещенной зоны от состава $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$

2.2 Моделирование гетероструктуры InGaPAs/GaAs

Арсенид галлия является самым распространенным полупроводником $A^{III}B^{V}$. Благодаря использованию четырехкомпонентных твердых растворов InGaPAs изопериодных к подложкам GaAs в качестве поглощающего слоя, появляется возможность варьировать ширину запрещенной от 1,424 до 1,8 эВ. В качестве широкозонного окна для структуры InGaPAs/GaAs целесообразно использовать классическое тройное соединение $Al_{0,8}Ga_{0,2}As$, поскольку оно имеет подходящий параметр решетки и коэффициент термического расширения. Кроме того, тонкие слои AlGaAs близкие по составу к AlAs практически прозрачны для солнечного излучения.

Моделирование функциональных характеристик исследуемых гетероструктур осуществлялось с помощью программы AFORS-HET v2.5 разработанной в Берлинском центре материалов и энергии имени Гельмгольца. AFORS-HET является компьютерной программой для построения одномерной модели солнечных элементов на основе гомо- и гетеропереходов. Моделирование солнечных элементов подразделяется на две части: моделирование оптических и электрофизических характеристик. Программа решает одномерные уравнения Пуассона, уравнения транспорта и непрерывности для каждого слоя при заданных граничных условиях и внешнем воздействии.

Были исследованы функциональные характеристики гетероструктуры $Al_{0,8}Ga_{0,2}As/In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$. В качестве широкозонного окна для данной гетероструктуры использовался слой толщиной 50 нм и концентрацией примеси $1\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. Было выявлено влияние стехиометрического состава слоя $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$ на фотоэлектрические свойства исследуемых гетероструктур. Установлено, что КПД исследуемой структуры падает по мере удаления состава $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$ от GaAs (рисунок 2.2)

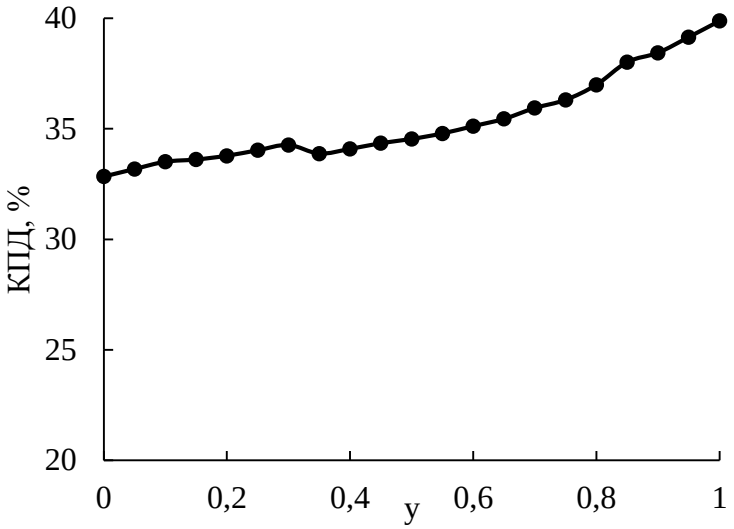


Рисунок 2.2 - Зависимость КПД исследуемой структуры $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ от состава четырехкомпонентного твердого растовора

Из рисунка видно, что максимальный КПД достигается при y=1, что соответствует GaAs, по мере увеличения концентрации фосфора и индия КПД структуры падает, поскольку добавление фосфора приводит к существенному повышению ширины запрещенной зоны, и сужению диапазона поглощаемых длин волн.

Влияние состава пленок $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$ на внешний квантовый выход представлено на рисунке 2.3. При увеличение концентрации фосфора в составе четырех компонентного твердого раствора приводит к небольшому уменьшению квантового выхода в коротковолновой области спектра, и сдвигу границы поглощения от ≈ 900 нм (для арсенида галлия) до 700 нм (для $Ga_{0,48}In_{0,52}P$).

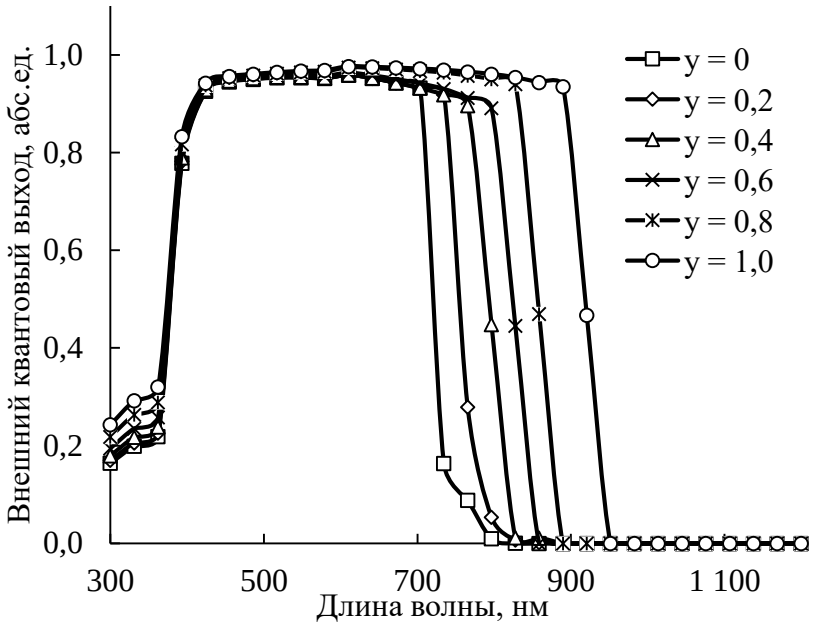


Рисунок 2.3 - Зависимость внешнего квантового выхода исследуемой структуры $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$/GaAs от состава четырехкомпонентного твердого раствора

2.3 Моделирование гетероструктуры InGaPAs/InP

Гетероструктуры на основе четырехкомпонентного InGaPAs выращенного на подложке арсенида галлия показывают более низкие значения тока короткого замыкания и как следствие более низкий КПД по сравнению с солнечным элементом на основе гетероструктуры AlGaAs/GaAs.

В данном параграфе будут рассмотрены фотоэлектрические характеристики гетероструктур на основе InGaPAs выращенные на подложке фосфида индия.

Фосфид индия является прямозонным полупроводником, ширина запрещенной зоны (E_g=1,34 эВ) близка к оптимальной для преобразования солнечного света. Кристаллическая структура фосфида индия соответствует структуре цинковой обманки, постоянная решетки 5,87 А. Ширина запрещенной зоны составов твердого раствора InGaPAs изопериодных к подложкам фосфида индия лежит в диапазоне от 1,34 эВ (для InP) до 0,74 эВ (для $Ga_{0,47}In_{0,53}As$). На рисунке 2.4 представлена зависимость КПД структуры от состава слоя InGaPAs.

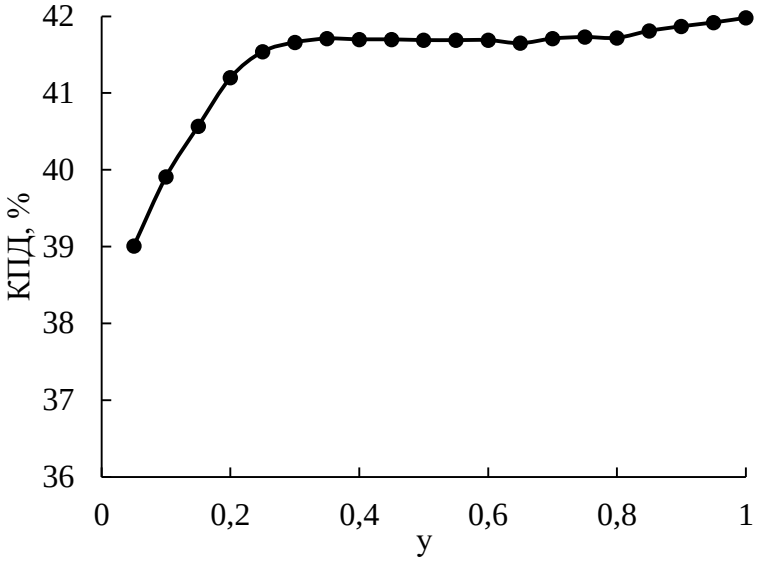


Рисунок 2.4 - Зависимость КПД исследуемой гетероструктуры $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y/InP$ от состава четырехкомпонентного твердого раствора

Как видно из графика данные гетероструктуры выращенные на подложках фосфида индия обладают более высоким КПД, чем полученные на подложках арсенида галлия. Причем их КПД резко возрастает до 41,71% для состава $Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}$ дальнейшее увеличение концентрации мышьяка приводит к небольшому увеличению КПД. Результаты моделирование вольтамперных характеристик показали, что изменение состава практически не влияет на напряжение холостого хода, а ток короткого замыкания растет с 39,95 мА для состава $Ga_{0,02}In_{0,98}P_{0,95}As_{0,05}$ до 43,28 мА для $Ga_{0,47}In_{0,53}As$. Однако, несмотря на согласование периода кристаллической решетки $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ и InP коэффициент термического расширения для них существенно отличается $5,66\cdot10^{-6}$ и $4,6\cdot10^{-6}$ K^{-1} соответственно, что приводит к определенным трудностям при выращивании этой гетероструктуры жидкофазными методами.

Предлагаемая гетероструктура $Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}/InP$ обладает практически полным совпадением периодов решетки и небольшим различием коэффициента термического расширения $4,645\cdot10^{-6}$ и $4,6\cdot10^{-6}$ соответственно, что значительно упрощает получение данной гетероструктуры методом жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента. В качестве широкозонного окна использовался тройной раствор $AlAs_{0,53}Sb_{0,47}$, толщиной

50 нм и концентрацией примеси $1 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. На рисунке 2.5 представлена вольтамперная характеристика данной гетерострктуры.

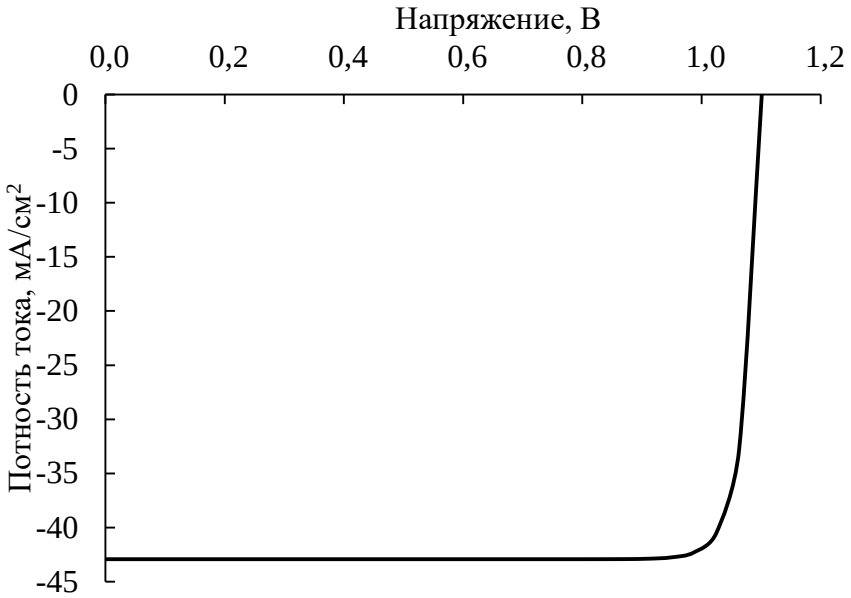


Рисунок 2.5 - Вольтамперная характеристика струтуры $AlAs_{0,53}Sb_{0,47}/Ga0_{,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}/InP$

Напряжение холостого хода данной гетероструктуры равно 1,1 В, ток короткого замыкания - 42,93. Коэффициент заполнения ВАХ составил 88,26 %.

На рисунке 2.6 представлены результаты расчета внешнего квантового выхода фотопреобразователя на основе гетероструктуры $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y/InP$. Как видно из рисунка при увеличении концентрации мышьяка происходит сдвиг границы поглощения поглощения до 1000-1100 нм, вследствие уменьшение ширины запрещенной зоны четырехкомпонентного $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$.

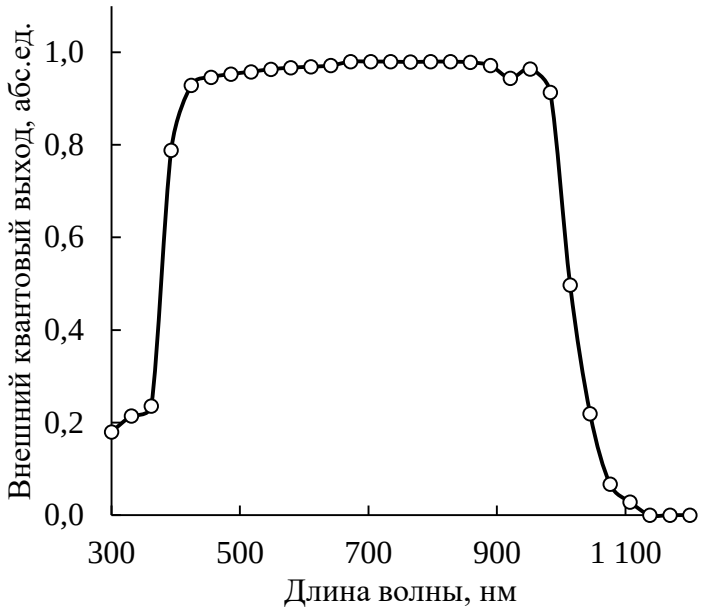


Рисунок 2.6 - Зависимость нешнего квантового выхода от состава слоя $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$

2.3.1 Оптимизация толщины уровня легирования фотоактивного слоя для гетероструктуры InGaPAs/InP

Исследовано влияние толщины базового слоя и концентрации примеси базового слоя на электрофизические и оптические свойства гетероструктуры $AlAs_{0,53}Sb_{0,47}/Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}/InP$ (рисунок 2.7).

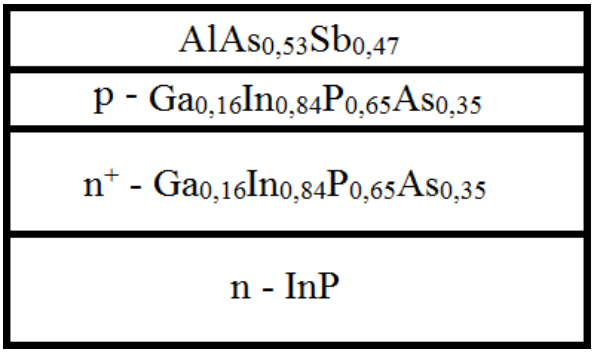


Рисунок 2.7 - Конструкция исследуемой гетероструктуры

Толщина фотоактивного слоя является важным параметром исследуемой гетероструктуры, так как напрямую влияет на количество поглощенных фотонов, и как следствие на КПД гетероструктуры.

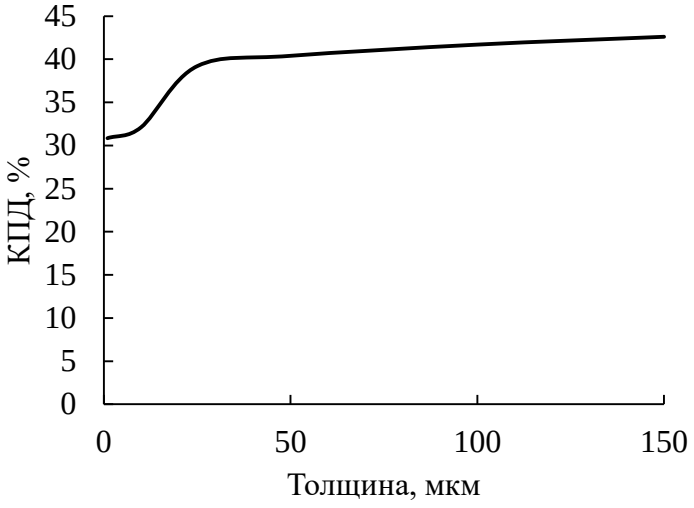


Рисунок 2.8 - Зависимость КПД гетероструктуры от толщины активного слоя

КПД структуры резко возрастает до ~ 40 % при увеличении толщины активного слоя до 25 мкм, дальнейшее увеличение толщины приводит к повышению КПД с 30 % до 42,61 % при 150 мкм (рисунок 2.8). Это связано с тем, что при малой толщине активного слоя фотоны с низкими значениями энергии проходят через активный слой без поглощения. Это приводит к значительному уменьшению уменьшению величины внешнего квантового выхода в длинноволновой области спектра (рисунок 2.9).

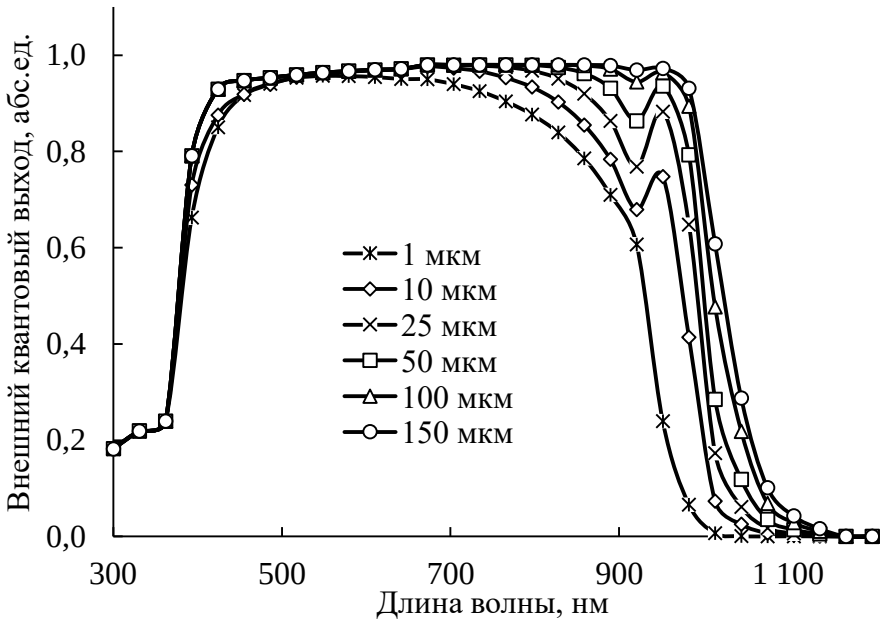


Рисунок 2.9 - Зависимость внешнего квантового выхода от толщины базового слоя

При увеличении толщины базового слоя появляется ярко выраженный пик свидетельствующий о повышении количества поглощенных фотонов с длиной волны 950 нм.

Помимо оптимизации толщины активного слоя, требуется расчет необходимой концентрации примеси для максимизации КПД. Семейство вольт амперных характеристик для различных уровней легирования представлены на рисунке 2.10.

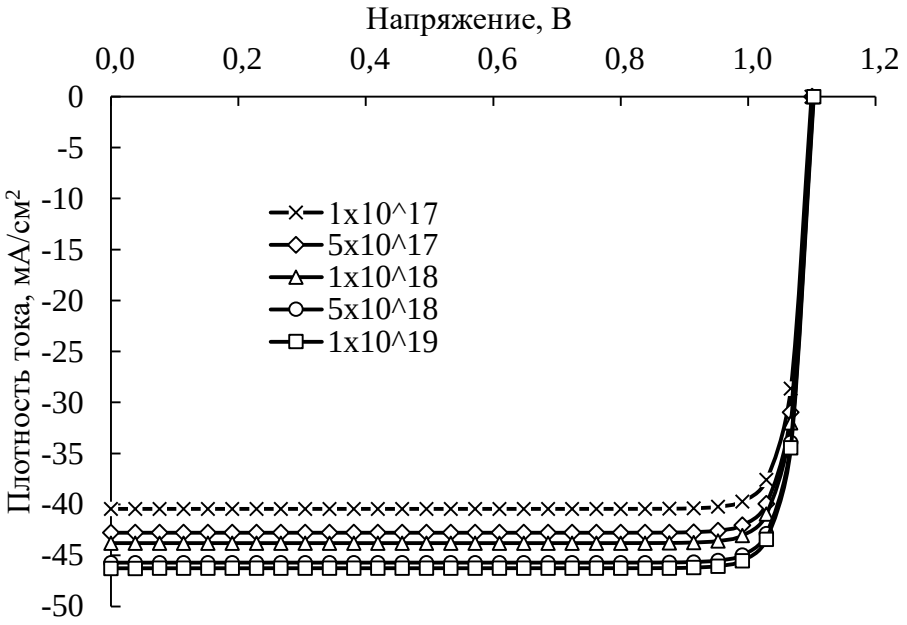


Рисунок 2.10 Зависимость КПД исследуемой гетероструктуры от концентрации примеси базового слоя

Увеличение концентрации примеси до N_D=1·10^{19} см$^{-3}$ в активном слое приводит к росту тока короткого замыкания до 46,26 мА, КПД при этом составляет ~ 45%.

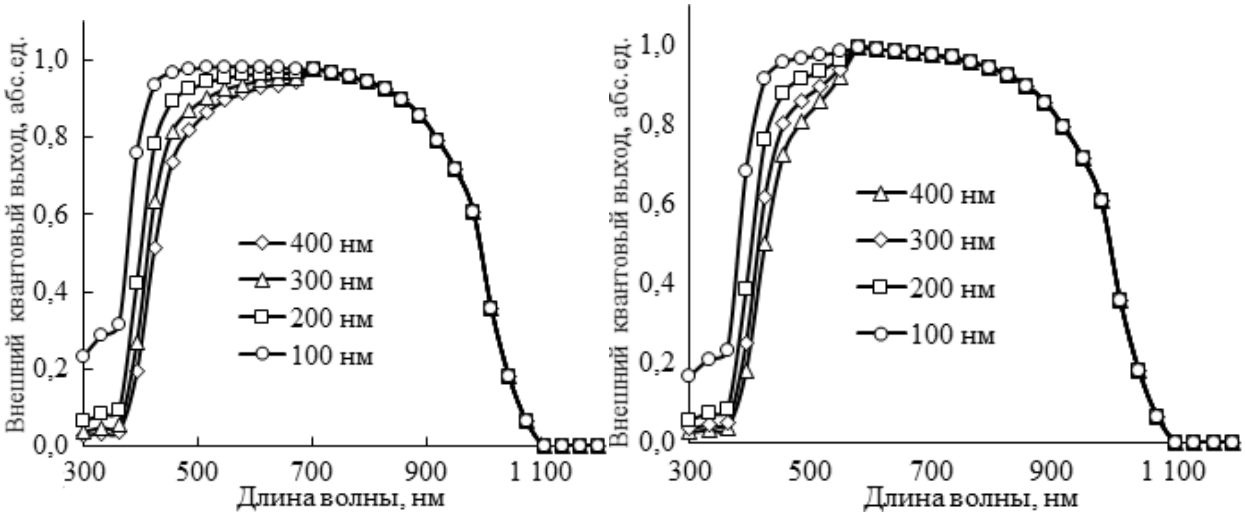
2.4 Моделирование гетероструктур GaP/Si и AlGaAs/Si для фотоэлектрических преобразователей

2.4.1 Исследование влияния толщины широкозонного окна на характеристики гетероструктур GaP/Si и AlGaAs/Si

В настоящей работе проводилось выращивание гетероструктур GaP/Si и $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$/Si для фотоэлектрических преобразователей методом лазерной кристаллизации. Важной особенность метода ЛК является возможность

формирования *p-n* перехода в кремниевой подложке в процессе кристаллизации широкозонного окна GaP ($Al_{0,3}Ga_{0,7}As$). При этом время процесса напрямую влияет на толщину кристаллизуемых пленок и глубину загонки примеси в поверхностный слой подложки. В связи с этим было проведено моделирование влияния толщины широкозонного окна и глубины залегания p-n перехода на характеристики исследуемых гетероструктур.

На рисунке 2.11 представлены результаты моделирования внешнего квантового выхода при различных значениях толщины широкозонного окна.

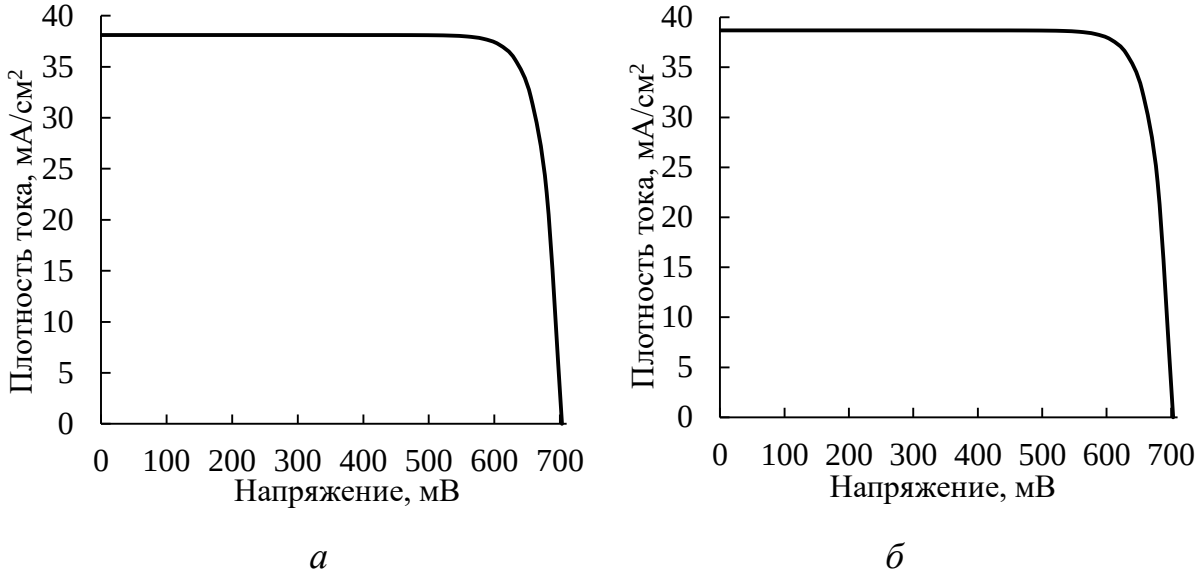


а *б*

Рисунок 2.11 - Зависимость внешнего квантового выхода от толщины широкозонного окна для: *а* - GaP/Si, *б* - $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$/Si

Ширина слоя GaP ($Al_{0,3}Ga_{0,7}As$) менялась от 100 до 400 нм. При увеличении толщины окна величина квантового выхода существенно снижается в диапазоне длин волн 300-550 нм для GaP/Si (рисунок 2.11 *а*) и 300-690 нм для $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$/Si (рисунок 2.11 *б*). Это связано с тем, что при увеличении толщины фронтального слоя растет количество поглощенным им фотонов, сгенерированные при электронно-дырочные пары не разделяются p-n переходом и рекомбинируют. Это подтверждается тем, что значение внешнего квантового выхода не меняется при длине волны более 550 нм для GaP/Si и 690 нм для $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$/Si, поскольку указанные значения длин волн соответствуют ширине запрещенной зоны GaP и $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ (фотоны

меньшими значениями энергии проходят сквозь широкозонное окно и поглощаются в области *p-n* перехода).



а *б*

Рисунок 2.12 - ВАХ гетероструктур а - GaP/Si, б - $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$/Si при толщине фронтального слоя 100 нм

Максимальное значение КПД для гетероструктуры GaP/Si составляет 22,54% при напряжении холостого хода 703,1 мВ и токе короткого замыкания 38,11 мА. Для структуры $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$/Si максимальное значение КПД 22,9 % ток короткого замыкания при этом составил 38,69 мА, а напряжение холостого хода 703,3 мВ.

2.4.2 Исследование влияния глубины залегания p-n перехода на характеристики гетероструктур GaP/Si и AlGaAs/Si

Для разделения сгенерированных носителей заряда в фотопреоразователях необходимо выполнение двух условий: генерация носителей заряда должна происходить расстоянии от области *p-n* перехода меньшем, чем их диффузионная длина Ln. Это необходимо для того, чтобы увеличить количество генерированных носителей заряда разделенных *p-n* переходом.

Диффузионная длина носителей заряда в кремнии при легировании до 10^{17} $см^{-3}$ составляет около 100-200 нм. Таким образом, для достижения

максимальных значений КПД следует формировать p-n переход таким образом, чтобы толщина эмиттера не превышала диффузионную длину.

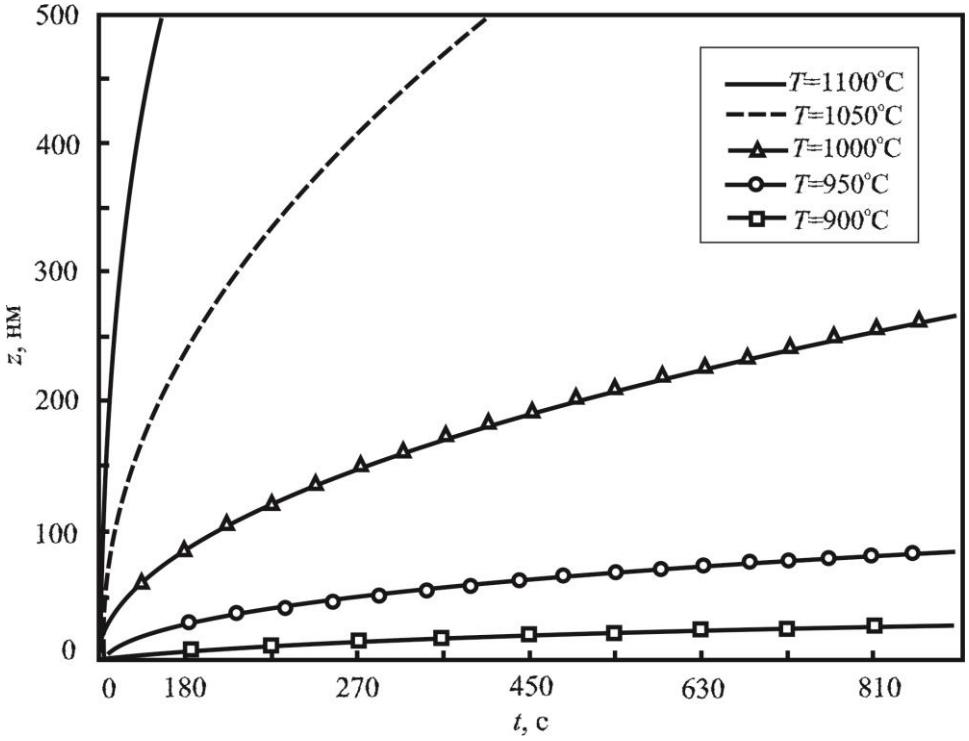
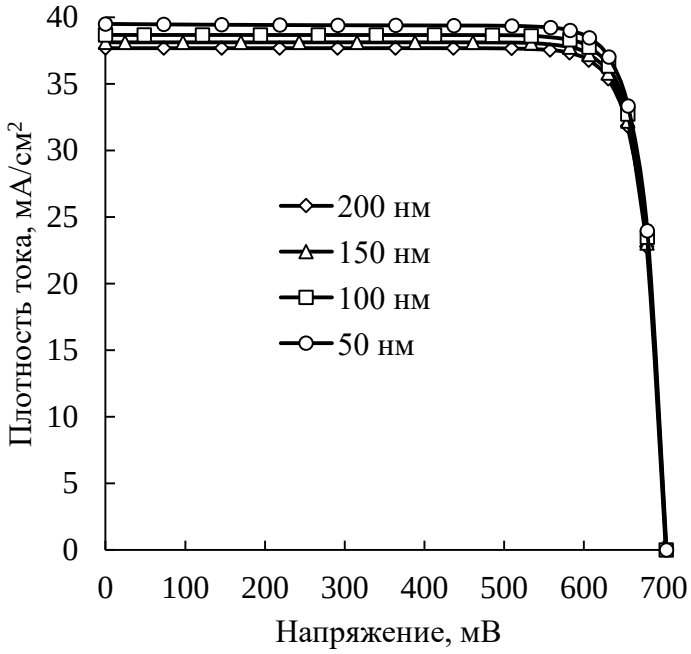


Рисунок 2.13 - Влияние времени загонки примеси на глубину залегания *p-n* перехода в гетероструктуре GaP/Si для различных температур процесса

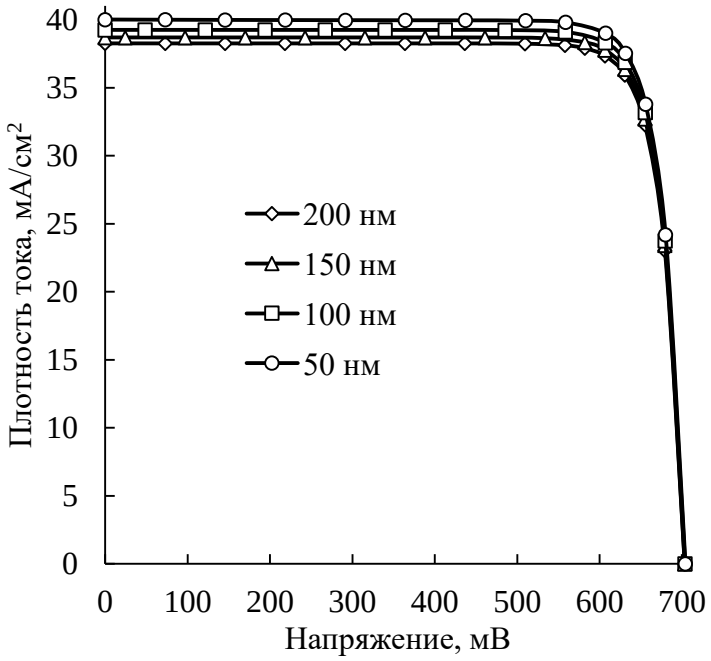
Для формирования p-n перехода с толщиной до 200 нм при температуре не более 1000°C, требуется менее 10 минут. При температурах менее 1000°C время загонки примеси существенно увеличивается. Оптимальные параметры процесса диффузии примеси в поверхностный слой подложки для получения гетероструктур GaP/Si с глубиной залегания p-n перехода 150 нм: время загонки примеси – 270 с, при температуре процесса - 1000°C [81].

На рисунке 2.14 представлены расчетные вольтамперные характеристики гетероструктур GaP/Si и $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/Si для фотопреобразователей. Глубина залегания p-n перехода менялась от 50 до 200 нм. При увеличении толщины эмиттера до 200 нм немного уменьшается напряжение холостого хода для обеих гетероструктур, ток короткого замыкания при этом падает с 39,5 до 37,67 мА для GaP/Si и с 40,01 до 38,25 мА для $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/Si. Это происходит из-за того, что при достаточно большой толщине эмиттера часть носителей заряда рекомбинируют до того как будут

разделены p-n переходом. Максимальный КПД для обеих структур достигается при глубине залегания p-n-перехода 50 нм и составляет 23,45 % и 23,81 % для GaP/Si и $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/Si соответственно.



а



б

Рисунок - 2.14 - Зависимость вольт амперных характеристик гетероструктур: *а* - GaP/Si, *б* - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/Si от глубины залегания *p-n* перехода

Выводы по 2 главе

Проведено моделирование основных зависимостей фотоэлектрических характеристик гетероструктур AlGaAs/InGaPAs/GaAs от состава, толщины и легирования фотоактивного слоя.

Установлено, что КПД ФЭП на основе гетероструктур $Al_{0,8}Ga_{0,2}As/InGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ возрастает при уменьшении концентрации P и In и увеличение толщины активного слоя, достигая максимального ~40% значения при y=1 и h=200мкм.

Моделирование гетероструктур InGaPAs/InP показало, что гетероструктуры выращенные на подложках фосфида индия обладают более высоким КПД, чем полученные на подложках арсенида галлия. Причем их КПД резко возрастает до 41,71% для состава $Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}$. Напряжение холостого хода данной гетероструктуры равно 1,1 В, ток короткого замыкания 42,93 мА/см^2. Коэффициент заполнения ВАХ составил 88,26 %.

Кроме того, проведено моделирование влияния толщины широкозонного окна и глубины залегания p-n перехода на характеристики фотоактивных гетероструктур Gap/Si и AlGaAs/Si полученных методом лазерной кристаллизации.

Установлено, что при уменьшении толщины широкозонного окна происходит увеличение внешнего квантового выхода в коротковолновой области спектра. Это связано с тем, что при уменьшении толщины слоя GaP (AlGaAs) растет количество высокоэнергичных фотонов прошедших сквозь слой широкозонного окна, вследствие чего генерируемые электронно-дырочные пары проходят через p-n переход и увеличивают общий ток через структуру. Ток короткого замыкания при этом возрастает с 32,47 до 38,11 мА для гетероструктур GaP/Si, и с 33,42 до 38,69 мА для AlGaAs/Si, при этом максимальный КПД структур составляет 22,54 % и 22,9 % соответственно.

Глава 3 Методы кристаллизации гетероструктур GaInPAs/InP(GaAs) для фотопреобразователей

3.1 Жидкофазная кристаллизация гетероструктур GaInPAs/InP(GaAs) в поле температурного градиента

Четырехкомпонентные полупроводниковые соединения обладают рядом преимуществ по сравнению с тройными и бинарными соединениями, прежде всего это возможность независимо менять период решетки и ширину запрещенной зоны твердого раствора. Благодаря этому появляется возможность создания изопериодических структур работающих в широком спектральном диапазоне.

Широко известны такие способы кристаллизации гетероструктур как: молекулярно лучевая эпитаксия, ионно-лучевая кристаллизация и т.д. Однако данные методы требуют больших затрат ресурсов, так как в одном технологическом цикле можно использовать ограниченное количество подложек. Это приводит к существенному увеличению продолжительности процесса эпитаксии образцов. Одним из простых и доступных способов кристаллизации гетероструктур является жидкофазная эпитаксия. Однако, в процессе ЖФЭ расходуется большое количество дорогостоящих материалов, так как изготовленный раствор подходит только для разового использования. Кроме того, изменение температуры в процессе кристаллизации приводит к определенным трудностям при выращивании многокомпонентных твердых растворов заданного состава. В данной работе гетероструктуры GaInPAs/InP(GaAs) получали методом ЖКТГ. Его основным преимуществом перед классической жидкофазной эпитаксией является возможность управлять свойствами и качеством структур, путем изменения параметров процесса кристаллизации, а также меньший расход материалов, благодаря малой толщине жидких зон и многократному использованию приготовленного расплава.

3.1.1 Аппаратное оформление метода ЖКТГ для выращивания InGaPAs/GaAs (InP) гетроструктур

Технологически процесс кристаллизации в поле температурного градиента может осуществляться на установке жидкофазной кристаллизации после внесения необходимых модификаций [89].

Установка для проведения ЖКТГ (рисунок 3.1) включает в себя: рабочую камеру, вакуумную систему, систему подачи газа, нагреватели, система контроля температуры и ее градиента. Рабочая камера оснащена системой перемещения различных функциональных узлов. Благодаря этому появляется возможность обеспечить необходимые параметры технологического процесса, такие как состав жидкой фазы, а также своевременно удалять расплав с поверхности подложки, для избежания неконтролируемого роста.

Рисунок 3.1 - Установка «Радуга» для проведения процесса ЖКТГ

Основными параметрами определяющими процесс ЖКТГ являются температура и ее градиент. Для получения однородных гетероструктур высокого качества важно обеспечить плоскопараллельное движение жидкой зоны, это становится возможным благодаря градиенту температуры. Поэтому требуется выбор нагревательного элемента способного обеспечить максимально однородное изменение температуры вдоль заданной оси при

минимальном радиальном градиенте. Этим требованиям удовлетворяют резистивные нагревательные элементы, а простота конструкции и возможность регулировать температуры в процессе эпитаксии делает данный тип нагревателей оптимальным выбором для процесса ЖКТГ. В качестве материала нагревателя использовался графит, он легко обрабатывается, выдерживает температуру до нескольких тысяч градусов и не реагирует с водородом. В работе использовались пластинчатые нагреватели щелевого типа, в которых высверливались отверстия для крепления электродов. На рисунке 3.2 схематически изображена конструкция пластинчатого нагревателя. Рабочие токи такого нагревателя лежат в диапазоне от 100 до 400 А.

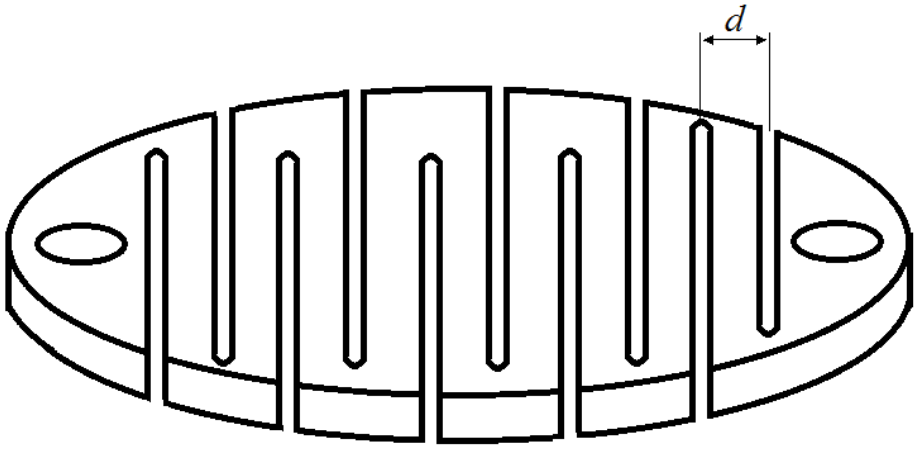


Рисунок 3.2 - Графитовый нагревательный элемент для проведения процесса ЖКТГ

В процессе ЖКТГ требуется поддерживать минимальное значение радиального градиента температуры [90] для равномерного роста пленки на поверхности подложки. Для этого в рабочей камере устанавливались специальные теплозащитные экраны (рисунок 3.3).

Для кристаллизации многокомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$ использовалось модифицированное промышленное оборудование. Для создания градиента температуры был установлен дополнительный нагреватель 6 рисунок 3.3. Между нагревателями

устанавливается кассета 7 для выращивания многослойных гетероструктур полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$.

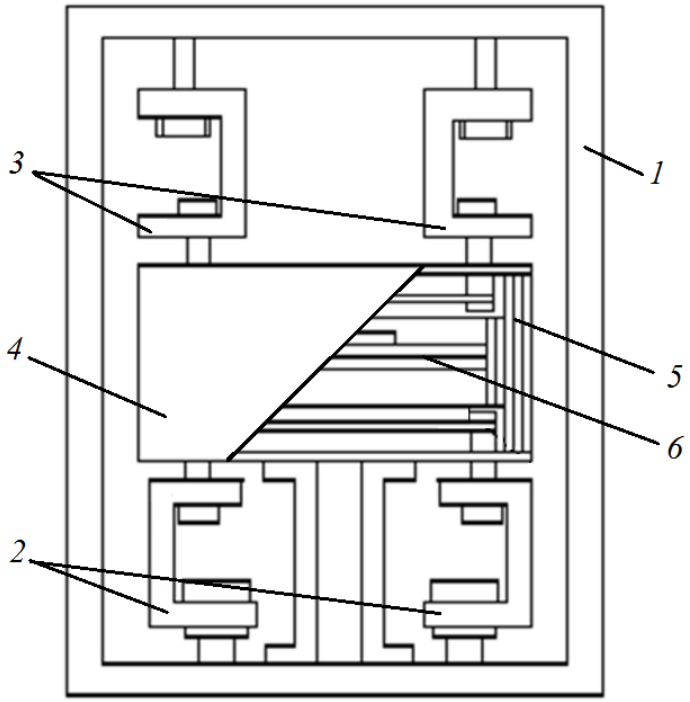


Рисунок 3.3 - Схема вакуумной камеры установки для проведения процесса ЖКТГ: 1 - рабочая камера, 2,3 - электроды, 4 - нагревательная система, 5 графитовые нагреватели, 6 - теплозащитные экраны, 7 - кассета

Контроль температуры осуществляется с помощью трех термопар установленных одна над другой в различных кольцах. Для определения градиента температуры в процессе ЖКТГ используется разница показаний верхней и нижней термопар.

Важнейшим этапом процесса ЖКТГ является смачивание поверхности подложки и материала источника жидким раствором-расплавом. Существует много исследований по этой теме. Методика получения “сэндвичей” выбирается так, чтобы:

1. обеспечить однородное смачивание подложек арсенида галлия и фосфида индия;

2. обеспечить формирование зон заданной толщины;

3. снизить расход полупроводниковых материалов;

В данной работе формирование жидких зон осуществлялось при помощи кассеты сдвигового типа (рисунок 3.4) путем сдвига верхней части кассеты 1 относительной основания 2, помещая тем самым раствор расплав 3 между пластиной источником 4 и подложкой 5 установленной в держателе 6.

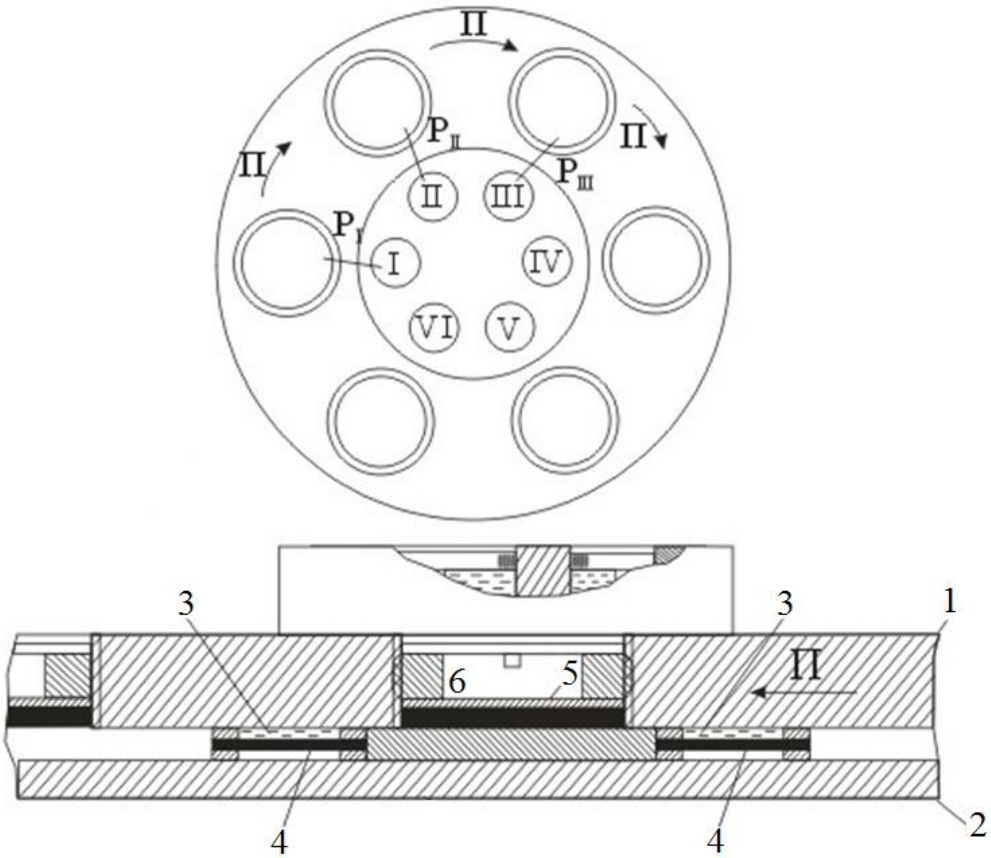


Рисунок 3.4 - Схематическое изображение кассеты сдвигового типа

Данный метод позволяет воспроизводимо производить смачивание, а также фиксировать необходимую толщину жидкой зоны, величина которой оказывает существенное влияние характеристики выращиваемых слоев. Кроме того, данная конструкция кассеты позволяет выращивать многослойные гетероструктуры в едином технологическом цикле, а также удалять расплав с поверхности эпитаксиальных слоев.

3.1.2 Подготовка подложек и расплава к процессу кристаллизации

Рассмотрим этапы подготовки подложек и раствора расплава к процессу кристаллизации. Подготовка раствора расплава включает в себя подготовку подложек, компонентов шихты, реактора печи, а также подготовку рабочей кассеты [88-91].

Кристаллизация гетероструктур InGaPAs/GaAs (InP) осуществлялась методом ЖКТГ. Подложками служили монокристаллические пластины фосфида индия и арсенида галлия n-типа легированные кремнием до концентрации доноров $(1\text{-}5)\cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Диаметр используемых пластин составлял 50 мм с кристаллографической ориентацией (100) и (111).

Для удаления органических загрязнений подложки обрабатвылись в травителях: $HCl:CrO_3$=3:1 или $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$= 3:1:1, после чего пластина промывались в деионизованной воде для удаления следов травителей. После обработки подложки загружались в рабочую кассету, которую предварительно отжигали в вакууме в течении трех часов при температуре 850 К. Чтобы исключить риск повторного загрязнения пластин операция проводилась в чистой комнате в обеспыленной среде.

Для кристаллизации четырех компонентных соединений заданного состава используется твердая фаза в качестве подпитки. Для получение тонких эпитаксиальных слоев (менее 10 мкм) подпиткой служили пластины InP, GaP, GaAs, для выращивания слоев толщиной более 10 мкм использовались предварительно синтезированные поликристаллы содержащие компоненты с большим коэффициентом распределения (фосфор).

Для определения состава жидкой фазы требуемого для кристаллизации эпитаксиальных слоев заданного стехиометрического состава проводился анализ диаграмм фазовых равновесий многокомпонентной системы InGaPAs. Масса навесок компонентов шихты рассчитывалась по формуле:

$$m_i = m_p \frac{x_i A_i}{\Sigma\, x_i A_i}$$

где m_i - масса компонентов; m_p- масса расплава (зависит от необходимого объема слитка поликристалла); A_i - молярная масса компонентов. Все составляющие шихты взвешивались на весах ВЛМ-1 (точность ±0,02 мг).

Для получения поликристаллов изготавливались специальный графитовый контейнер высотой 200 мм и диаметром 50 мм. После соответствующей обработки компоненты шихты загружались в контейнер,

который помещалась в установку для получения монокристаллов методом Чохральского. Контейнер выдерживался несколько минут при температуре 1773 К, после чего нагреватели отключали и расплав кристаллизовался. Полученные поликристаллы нарезали на пластины толщиной около 500 мкм.

3.1.3 Получение гетероструктур InGaPAs/GaAs (InP) методом ЖКТГ

Технологический процесс ЖКТГ проводится в два этапа [88-91]. На первом этапе происходит сборка поликристалла источника, подложки и графитовых прокладок в рабочей кассете (рисунок 3.5). Для уменьшения неоднородности раствор-расплав проходит процедуру гомогенизации в равномерно нагреваемом тигле. Затем подготовленная кассета опускается в расплав и производится смачивание гетерокомпозиций-«сэндвичей», после чего кассету извлекают из расплава.

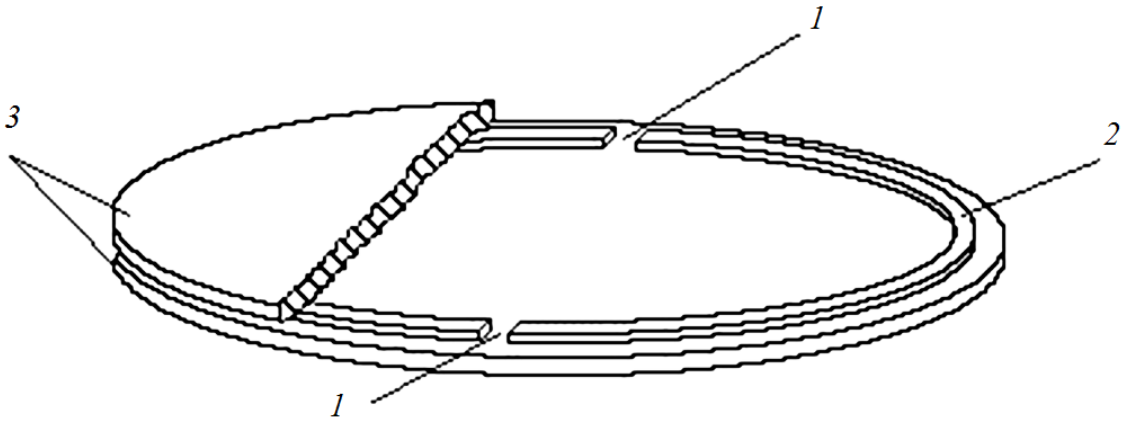


Рисунок 3.5 - гетерокомпозиция для выращивания соединений $A^{III}B^{V}$:
1 - подложка; 2 - графитовые прокладки; 3 - каналы; 4 - источник

После смачивания сэндвичи извлекают из кассеты и помещают в печь между двумя нагревательными элементами. Рабочую камеру заполняют водородом, и устанавливают необходимую температуру и ее градиент. Использование кассет сдвигового типа позволяет производит смачивание и сам процесс перекристаллизации в едином технологическом цикле, что позволяет получать воспроизводимые результаты и сократить время технологического процесса.

Подготовленную шихту загружают в специально подготовленные кассеты сдвигового типа, после чего проводят гомогенизацию раствора в атмосфере водорода очищенного через палладиевые фильтры. Смачивание подложки и источника осуществляется сдвигом верхнего диска кассеты либо продавливанием раствора поршнем, излишки расплав при этом выходят через специальные каналы. Толщина жидкой зоны регулировалась с помощью графитовых колец, помещаемых под подложку.

При контакте подложки с непереохлажденным расплавом может происходит ее растворение, чтобы избежать этого, на последнем этапе подготовки расплав переохлаждается относительно температуры гетерогенного зародышеобразования. Затем расплав при помощи поршня перемещается в свободную ростовую ячейку. Это помогает очистить раствор-расплав от оксидной пленки и избежать спонтанной кристаллизации.

После окончания всех подготовительных процедур устанавливается градиент температуры, контролируемый программно, после чего начинается процесс кристаллизации.

Гетероструктуры InGaPAs/GaAs получали при температурах от 850°C до 950°C (в зависимости от состава четырехкомпонентного твердого раствора), температурный градиент устанавливался от 10 до 50 К/см. Рост четырехкомпонентного InGaPAs на подложках фосфида индия осуществлялся при температуре 450-650°C, и градиенте температуры 10-50 К/см. Температурный режим выбирался для каждого состава отдельно путем исследования температур ликвидуса, при помощи визуально-термического анализа in situ по методике [6].

Время кристаллизации зависит от толщины и состава выращиваемых слоев и составляет от 10 до 300 минут. После получения эпитаксиальных слоев требуемой толщины необходимо удалить раствор расплав и отключить нагреватели, чтобы избежать дальнейшего неконтролируемого роста. После охлаждения кассеты до комнатной температуры рабочая камера продувается аргоном и откачивается до 10^{-1} Па. Затем камера заполняется воздухом и из

нее извлекаются кассеты с полученными гетероструктурами. Кассеты разбираются в беспыльном боксе.

Благодаря относительной простоте процесса ЖКТГ и возможности реализации его на стандартном оборудование для жидкофазной эпитаксиа.

3.2 Метод ионно-лучевой кристаллизации гетероструктур с промежуточной подзоной.

3.2.1 Оборудование для получения фотоактивных материалов методом ионно-лучевой кристаллизации

Для снижения риска загрязнения выращиваемых полупроводниковых слоев фоновыми примесями, процесс ИЛК необходимо проводить при высоком вакууме. Минимальное значение допустимого вакуума можно оценить рассчитав время необходимое для формирования одного монослоя примеси на поверхности подложки по формуле предложенной Уэстоном в работе.

$$\tau = \frac{n_0}{2{,}6}\frac{\sqrt{MT}}{\alpha P}\cdot 10^2, \qquad 3.2$$

где M — молекулярная масса; T — температура; n_0 — объемная концентрация; P — парциальное давление; α — коэффициент прилипания адсорбата (принимался равным 1). Наиболее проблемными фоновыми примесями в в процессе эпитаксии считаются O_2 и CO_2, образующие на поверхности пленки оксидов и карбидов. Для данных примесей вреся формирования одного монослоя составляет:

$$\tau_{O_2} \approx \frac{5\cdot 10^{-4}}{P} \qquad (3.3)$$

$$\tau_{CO} \approx \frac{2\cdot 10^{-4}}{P} \qquad (3.4)$$

При парциальном давлении примеси в рабочей камере порядка 10^{-4} Па время адсорбирования одного монослоя примеси на поверхности подложки составляет несколько секунд. Уменьшение давления до 10^{-6} Па позволяет увеличить это время до нескольких минут. Отсюда можно сделать вывод о минимальных требованиях предъявляемых вакуумной системе: остаточное

давление в рабочей камере не должно превышать 10^{-6}-10^{-7} Па во время всего процесса осаждения, откачка аргона должна осуществляться в пределах от 10^{-2} до 10^{-4} Па.

Используемая нами вакуумная система удовлетворяет указанным требования и состоит из вакуумной камеры производства MDC High Vaccuum объемом 91 л, форвакуумного вакуумметра и форвакуумного насоса роторного типа Varian DS 302, турбомолекулярного насоса роторного типа на магнитном подвесе Turbovac 340 и контролера турбомолекулярного насоса, клапана-натекателя, высоковакуумного вакуумметра, блока питания вакуумметров, криопанели, крышки камеры и емкости для заливки жидкого азота.

Для распыления мишени применялся источник ионов КЛАН-53М. Данный тип источника предназначен для создания ионного пучка химически активных и инертных газов.

Схема источника ионов представлена на рисунке 3.6. В состав ионного источника входит: газоразрядная камера, полый холодный катод, катод нейтрализатор и ионно оптическая система. Газоразрядная камера состоит из корпуса, магнитной системы и анода. В состав полого холодного катода входит: полый корпус с катодными стенками и рубашкой охлаждения, трубка для подачи газа, выходной и поджигной электроды, магнитная система. Ионно оптическая система состоит из эмиссионного электрода, ускоряющего электрода, кольцевой заземленный выходной электрода (катод нейтрализатор) канального типа. Электропитание установкой осуществляется при помощи следующих блоков: блок ионного пучка, блок полого катода, блок ускоряющего электрода, блок разряда, блок накала и блока смещения катода нейтрализатора.

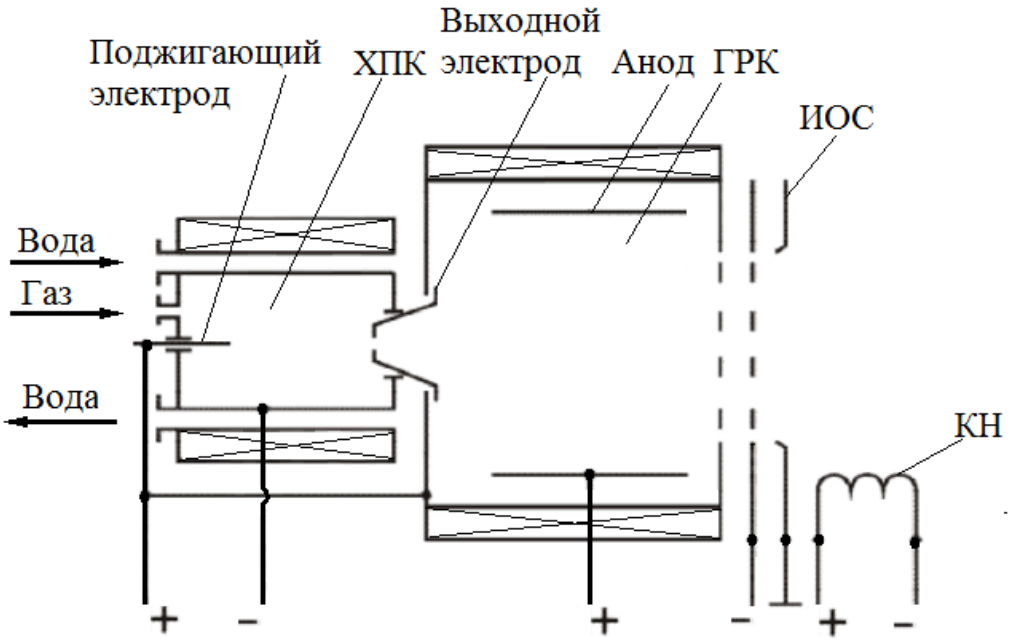


Рисунок 3.6 - Схема ионного источника КЛАН-53М

Принцип работы ионного источника: вначале осуществляется подача газа в полый холодный катод, подача воды для охлаждения, а также подается напряжение на поджигной и выходной электроды, в результате чего в корпусе катода зажигается тлеющий разряд. На катодных стенках корпуса образуются первичные электроны (благодаря вторичной ион-электронной эмиссии), которые ускоряются прикатодным подением потенциала и ионизуют атомы рабочего газа. Образующиеся при этом ионы выпадают на стенки полого холодного катода, а электроны, в свою очередь, выпадают на выходной и поджигной электроды. При подаче напряжения от блока разряда на анод газоразрядной камеры, большая часть электронов поступает в газоразрядную камеру, благодаря чему происходит зажигание и поддержание разряда в камере. После чего электроны попадают на анод, а ионы на эмиссионный электрод. При подаче отрицательного потенциала на ускоряющий электрод и положительного потенциала на анод, ионы попадающие в ионно-оптическую систему ускоряются и образуют ионный пучок.

Температурный режим подложек задавался резистивным высоковакуумным нагревателем, мощностью 750 Вт, способным обеспечить прогрев подложки до 950°С с заданной скоростью. Нагреватель монтировался

в CF-разъем вакуумной камеры. Использовалась вертикальная ориентация подложкодержателя.

В верхнюю часть нагревателя встроена термопара *S*-типа (P_t — 10% R_h-P_t). Измерение температуры выше 600◦С дублировалось оптическим пирометром через смотровое окно вакуумной камеры.

Мишени необходмого состава помещались в касету, закрепленную на пятипозиционном держателе. Позиционирование осуществлялось при помощи микрометрических винтов с точностью до 5 мкм. Вдоль камеры мишень перемещается ручным слайдером (точность 50 мкм), вращение осуществляется с помощью ручных гониометров

3.2.2. Подготовка мишеней и подложек.

Мишенями служили монокристаллические пластины модельных материалов с кристаллографической ориентацией (100). Известно, что ионное воздействие на поверхность полупроводников при малых плотностях тока и энергиях пучка до 500 эВ является эффективным средством очистки поверхности [93-95]. Травление поверхности полупроводников со скоростями $0{,}1^{-3}$ нм/с приводит к удалению естественных загрязняющих пленок, преимущественно оксидных и карбидных. Мишенями для выращивания островковых массивов служили арсенид индиевые пластины с кристаллографической ориентацией (001). В процессе очистки подложки изолировались от мишеней молибденовыми экранами.

Ионное травление арсенид галлиевых и арсенид индиевых мишеней проводилось при энергии ионов 180 эВ и скоростях травления 0,3 монослоя в секунду. Результаты работы [93-98] показывают, что при энергиях до 200 эВ не наблюдается встраивание атомов инертного газа в подложку арсенид галлия. Загрязняющая пленка окисла, содержащая иные адсорбированные примеси, эффективно удаляется. Перемешивание и сегрегация двухкомпонентных соединений не наблюдается. Причина очистки арсенида индия в условиях травления арсенида галлия обусловлена тем, что атомы

индия намного тяжелее атомов галлия и, следовательно, низкие энергии бомбардирующих частиц также не могут приводить к значительным радиационным повреждениям. Описанная процедура подготовки мишеней использовалась для всех типов подложек независимо от их типа и уровня легирования. Исследование морфологии и состава выращенных образцов подтверждают корректность выбора и обоснованность описанной методики предварительной подготовки мишеней.

Подложками служили пластины арсенида галлия с кристаллографической ориентацией (100). Описанный ионный способ очистки поверхности мишеней не подходит для подготовки поверхности монокристаллических подложек в виду радиационных повреждений. Дефекты, образующиеся при ионном травлении не критичны для создания ростовых массопотоков, но совершенно не приемлемы для самоорганизованного роста квантово-размерных островковых наноструктур. Высокотемпературный прогрев без предварительной химической обработки не эффективен. Углеродные загрязнения при таком способе подготовке не удаляются и при температуре выше 700°С образуют карбиды. Сказанное указывает на необходимость использования третьего варианта предэпитаксиальной подготовки поверхности — создание защитных углеродофобных оксидных пленок наноразмерной толщины. Последующий кратковременный отжиг позволяет избавиться как от самой пленки, так и от углеродных примесей. Существует значительное количество вариантов реализации этого способа применительно к подложкам [94].

Подготовка арсенид галлиевых подложек состоит в создании защитного слоя, удаляемого отжигом в вакуумной камере.

Подложка погружается в кипящий трихлор этилен на 5 минут. Помещается в ацетон на 3 минуты и тщательно промывается деионизированной водой. Подвергается двухминутному травлению в концентрированной соляной кислоте с последующей водяной промывкой. Приготовляют нагретую до 60 ◦С смесь, состоящую из 4 частей серной

кислоты, 1 части перекиси водорода и 1 части воды — $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$ = 4:1:1. Подложку в течение 5 минут обрабатывают в растворе и промывают в проточной воде. Подложку погружают в бром-метанольный раствор Br_2(3%)/CH_3OH на 1 минуту и промывают. Финишная обработка пластины заключается в трехминутном травлении в смеси, состоящей из 2 частей 25% гидроксида аммония, 5 частей 30% перекиси водорода и 3 частей воды — NH_4OH(25%)/H_2O_2(30%)/H_2O = 2:5:3. Промытую в воде и высушенную пластину помещают в вакуумную камеру. Для удаления защитного оксидного слоя подложка отжигалась при температуре 560–580 ◦С.

3.2.3 Формирование массивов квантовых точек в методом ионно лучевой кристаллизации

В данной работе проведено исследование влияние энергии ионов, плотности ионного тока, а также времени кристаллизации распыляемых материалов при ИЛК на высоту, латеральный размер и плотность массивов низкоразмерных структур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

Исследуемые структуры были выращены методом ИЛК на подложках арсенида галлия АГЧО (100) с концентрацией носителей заряда n-типа порядка $2\cdot10^{17}$ см$^{-3}$ диаметром 35 мм. Выращивание наногетероструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ осуществлялось на экспериментальной установке ИЛК, с использованием источника ионов КЛАН-53 М и стандартной ростовой камеры с двухуровневой вакуумной системой, блока электропитания СЕФ-53 М, системы газоподачи и автоматической заслонки.

Получение наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ имела следующую последовательность. Исходные компоненты взвешивались на высокоточных аналитических весах в соответствующих долях, общая масса шихты составляла 10 г. Полученная смесь компонентов измельчалась до порошкообразного состояния однородной фракции (размер зерен ~ 0.2-0.3 мм), тщательно перемешивалась и спрессовывалась. Готовая мишень помещалась в ячейку кассеты-источника ориентированную под углом 45° по

отношению к подложке. Устройство ростовой камеры и технологической оснастки ИЛК рассмотрены в работах в главе 3.

Подложки после стандартной предварительной очистки помещались в кассету для выращиваемых соединений, затем в ростовой камере установки ИЛК создавался вакуум (остаточное давление $6 \cdot 10^{-4}$ Па). Для более тонкой очистки поверхности подложки проводилась дополнительная обработка непосредственно в технологической камере с помощью ионного пучка аргона при рабочем давлении $8 \cdot 10^{-4}$ Па. Далее с помощью резистивного нагревателя проводился нагрев подложки до температуры в диапазоне от 500 до 600 °С, и осуществлялся процесс синтеза полупроводниковых наногетероструктур.

Также требовалась и обработка мишени ионами в камере, параметры процесса которой были следующие: время очистки $t_{оч}$=15-30 мин; энергия ионого пучка составляла – 500-800 эВ, а ток – 15-20 мА. По окончанию процесса ионной очистки распыляемая мишень, совмещалась с подложкой, и проводился процесс ИЛК наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

В серии экспериментов по исследованию влияния скорости кристаллизации на параметры массивов наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ значение энергии ионного пучка устанавливалось в диапазоне 700-1200 эВ, что соответствовало диапазону величины тока ионного пучка 18-30 мА, так как в ионном источнике КЛАН-53М эти параметры взаимосвязаны.

При исследовании характера влияния времени кристаллизации на формирование наноструктур при ионной кристаллизации длительность технологического процесса выращивания составляла 1, 2, 4, 6 и 8 минут. Температура осаждаемой подложки в ходе всех экспериментов составляла $t_П$=550°С, энергия ионого в пучка лежала в диапазоне от 700 до 1200 эВ, ток 18-30 мА.

3.3 Метод лазерной кристаллизации гетероструктур Si-AlGaAs, Si-GaP для фотопреобразователей

3.3.1 Оборудование для выращивания тонких пленок соединений $A^{III}B^{V}$ методом лазерной кристаллизации.

Для проведения эпитаксии полупроводниковых соединения $A^{III}B^{V}$ на подложки кремния использовалась установка лазерной кристаллизации (ЛК) [99-106] (рисунок 3.7).

Рабочая установка включает в себя вакуумную рабочую камеру “Varicoat A-430”, вакуумную систему, лазер LS-2134Y, систему нагрева подложек, устройство регулировки и контроля температуры.

Для работы с установкой предварительно необходимо поместить распыляемую мишень и подложки в рабочую камеру, после чего установка закрывается и начинается вакуумирование до 10^{-5} Па. Далее при помощи нагревателей подложка нагревается до требуемой температуры, определяемой технологическими параметрами процесса напыления.

После нагрева подложки до требуемой температуры, происходит испарение мишени при помощи импульсного лазера (от 1 мин до 2 часов, в зависимости от требуемой толщины эпитаксиальной пленки). По окончанию процесса напыления подложка медленно охлаждается до 300 К.

На рисунке 3.8 схематически изображена рабочая камера установки ИЛН. Излучение лазера 1, попадает рабочую камеру 2, сквозь кварцевое окно 3, попадая на мишень 4, установленную во вращающемся механизме 5. В результате образуется плазменный факел 6, содержащий электроны, ионы и микрокапли распыляемого вещества, образующиеся при испарении мишени.

Рисунок 3.7 - Внешний вид установки лазерной кристаллизации

Для устранения капель, заметно ухудшающих качество получаемых пленок, устанавливаются специальные сепараторы 7 состоящие из металлических сеток, вибрирующих с заданной частотой. Благодаря этому удается отсеять до 98% капель из плазменного факела. Далее происходит осаждение распыляемого материала на подложке 8, нагретой до заданной температуры при помощи нагревателя 9. Подложка и мишень при этом вращаются с заданной скоростью.

Наличие большого количества микрокапель на поверхности эпитаксиальных пленок значительно ухудшает качество получаемых гетероструктур. Это приводит к активной рекомбинации генерируемых электронно-дырочных пар на дефектах структуры, что делает невозможным использование таких структур в качестве фотоэлектрических преобразователей.

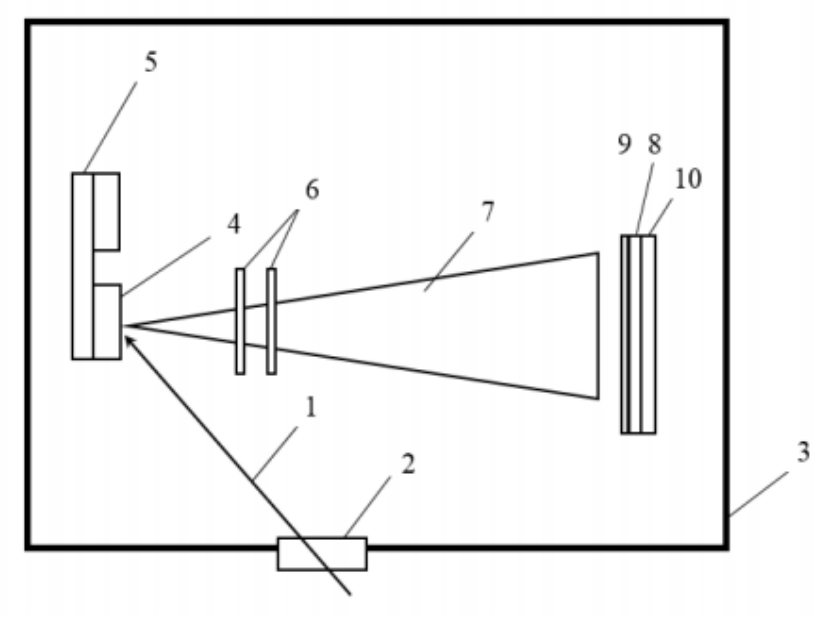


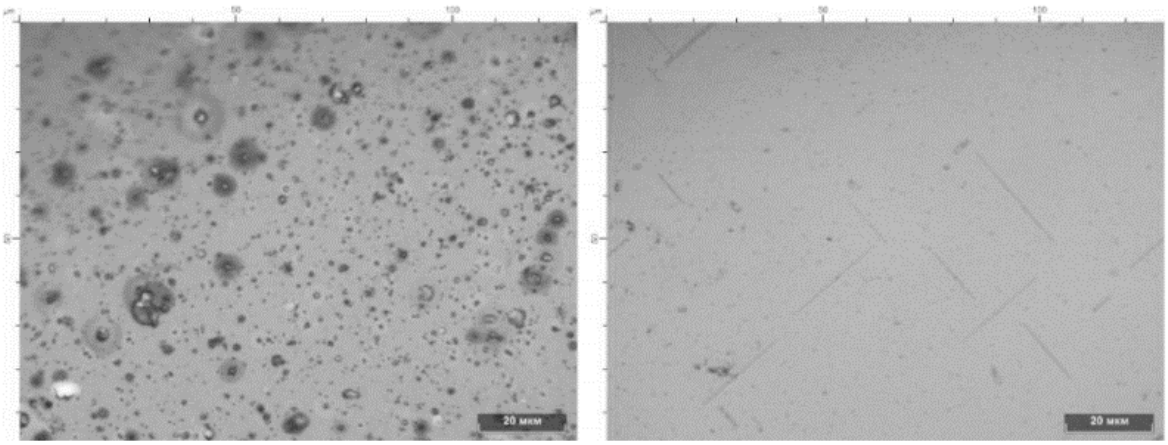
Рисунок 3.8 - Схема рабочей камеры установки ЛК

Существует несколько путей решения данной проблемы, однако наиболее простым и эффективным является метод вибрирующих сеток.

В основе данного метода лежит различие скоростей атомной и микрокапельной фракции плазменного потока. Две металлические сетки (с диаметром ячейки не более 1 мм) расположенные на расстоянии 20 мм друг от друга вибрируют в разных направлениях с частотой 100 Гц. Атомы скорость которых составляет до 900 м/с с легкостью преодолевают фильтр, в то время как микрокапли летящие со скоростью не более 200 м/с практически полностью оседают на поверхности сеток. На рисунке 3.9 представлены снимки гетероструктур полученных с использованием данного метода фильтрации потока плазмы и без него.

Для распыления мишени использовался лазер YAG:Nd^{3+}. Излучение падает на мишень под углом 45°. Подложки устанавливаются на расстоянии от 4 до 10 см в зависимости от диаметра подложки. Попадая на мишень лазерный импульс разогревает ее, с последующим испарением малой порции вещества. Увеличение температуры приводит к росту степени ионизации газа. В определенный момент времени пар ионизируется полностью, и коэффициент поглощения, проходящего сквозь него лазерного импульса резко увеличивается. Это приводит к тому, что большая часть энергии излучения

идет на нагрев плазменного облака. В итоге поверхностный слой мишени испаряется и образует поток плазмы, разлетающийся в вакуум.



а б

Рисунок 3.9 - Поверхность эпитаксиальных пленок фосфида галлия выращенных на кремниевой подложке с использованием метода вибрирующей сетки (*а*) и без него (*б*).

Получение исследуемых гетероструктур проводилось на модифицированной установке ЛК, оснащенной карусельным механизмом, содержащим до шести мишеней с различными материалами (рисунок 3.10). Возможности смены мишеней без развакуумирования рабочей камеры, позволяет избежать окисления поверхности подложки, приводящее к ухудшению качества получаемых пленок, а также получать многослойные гетероструктуры в одном технологическом цикле. Карусельный механизм оснащен защитным экраном позволяющим единовременно облучать только одну мишень, и препятствующий загрязнению остальных мишеней продуктами испарения.

Нагревателем служил молибденовый подложкодержатель, на тыльной стороне которого установлены галогенные лампы мощностью 1000 Вт. Данная конструкция осуществляет равномерный нагрев подложки в диапазоне от 300 до 1073 К. Управление степенью нагрева подложки осуществляется блоком контроля температуры. Показания температуры подложки снимаются с

помощью термопары тип ТХА (К). Рабочий диапазон термопары от 223 до 1373 К.

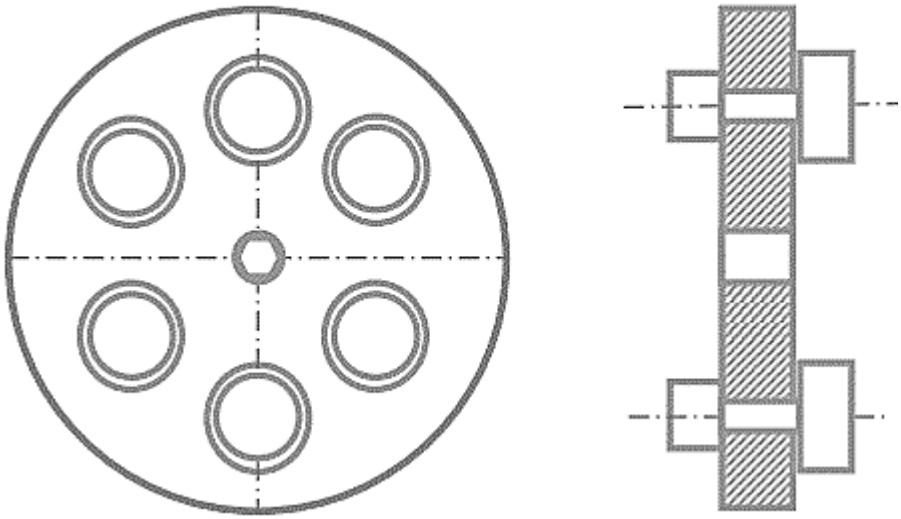


Рисунок 3.10 - Схема карусельного механизма вращения мишеней установки ЛК

Движение луча лазера и его фокусировка осуществляется с помощью системы позиционирования, включающей поворотные призмы и фокусирующей линзы. Все оптические составляющие закреплены на подвижных платформах, перемещающиеся вдоль осей *x, y* и *z* с помощью шаговых двигателей, управлением которыми осуществляется с помощью блока фокусировки и перемещения лазерного луча. Управление работой двигателей происходит с персонального компьютер через USB интерфейс. Задавая параметры движения для одного или нескольких двигателей, можно перемещать лазерный луч в плоскости XY по заданному контуру на поверхности мишени, а перемещение вдоль оси Z позволяет фокусировать излучение в нужной точке рабочего объема

Анализ литературных источников показал, что для испарения мишени чаще всего применяют эксимерные лазеры, однако в нашем случае для напыления полупроводниковых материалов $A^{III}B^{V}$ подходит лазер YAG:Nd^{3+} (рисунок 3.11). В импульсном режиме энергия излучения может достигать 300

мДж при диаметре луча в 1мм, продолжительность импульсов составляет 10 и 15 нс, а частота до 50 Гц.

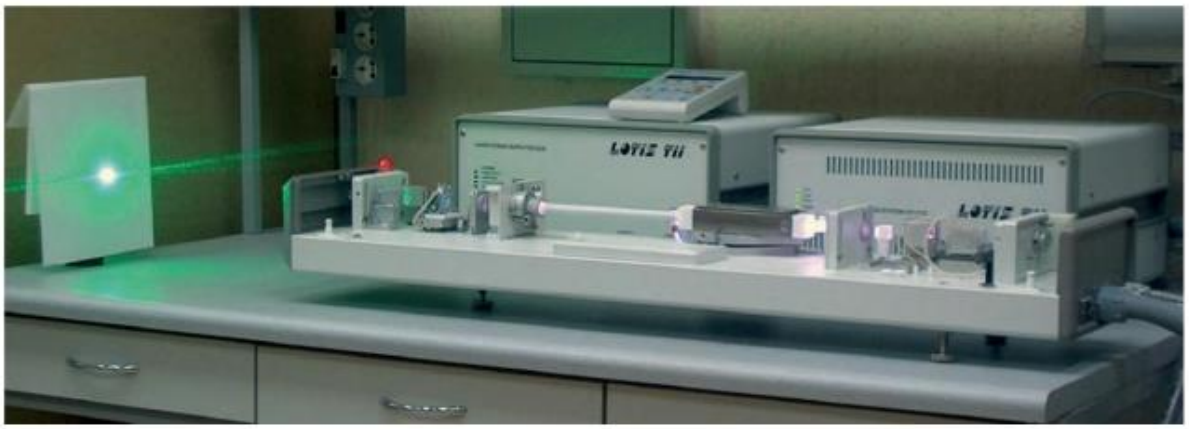


Рисунок 3. 11 - Внешний вид YAG:Nd^{3+} лазера LOTIS LS-2134Y

Основные параметры процесса ЛК определяющие свойства и качество получаемых гетероструктур:

1) Выбор лазера для распыления материала мишени (длина волны, частота и длительность импуьсов).
2) Химический состав и качество подложки.
3) Метод очистки подложки.
4) Температурный режим.
5) Уровень вакуума.
6) Расстояние от мишени до поверхности подложки

3.3.2 Подготовка подлжек и получение гетероструктур Si-AlGaAs, Si-GaP

Рассмотрим технологию подготовки подложки и мишени к процессу импульсного лазерного напуления.

Для получения данных гетероструктур использовались кремниевые подложки марки КДБ-12 диаметром 100 мм, с кристаллографической ориентацией (100). Для получения эпитаксиальных слоев высокого качества требуется использование предварительно очищенных подложек.

Большой количество литературы посвящено исследованию различных методов подготовки подложек к процессу эпитаксии. В настоящей работе

применялся комплексный подход к очистке кремниевой подложки, который позволил не только очистить поверхность подложки от различных органических загрязнений, но и удалить слоя поверхностного окисла.

Подготовка подложек проходила в несколько этапов:

1) Кремниевые пластины промывались в ацетоне для удаления с поверхности органических соединений
2) Подложки кипятились в смеси 6% раствора перекиси водорода с 48% раствором соляной кислоты в пропорции 1:1 в течении 5 минут.
3) Промывка в течении 10 минут в 49% растворе плавиковой кислоты позволила удалить с поверхности значительную часть оксида кремния.
4) Для удаления остатков травителей осуществлялась промывка подложек в деионизованной воде.
5) Сушка в беспыльном боксе.

После подготовки пластины загружали в рабочую камеру установки для проведения лазерной кристаллизации.

Для получения получения эпитаксиальных пленок заданного состава требуется стехиометрическое испарение материала с поверхности мишени, что может быть достигнуто для большинства полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$. Однако из-за различной скорости разлета элементов (как правило вещества с большей атомной массой имеют наименьшую скорость разлета), требуется вносить поправки в расчет состава напыляемых пленок. Чтобы устранить этот недостаток требуется тщательно подбирать оптимальные параметры процесса ЛК, а также производить дополнительное напыление элемента с наименьшей скоростью разлета частиц.

При осаждении пленок фосфида галлия часто требуется наличие дополнительного источника галлия, так как он является менее летучим компонентом, чем фосфор. В связи с этим требуется дополнительный источник галлия определенной площади, который накладывается на основную мишень, для получения стехиометрических пленок GaP.

Рассмотрим наиболее простой способ конфигурации источников на мишени для напыления тонких пленок четырехкомпонентного твердого раствора AlGaPAs. На рисунке 3.12 схематически изображена распыляемая мишень. Она состоит из нескольких частей: основная мишень из AlP, с наложенными на нее дополнительными круглыми источниками содержащими GaAs и GaP, причем их центры расположены на расстоянии *R* и *d* друг от друга.

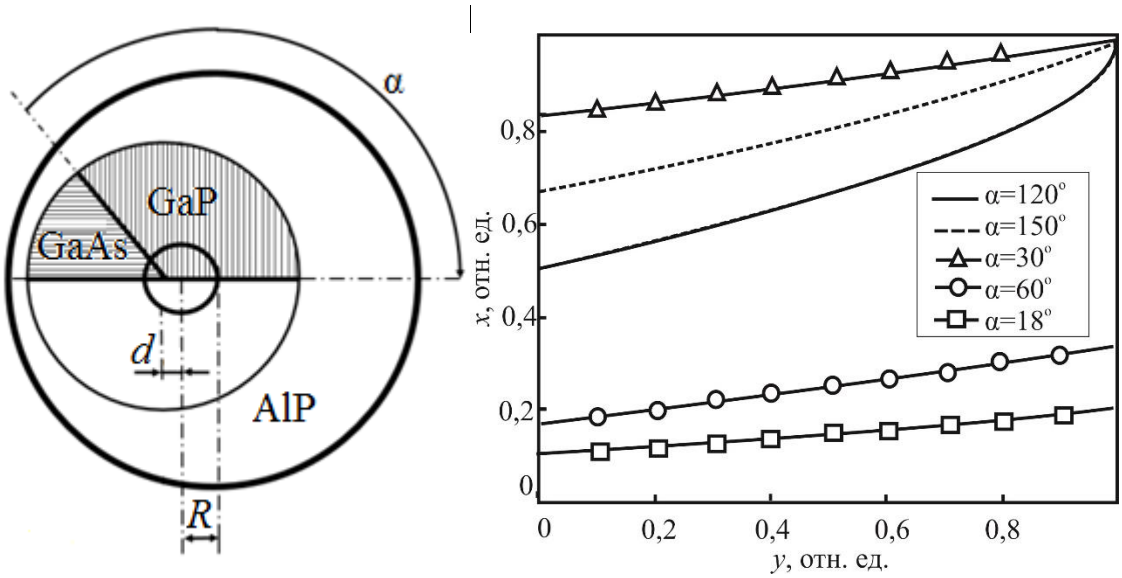


Рисунок 3.12 - Мишень для напыления тонких пленок AlGaAsP (а) и влияние угла α на стехиометрический состав получаемых пленок

Благодаря дополнительному источнику фосфида галлия компенсируется летучесть Ga и P, а испарение идет последовательно из участков фосфида алюминия и арсенида галлия. Подбор оптимальной скорости вращения мишени и частоты импульсов лазерного излучения позволяет управлять стехиометрическим составом напыляемой пленки. Если частота лазерного импульса и вращения мишени не кратны состав полученной пленки можно найти из следующих формул:

$$x = \frac{1}{\pi}(\alpha + arcsin(\frac{d}{R} sin\alpha))$$

$$y = \frac{d}{R}$$

Образцы получали методом лазерной кристаллизации. В качестве положек использовались пластины монокристаллического крмения ориентации (100). Температура в процессе кристаллизаци устанавливалась

равной 300ºС. Скорость кристаллизации первых слоев составляет 0,3 нм/имп, последующие слои кристаллизоавлись со скоростью 2 нм/имп.

После проведения очистки на подложках формировали буферный слой толщина которого составляла 300 Å, скорость кристаллизации при этом не превышала 0,002 нм/имп. После этого подложка отжигалась в течении 5 минут при температуре 800ºС, после чего постепенно охлаждалась до 300ºС после чего кристаллизовался основной слой толщиной 400 нм. После завершения процесса кристаллизации в поверхностном слое подложки формировался *p-n* переход путем диффузии атомов мышъяка для пленок AlGaAs и фосфора для пленок GaP. Процесс дифузии занимал 10 минут при температуре 1000ºС, *p-n* переход формировался на глубине 150 нм.

В завершение формировались никелевые контакты на лицевой и тыльной поверхности образцов. Напыления никеля происходило через маску специальной формы толщиной 0,2 мкм

Площадь тыльного контакта составляет 30×30 мм^2, лицевой контактной сетки - 20 мм^2. Фотография поверхности с нанесенной контактной сеткой изображена на рисунке 3.13.

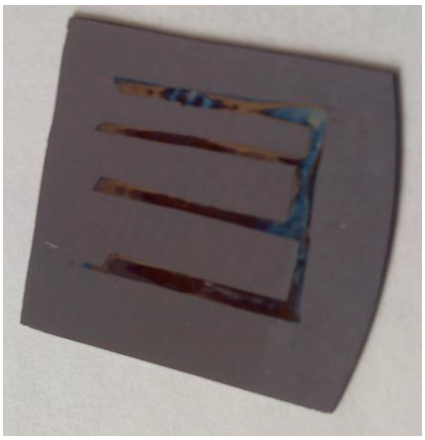


Рисунок 3.13 – Фотография поверхности с нанесенной контактной сеткой солнечного элемента на основе пленки GaP на Si

Выводы по 3 главе

Рассмотрены особенности кристаллизации гетероструктур методами ЖКТГ, ИЛК, ЛК.

Жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента (ЖКТГ) представляет собой один из вариантов метода жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Из большого количества способов получения гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$ преимущественное распространение получили жидкофазные методы выращивания гетероструктур, и в частности метод ЖКТГ. Преимуществами метода ЖКТГ являются: высокие скорости роста многокомпонентных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$, большой выбор легирующей примеси, относительная простота технологической установки, при получении гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$ есть возможность регулировать отклонения состава от стехиометрии, метод ЖКТГ является экономически выгодным, за счет небольшой толщины зон и повторного использования одного и того же расплава, он не требует большого количества исходных материалов.

Метод ионно-лучевой кристаллизации (ИЛК) является относительно простым благодаря чему и представляет особый интерес как альтернативный метод выращивания полупроводниковых гетероструктур на основе соединений $A^{III}B^{V}$.

Данный метод заключается в направленном распылении мишени ускоренными частицами. Поток осаждаемого вещества, образуют распыленные частицы мишени. Частицы испускаемые с поверхности широким угловым и энергетическим распределением со средней энергией ~ 10 эВ. Как правило, атомы испускаться из первого поверхностного атомного слоя (~60%). Остальные атомы испускаются из следующих атомных слоев. Данный процесс не является тепловым. Коэффициентом распыления называется величина характеризующая среднее число атомов который выбивает один ион из поверхности.

Практически значимые скорости кристаллизации возможно получить только при наличии ионного источника с высоким значением плотности тока. Температура мишени не оказывает влияние на частоту процесса выбивания атомов из мишени. Управляя температурой подложки и плотностью потока

атомов, а также скоростью роста возможно изменять структуру осажденного материала. При ИЛК процесс эпитаксии идет при температурах значительно ниже, чем в других методах, таких как ЖКТГ.

Для получения тонких пленок полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ возможно использование метода лазерной кристаллизации (ЛК). Методом ЛК возможно получение тонкопленочных структур как простых, так и сложных материалов. С развитием технологий улучшились параметры лазеров, благодаря чему стало возможным получать не только монокристаллические, но и поликристаллические полупроводниковые структуры. Эта особенность метода ЛК позволяет понизить температуру получения полупроводниковых структур, что в свою очередь позволяет улучшить качество получаемой пленки. Перспективность развития ЛК связана с тем что многие технологические операции в процессе изготовлении гетероструктур могут быть проведены исключительно при использовании лазерной кристаллизации слоев. Примером такой операции является получение омических контактов к солнечному элементу.

ЛК является достаточно сложным процессом, в результате которого путем распыления лазером поверхностных слоев мишени образуется плазменный факел. Затем, компоненты плазменного факела напыляются на подложечный материал образуя на подложке моно- и поликристаллические, а также аморфные пленки стехиометрического состава.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР И ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ.

4.1 Исследование гетероструктур InGaPAs/GaAs (InP) полученных методом жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента

Кристаллическое совершенство гетероструктур $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/GaAs и $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP зависит от температуры процесса кристаллизации, температурного градиента, толщины жидкой зоны и стехиометрического состава. Чтобы выявить эту связь, было проведено исследование влияния параметров роста на плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях.

Зависимость плотности дислокаций от состава твердого раствора $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$ кристаллизованного на подложках InP представлена на рисунке 4.1.

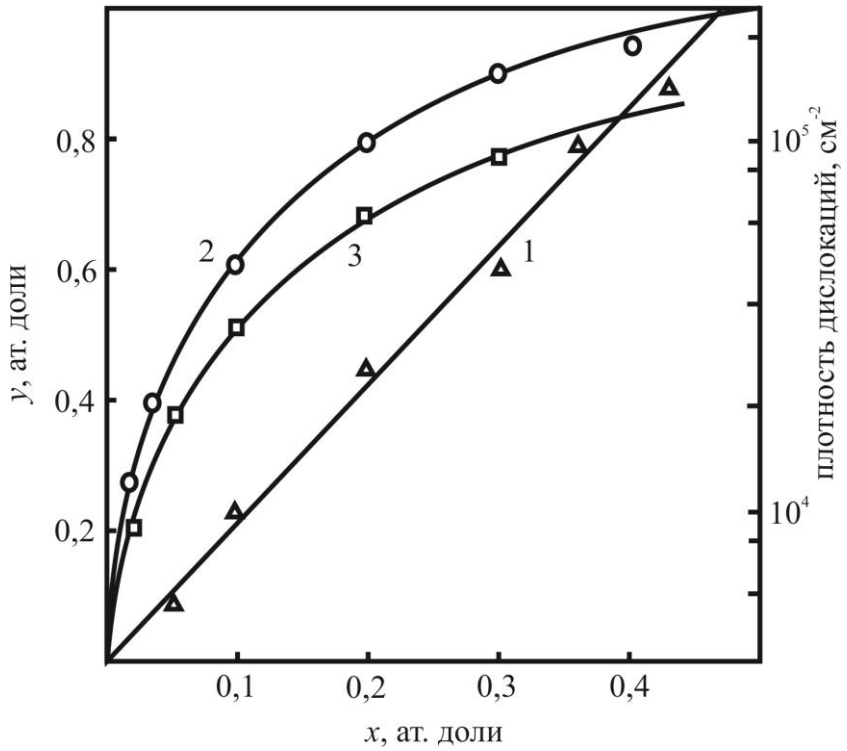


Рисунок 4.1 - Влияние состава твердого раствора $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP на плотность дислокаций: 1,3 – T= 650 °C, 2 - 610 °C; 1 – изопериодный состав y=2,1x; 2, 3- y>2,1x

При отклонении состава от изопериодного появляется различие периода решетки, что приводит к росту числа дислокаци.

Дополнительный источник дислокаций появляется при отклонении

состава от изопериодного (рисунок 4.1, кривые 2, 3). Это обусловленно различием периода решетки подложки и слоя. Кривые 1 и 3 на рисунке 4.1 при x=0,47, y=1 совпадают (пересекаются), это указывает на то что, гетероструктура $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP является изопериодной. По мере роста температуры процесса кристаллизации, различие в периодах решетки подложки и слоя увеличивается, приводя к неизопереодичности выращиваемых гетероструктур (рисунок 4.1, кривые 2, 3).

Зависимость плотности дислокаций гетероструктур $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP полученных методом жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента от температуры роста, толщины жидкой зоны и градиента температуры, приведена на рисунке 4.2.

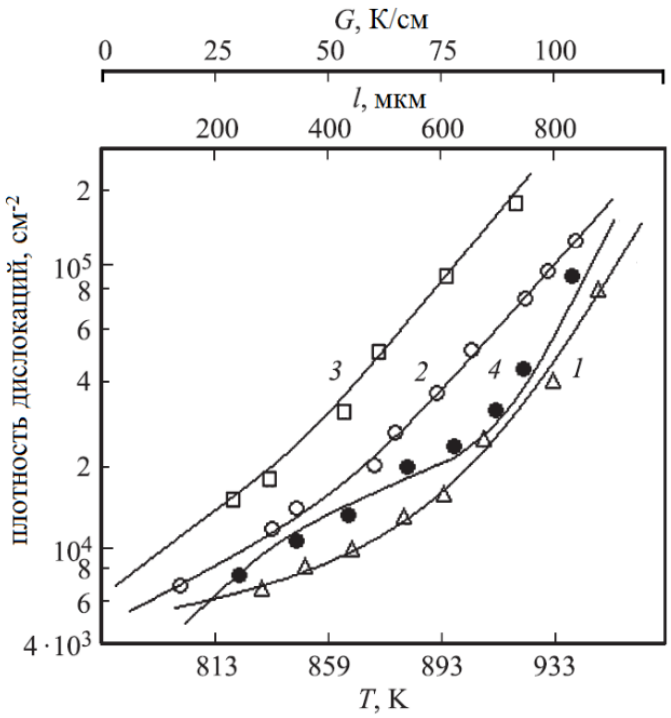


Рисунок 4.2 - Зависимость плотности дислокаций в гетероструктурах $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP от 1 - температуры T, 2,3 - толщины жидкой зоны l, 4- градиента температуры G, при: плотности дислокаций 1- $2\cdot10^4$ см$^{-2}$, 2- $3\cdot10^3$ см$^{-2}$, 3- $3\cdot10^4$ см$^{-2}$; температуре 2-4 - 630°С; толщине жидкой зоны 1,4 - 150 мкм; составе 1-4 - x=0,16, y=0,84

Возрастание плотности дислокаций с увеличение толщины жидкой зоны связано с проявлением концентрационного переохлаждения, которое для

жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента растет с увеличением толщины жидкой зоны. Также, наблюдается нестехиометрия расплава на фронте кристаллизации, при концентрационном переохлаждении. При повышении температуры роста, происходит захват кристаллическим слоем капель жидкой фазы. Однако в процессе понижения температуры избыток металлических атомов в кристаллизующемя слое образует дислокации (в виде инородных включений).

Из рисунка 4.2 видно, что плотность дислокаций гетероструктуры $Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}$/InP сильно зависит от температуры (кривая 1) а также от градиента температуры (кривая 4). В гетероструктуре $Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}$/InP наблюдается заметное ухудшение кристаллического совершенства и резкое увеличение плотности дислокаций при увеличении температуры и её градиента. Это свидетельствует о нарушении фронта кристаллизации, связанного с несоответствием скоростей растворения и кристаллизации на гетерогранице и в последствии отклонении состава твердого раствора от стехиометрии. Гетероструктура полученная из нестехиометрического расплава обязательно будет содержать в большой концентрации межузельные атомы III группы и вакансий атомов V группы, которые при высокой температуре являются равновесными. Также, при температуре кристаллизации > 620 ^{o}C и градиенте температуры > 80 град/см резко увеличивается скорость роста пленок. Это непременно ведет к захвату кристаллизующимся слоем избыточных межузельных атомов.

Из рисунка 4.2 видно, что распределение плотности дислокаций по толщине гетероструктур $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP меняется в зависимости от уровня плотности дислокаций в выбранной подложке. Можно увидеть, что гетероструктуры с высоким кристаллическим совершенством возможно получить при использовании подложек с наименьшей концентрацией плотности дислокаций. Это объясняется тем что, дислокации прорастают из подложки InP в кристаллизуемый слой InGaPAs.

Как правило, плотность дислокаций не совпадает в подложке и слое, а

на гетерогранице достигает своего максимума. Лабораторные исследования гетероструктур $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP и $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/GaAs выявили плотность дислокаций, одинаковую во всех точках структуры (рисунок 4.3), исключением являются участки возле подложки (на гетерогранице). Как видно из рисунка 4.3 дефектная переходная область полученных гетероструктур сведена к минимуму. Из этого можно сделать вывод о том что, полученные гетероструктуры InGaPAs/InP(GaAs) являются практически бездефектными.

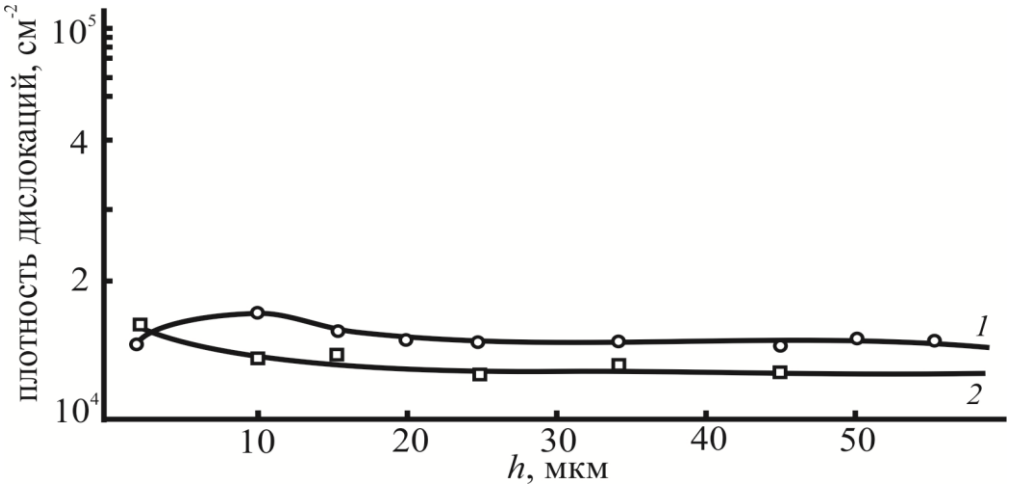


Рисунок 4.3 - Распределение плотности дислокации по толщине слоев 1- $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP и 2- $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/GaAs при 1- T=640°C, l=150 мкм, G=40 град/см, 2- T=860°C, l=150 мкм, G=30 град/см

Параметры процесса кристаллизации гетероструктур $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP довольно сильно влияют на морфологию поверхности. Экспериментальные исследования показали, что при оптимальных параметрах процесса жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента ($450 \leq T \leq 650$°C, $50 \leq l \leq 150$ мкм, $10 \leq G \leq 50$) полученные гетероструктуры $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP обладают высоким кристаллическим совершенством (рисунок 4.2), эти структуры не содержат включений и имеют зеркальную поверхность. Это объясняется тем что, при выбранных параметрах кристаллизации возможна диффузия растворенных атомов в расплаве, которая, в свою очередь, приводит к полному выравниванию состава расплава кристаллизующейся гетерограницы, а также поддержанию его постоянства.

Полученные изопериодные, зеркально-гладкие слои InGaPAs по

расчётам, имеют несоответствие параметров решеток с подложкой InP $\Delta a/a$=0,001%. Слои InGaPAs кристаллизовались непосредственно на высокосовершеной подложке InP. Полуширина полосы дифракционной кривой от слоя InGaPAs сравнима с полушириной от подложки InP (рисунок 4.4).

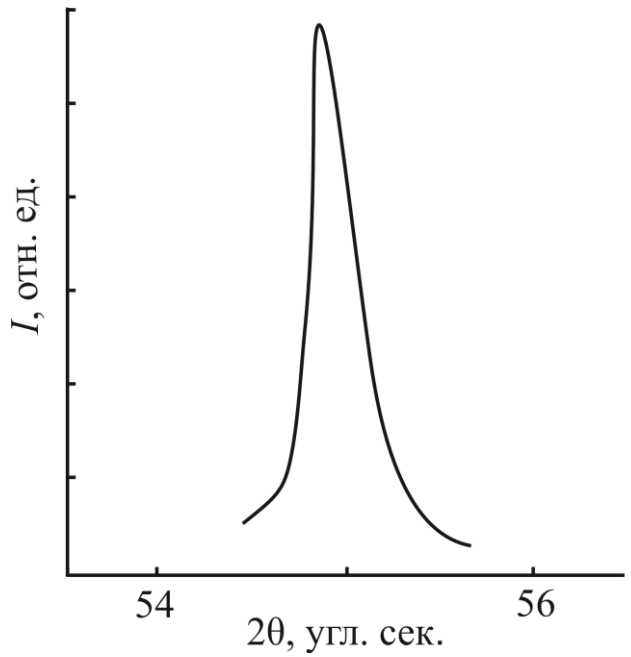


Рисунок 4.4 - Дифракционная кривая слоев $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP при $\Delta a/a$=0,001%

Анализ четырехкомпонентных твердых растворов удобно проводить сравнивая их люминесцентные свойства со свойствами трехкомпонентных твердых растворов (рисунок 4.5). Для гетероструктур AlGaAs интенсивность люминесценции почти постоянна (в области «прямых переходов»). Однако увеличение концентрации AlAs в AlGaAs приводит к резкому падению интенсивности излучательной рекомбинации. Использование четырехкомпонентных гетероструктур $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP и $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/GaAs позволяет уменьшить влияние дефектов связанных с несоответствием решеток слоя и подложки, и соответственно повысить эффективность излучательной рекомбинации. Как видно из рисунка 4.5, эффективность излучения гетероструктур $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/GaAs почти не зависит от концентрации примеси. Также, при введении четвертого компонента P (рисунок 4.5, 2) в аналогичный трехкомпонентный твердый

раствор GaInAs/GaAs (рисунок 4.5, 3) интенсивность излучательной рекомбинации повышается.

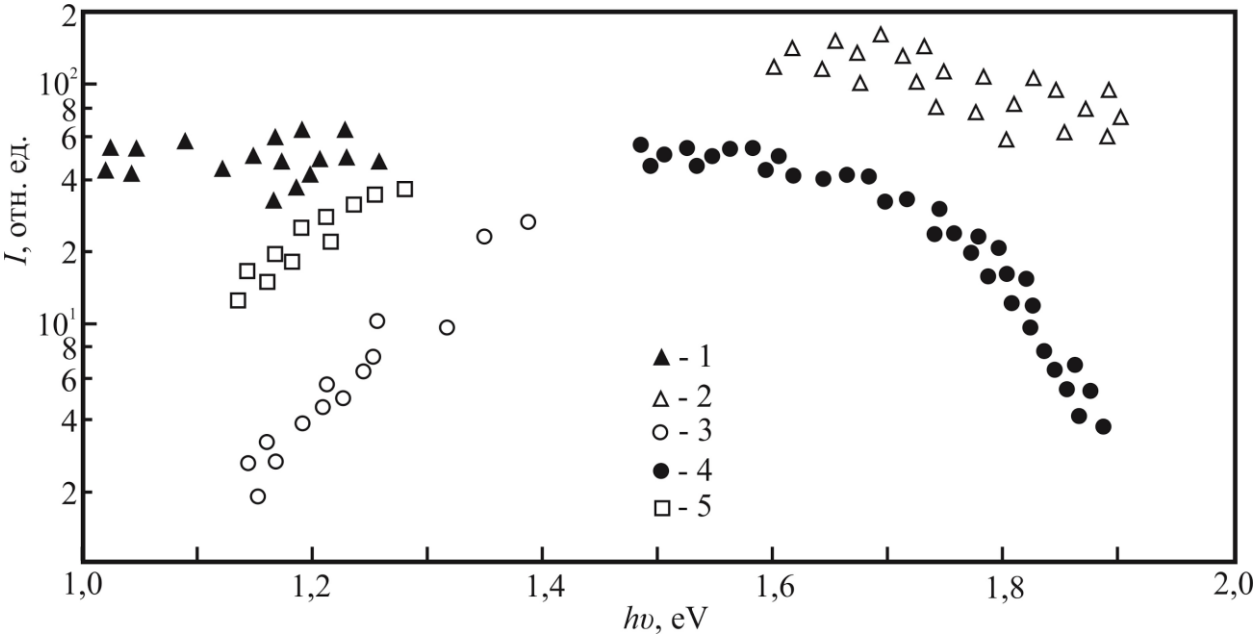


Рисунок 4.5 - Зависимость интенсивности фотолюминесценции гетероструктур от состава (ширины E_g): 1 - $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP, 2- $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/GaAs, 3- GaInAs/GaAs, 4- AlGaAs/GaAs, 5- GaAsSb/GaAs

Из рисунка 4.5 видно, что использование четырехкомпонентных слоев $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$ изопериодических к бинарным соединениям GaAs и InP, уменьшает влияние дефектности структуры. Как уже отмечалось, основной вклад в дефектообразование вносит различие постоянной решетки сопрягающихся на гетерогранице материалов (слой $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и подложка GaAs(InP)). Эффективность фотолюминесценции кристаллических слоев $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$ изопериодических к GaAs и InP, практически не зависит от состава гетероструктуры (рисунок 4.5).

В четырехкомпонентных гетероструктурах соединений $A^{III}B^{V}$, несоответствие параметров решеток слоя и подложки невелико, следовательно эффективность излучательной рекомбинации является высокой. Ширина полосы излучения меняется в широких пределах в зависимости от кристаллического совершенства гетероструктуры. Немаловажным фактором вносящим свой вклад в дефектообразование является ширина запрещенной

зоны, поскольку разность параметров решетки на гетерогранице вплотную зависит от различия составов подложки и слоя.

Для гетероструктур на основе четырехкомпонентных соединений $A^{III}B^{V}$ свойственен высокий уровень согласования параметров решеток подложки и слоя на гетерогранице, благодаря дополнительной степени свободы.

4.2 Исследование квантово-размерных гетероструктур InGaAs/GaAs

Далее предсатвлены результаты исследования влияния энергии ионов, плотности ионного тока, а также времени кристаллизации распыляемых материалов при ИЛК на высоту, латеральный размер и плотность массивов низкоразмерных структур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$.

Исследуемые структуры были выращены методом ИЛК на подложках арсенида галлия АГЧО (100) с концентрацией носителей заряда n-типа порядка $2\cdot10^{17}$ см$^{-3}$ диаметром 35 мм. Выращивание наногетероструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ осуществлялось на экспериментальной установке ИЛК, с использованием источника ионов КЛАН-53 М и стандартной ростовой камеры с двухуровневой вакуумной системой, блока электропитания СЕФ-53 М, системы газоподачи и автоматической заслонки.

В серии экспериментов по исследованию влияния скорости кристаллизации на параметры массивов наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ значение энергии ионного пучка устанавливалось в диапазоне 700-1200 эВ, что соответствовало диапазону величины тока ионного пучка 18-30 мА, так как в ионном источнике КЛАН-53М эти параметры взаимосвязаны.

При исследовании характера влияния времени кристаллизации на формирование наноструктур при ионной кристаллизации длительность технологического процесса выращивания составляла 1, 2, 4, 6 и 8 минут. Температура осаждаемой подложки в ходе всех экспериментов составляла

$t_П$=550°C, энергия ионого в пучка лежала в диапазоне от 700 до 1200 эВ, ток 18-30 мА.

Исследование поверхности образцов после кристаллизации твердого раствора $In_xGa_{1-x}As$ на GaAs проводили на атомно-силовом микроскопе NM-MDT Ntegra и сканирующем электронном микроскопе Quanta 200.

Было установлено, что при поддержании температуры подложки 550ºС, энергии ионного пучка 700-800 эВ и тока 18-20мА, происходит кристаллизация наноструктур твердого раствора InGaAs на поверхности подложки GaAs. Характерные латеральны размеры наноостровков 30-50 нм. Их высота составляет 10-14 нм, поверхностная плотность - 7×10^9 мм$^{-2}$. При увеличении энергии ионого пучка до 800-900 эВ и, соответственно тока до 20-23 мА размеры наноструктур увеличиваются незначительно и составляют 50-60 нм, высота 14-16 нм. На поверхности подложки наблюдается некоторое уменьшение плотности наноструктур. В данном случае она составляет 5×10^9 мм$^{-2}$. В диапазоне значений энергии 900-1000 эВ (23-25 мА) наблюдается несколько иная картина. Размеры наноструктур увеличиваются, а их плотность уменьшается. При этом уменьшается разброс по размерам и высоте, наблюдается более равномерное распределение наноструктур по поверхности. Размеры наноструктур составляют 60-65 нм, высота около 30 нм, поверхностная плотность 5×10^9 мм$^{-2}$. Наноструктуры имеют форму близкую к сферической.

На рисунке 4.6 представлены результаты АСМ-исследований образца полученного при температуре 550ºС, времени кристаллизации 3 минуты, энергии 1000 эВ и значении тока пучка 25 мА.

Экспериментальные исследования по выращиванию наноструктур $In_xGa_{1-x}As$ при увеличении энергии ионов в диапазоне 1100-1200 эВ и силы тока до 28-30 мА показали, что плотность наноостовоков уменьшается, а распределение становится менее однородным. Ширина оснований кластеров и островков имеет диапазон 40-80 нм.

При уменьшении скорости роста наноструктуры, получаемые методом ИЛК, расределяются по поверхности более однородно, при этом разброс по высоте наноструктур и их латералным размерам уменьшается. Данное явление можно объяснить тем, что энергия частиц распыляемых с поверхности мишени значительно выше их тепловой энергии, что приводит к росту их подвижности. При уменьшении скорости кристаллизации в процессе ИЛК происходит увеличение роли процесса диффузи атомов по поверхности подложки, что в свою очередь приводит к повышению структурных свойств осаждаемых наноструктур.

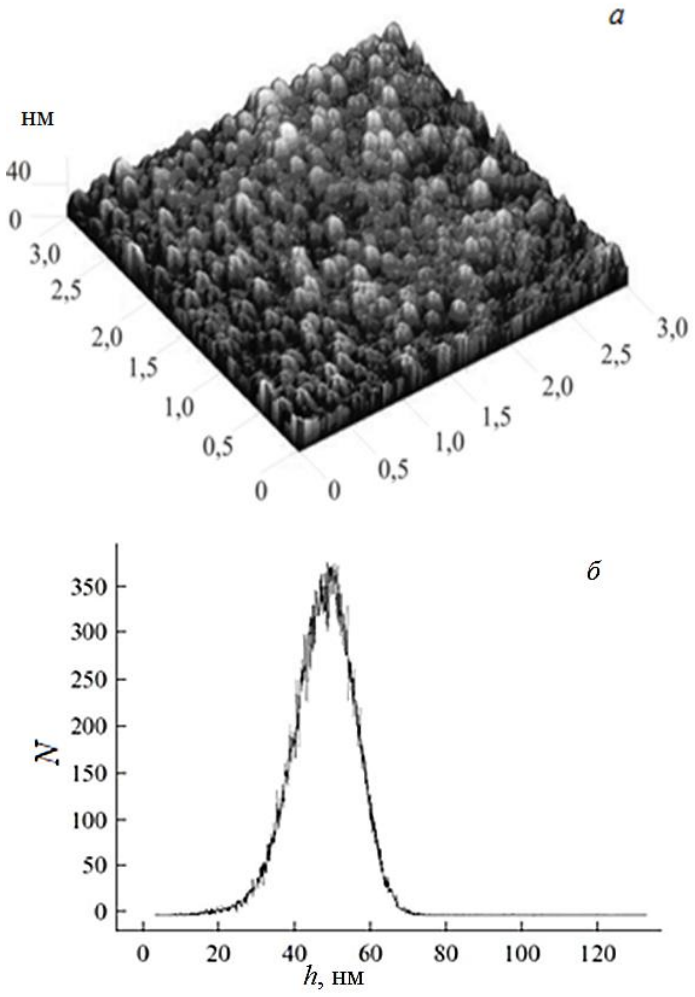


Рисунок 4.6. - *а*) 3D АСМ-изображение наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ полученных методом ИЛК; *б*) зависимость количества островков (*N*) от их размера (*h*)

Таким образом, для кристаллизации наноструктур с заданными параметрами и обладающими высокими структурными свойствами требуется

снизить скорость роста, что в свою очередь приводит к существенному увеличению времени кристаллизации методом ИЛК.

Характер влияния величины энергии ионов на размеры наноструктур представлен на рисунке 4.7.

В ходе исследований было установлено, что скорость роста наноструктур не должна превышать 0,5-0,1 мкм/ч. Для поддержания указаных скоростей роста энергия ионного пучка должна лежать в диапазоне от 700 до 1000 эВ, а сила тока от 20 до 25 мА, при температуре пдложки 550°С.

Выращивание наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ можно проводить при меньших энергиях и значениях тока пучка для получения более упорядоченных массивов островков, но скорость роста при этом существенно снижается. Увеличение энергии ионов нежелательно по причине того, что увеличивается вероятность распыления мишени преимущественно в виде кластеров, что негативно отражается на параметрах выращиваемых наноразмерных структур.

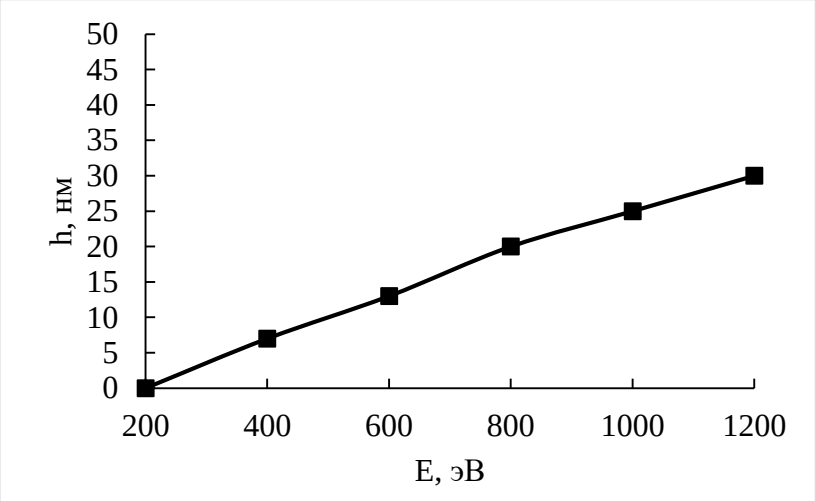
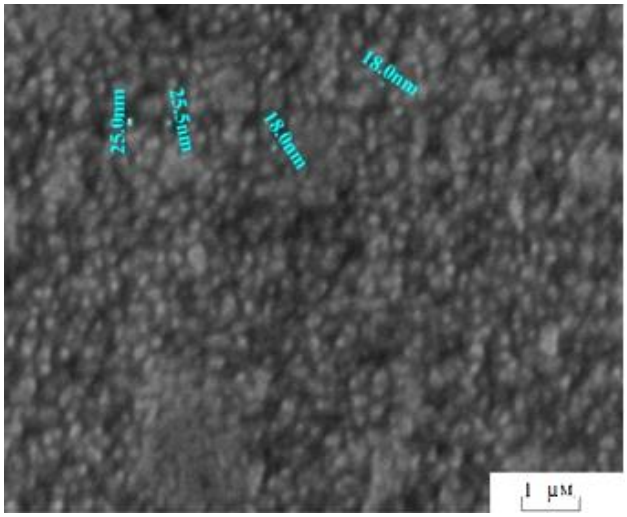


Рисунок 4.7 - Влияние энергии ионов на размер наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ при ионно-лучевой кристаллизации

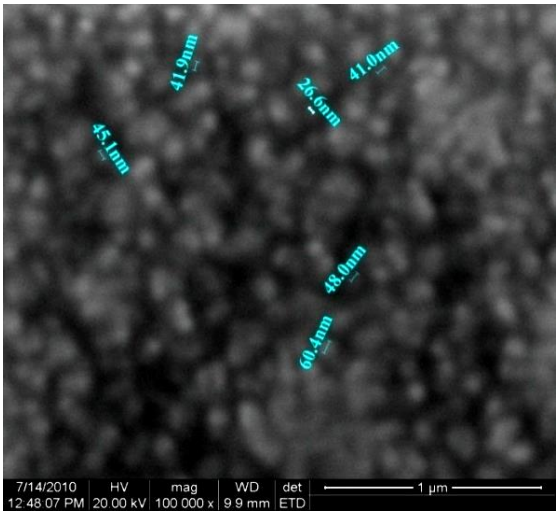
Исследовано влияние времени кристаллизации в условиях ИЛК на параметры массивов наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. Время кристаллизации в ходе экспериментов составляло 1, 2, 4, 6 и 8 минут. Температура процесса кристаллизации (550°С), ток (25 мА) и энергия ионного пучка (1000 эВ) были неизменны на протяжении всех экспериментов.

Исследование образцов, время кристаллизации которых составляло 1 минуту, показало, что на поверхности подложки не происходит формирования наноструктур. Это объясняется тем, что толщина смачивающего слоя недостаточна для достижения упругой релаксации поверхностных состояний.

Образование наноразмерных структур начинает происходить при времени кристаллизации равном 2 минутам. Размер наноостровков при этом не превышает 7-14 нм, а их распределение по поверхности образцов является крайне неоднородным. По мере увеличения толщины смачивающего слоя происходит рост упругих напряжений.



а



б

Рисунок 4.8 – Поверхность образцов полученных при различном времени кристаллизации *а*) 4 минуты, *б*) 6 минут

Реультаты СЭМ-исследований образцов полученных при вермени роста 4 минуты представлены на рисунке 4.8 *а*). Можно видеть, что увеличение вермени кристаллизации приводит увеличчению размеров наноостровков до 18-25 нм, при средней высоте порядка 5-7 нм. Плотность островков при указанных параметрах процесса составляет $8 \cdot 10^9$ мм$^{-2}$.

Как видно из рисунка 4.8 *б*) при увеличении времени кристаллизации до 6 минут происходит уменьшение уменьшении плотности распределения наноструктур на поверхности образца, что приводит к непосредственному уменьшению их количества.

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что количество крупных наноостровков увеличивается при увеличении длительности процесса кристаллизации. Островковый рост при этом менее выражен, а крупные кластеры образуются засчет коалесценции более мелких островков, что в свою очередь, приводит к уменьшению общего их количества. Плотоность распределения наноструктур по поверхнсоти составляет порядка $5 \cdot 10^{10}$ мм$^{-2}$. Латерлаьные размеры осторвков лежат в диапазоне от 26 до 60 нм

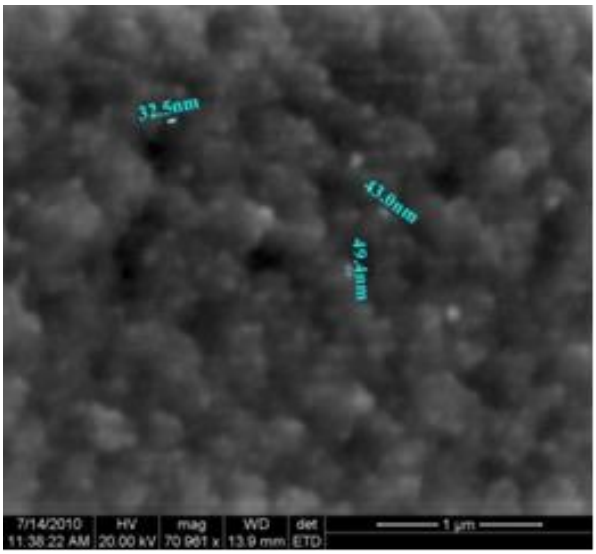


Рисунок 4.9 – Поверхность образцов полученных в течении 8 минут

При увеличении длительности процесса до 8 минут на поверхности подложки GaAs образуется практически сплошная нанопленка твердого раствора $In_xGa_{1-x}A$. Полученные результаты представлены на рисунке 4.9.

На рисунке 4.10 показан характер влияния времени кристаллизации на размеры наноразмерных структур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ в условиях ионно-лучевой кристаллизации.

В итоге можно утверждать, что для выращивания массивов наноразмерных структур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ методом ИЛК при выше указанных параметрах технологического процесса продолжительность должна составлять не более 6 минут, а для получения нанопленки InGaAs на GaAs время процесса должно составлять более 8 минут.

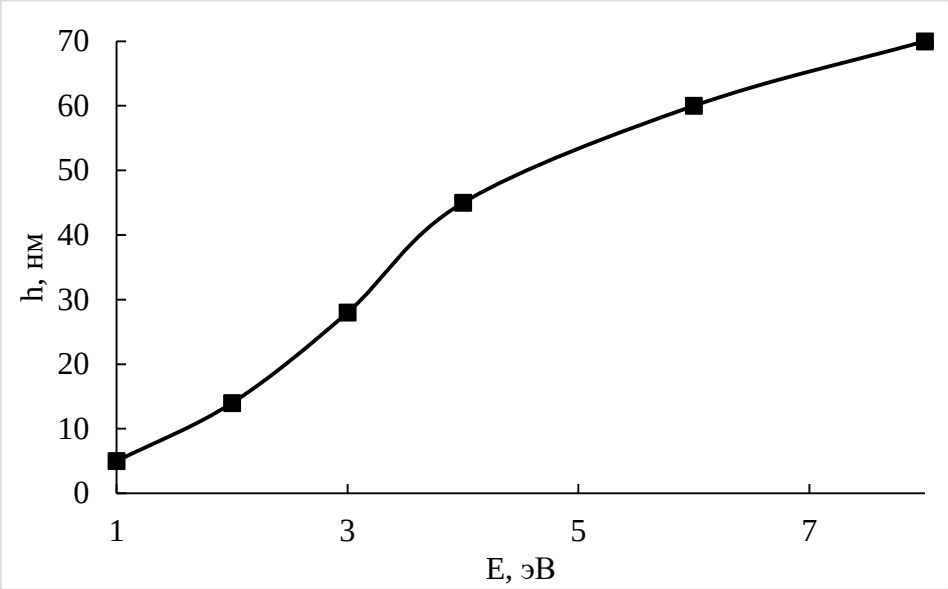


Рисунок 4.10 - Зависимость размер наноструктур от времени осаждения на $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ при ионно-лучевой кристаллизации

Характерные спектры фотолюминесценции наногетероструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ представлены на рисунке 4.11. Хорошо видно, что с изменением состава наноструктур изменятся и положение пика фотолюминесценции. Так при увеличении индия в составе пик смещается в сторону меньших энергий. А для 3-го состава фотолюминесценция разбивается на два пика. Пик с меньшей энергией соответствует наноструктурам $In_xGa_{1-x}As$ $h\nu$=1.386 эВ, а с большей энергией соответствует подложечному материалу – арсениду галлия $h\nu$=1.435 эВ.

Следует отметить, что при исследовании влияния энергии ионов и продолжительности ростового процесса на размеры и количество наноструктур состав необходимо поддерживать постоянным. Эксперименты

показали, что состав получаемых пленочных структур твердых растворов $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ всегда соответствовал составу распыляемой мишени при различных условиях распыления мишени (энергия ионов, ионный ток, температура подложки).

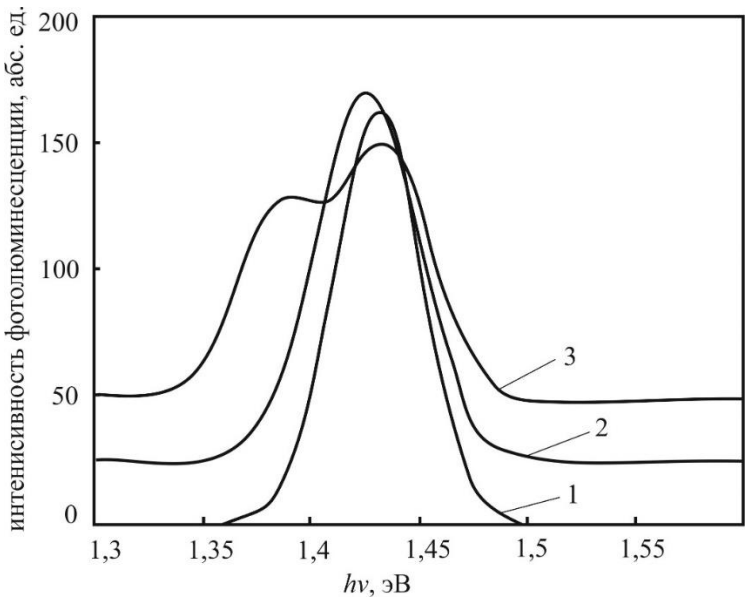
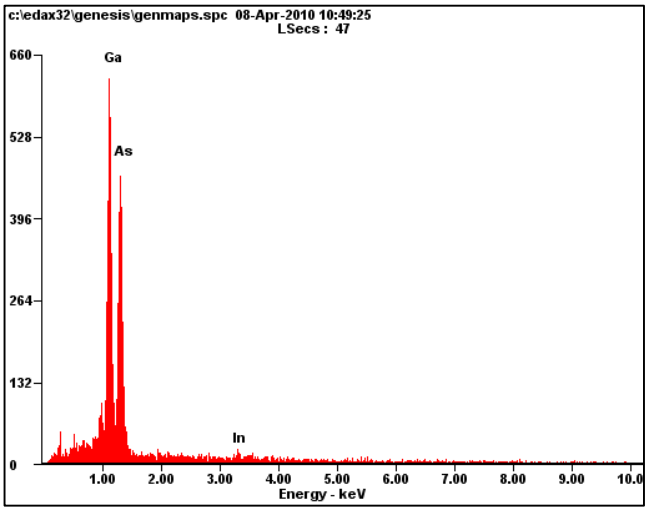


Рисунок 4.11 - Спектры фотолюминесценции наноструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$, в зависимости от их состава: 1 - $In_{0,021}Ga_{0,979}As$, 2 – $In_{0,047}Ga_{0,953}As$, 3 – $In_{0,097}Ga_{0,903}As$

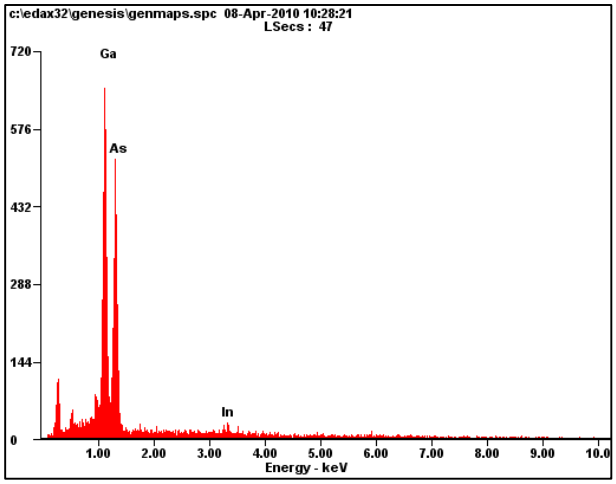
Измерение состава наноостровков прямыми методами с помощью воздействия сфокусированных электронных пучков с целью получения характеристического рентгеновского излучения не представляется возможным, так как размер сфокусированного электронного пучка в десятки раз больше исследуемого объекта наноструктур. Поэтому используются косвенные методы, например фотолюминесценция.

Исследования элементного химического состава полученных наноструктур показали, что все три компонента In, Ga, As входят в состав наноостровков. Следовательно, полученные структуры представляет собой наноструктуры $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ (рисунок 4.12, 4.13).



Element	*Wt%*	*At%*
GaL	43.37	47.46
AsL	42.11	42.89
InL	14.53	09.65
Matrix	Correction	ZAF

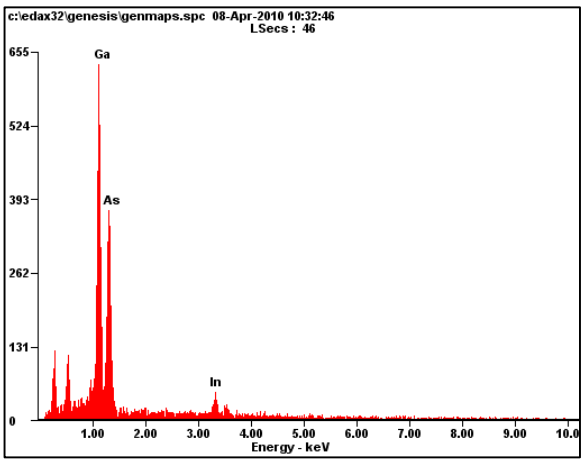
а *б*



Element	*Wt%*	*At%*
GaL	42.80	45.07
AsL	53.95	52.86
InL	03.24	02.07
Matrix	Correction	ZAF

в *г*

Рисунок 4.12 - Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа гетероструктур InGaAs/GaAs выращенных при *а, б* - энергии-1000 эВ, токе ионов-25 мА, температуре подложки- 550°С, состав - $In_{0,021}Ga_{0,979}As$; *в, г* - энергии-1000 эВ, токе ионов-25 мА, температуре подложки- 550°С, состав - $In_{0,047}Ga_{0,953}As$; (*а, в* - графическое изображение элементного состава полученного соединения; *б, г* - соответствие атомных и весовых долей полученного состава)



Element	*Wt%*	*At%*
GaL	42.81	45.70
AsL	49.92	49.59
InL	07.26	04.71
Matrix	Correction	ZAF

а *б*

Рисунок 4.13 - Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа гетероструктур InGaAs/GaAs выращенных при *а, б* - энергии-1000 эВ, токе ионов-25 мА, температуре подложки - 550°С, состав - $In_{0,0907}Ga_{0,903}As$ (*а* - графическое изображение элементного состава полученного соединения; *б* - соответствие атомных и весовых долей полученного состава)

4.3 Исследование гетероструктур GaP/Si и $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/Si полученных методом лазерной кристаллизации

В данном разделе рассмотрены основные результаты экспериментальных исследований гетероструктур GaP/Si, $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$/Si полученных методов ЛК.

Согласно предварительным выводам, полученным в результате проведенных в данной работе исследований, на основе выращенных пленок GaP и $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ [56] на Si могут быть созданы солнечные элементы с широкозонным окном GaP. Схема конструкции на основе GaP на Si СЭ с широкозонным окном показан на рисунке 4.14.

Гетероструктуры выращивались на подложках кремния марки КДБ 12 (100) концентрация акцепторов составляла $1{,}5\cdot10^{15}$ см$^{-3}$. Размер образцов составлял 30х30 мм. На лицевой стороне формировались никилевые контакты.

В конструкции большинства современных солнечных элементов особое внимание уделяется влиянию широкозонного окна для обеспечения прироста

КПД. Широкозонное окно необходимо для пропускания без потерь излучение к активной области более широком спектральном диапазоне длин волн и также является контактным слоем с небольшим последовательным сопротивлением. В широкозонном окне процессы поглощение излучения, накопление (собирание) генерируемых носителей заряда- в значительной степени протекают так же, как и в кремниевой *p-i-n*-структуре. Таким образом для увеличения эффективности преобразования света солнечным элементом необходимо подобрать подходящее полупроводниковое соединение обеспечивающее полное поглощение излучения в широком спектральном диапазоне (в том числе и в ИК-области) при толщине окна до 1 мкм.

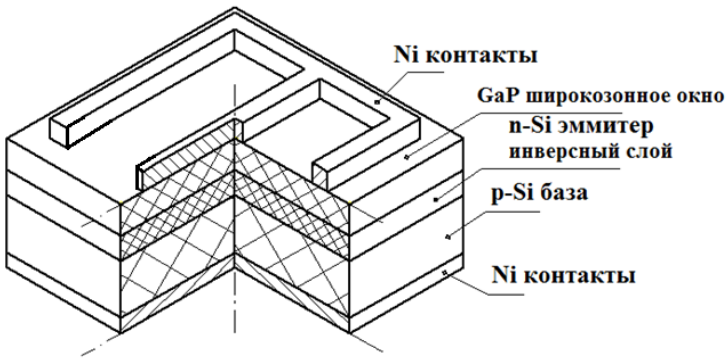


Рисунок 4.14 - Схема конструкции на основе GaP на Si СЭ с широкозонным окном

Вольтамперные характеристики полученых гетероструктур измерялись в условиях освещенности AM1.5, толщина широкозонного окна варьировалась от 100 до 200 нм, просветляющие покрытия отсутствовали, омические контакты выполнены из никеля. Экспериментальные, а также теоретически полученная ВАХ приведена на рисунке 4.15. Как видно из рисунка измеренные вольт амперные характеристики имеют низкие значения коэффициента заполнения (теоретическое значение составляет ~ 84 %). Рассчитанное значение тока короткого замыкания достигает 38 мА, в отличие от измеренного которое не превышает 28 мА. Кроме того, рост напряжения холостого хода и тока короткого замыкания при увеличении толщины

широкозонного окна свидетельствуют о худшем качестве более тонких пленок.

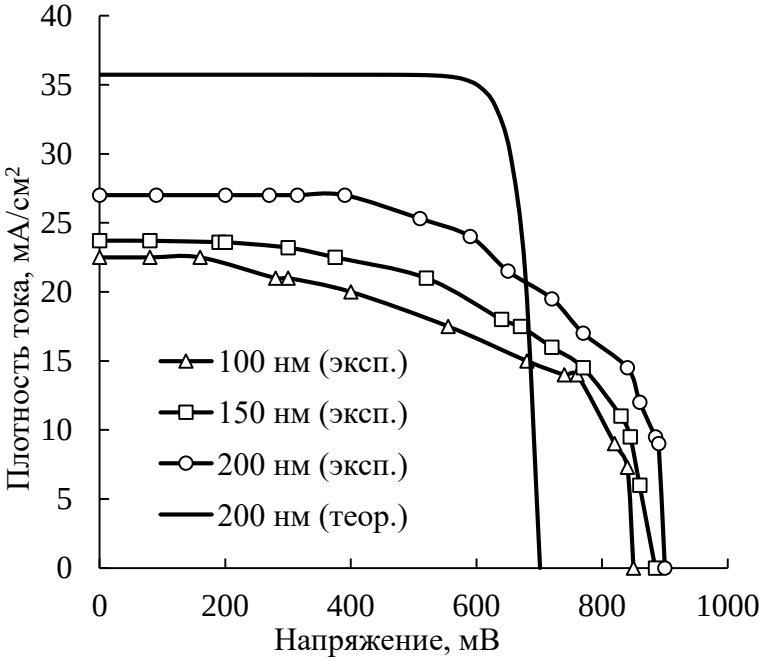


Рисунок 4.15 - Вольтамперная характеристика солнечного элемента на основе пленки GaP на Si при различной толщине широкозонного окна

Была измерена спектральная характеристика фотоэлектрического преобразователя $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$ без просветляющего покрытия, которая показана на рисунке 4.16 (кривая 1). Максимальное значение внешней квантовой эффективности оставляет 65%.

Спектральная характеристика солнечного элемента на основе GaP на Si без просветляющего покрытия изображена на рисунке 4.16 (кривая 2). Наибольшая величина внешней квантовой эффективности изготовленного солнечного элемента составляет 70%, максимально возможное теоретическое значение достигает 98%. Эффективность преобразования солнечного излучения солнечного элемента на основе тонкой пленки $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ на Si составила 19.2% (теоретически полученное значение составляет ~ 23 %.

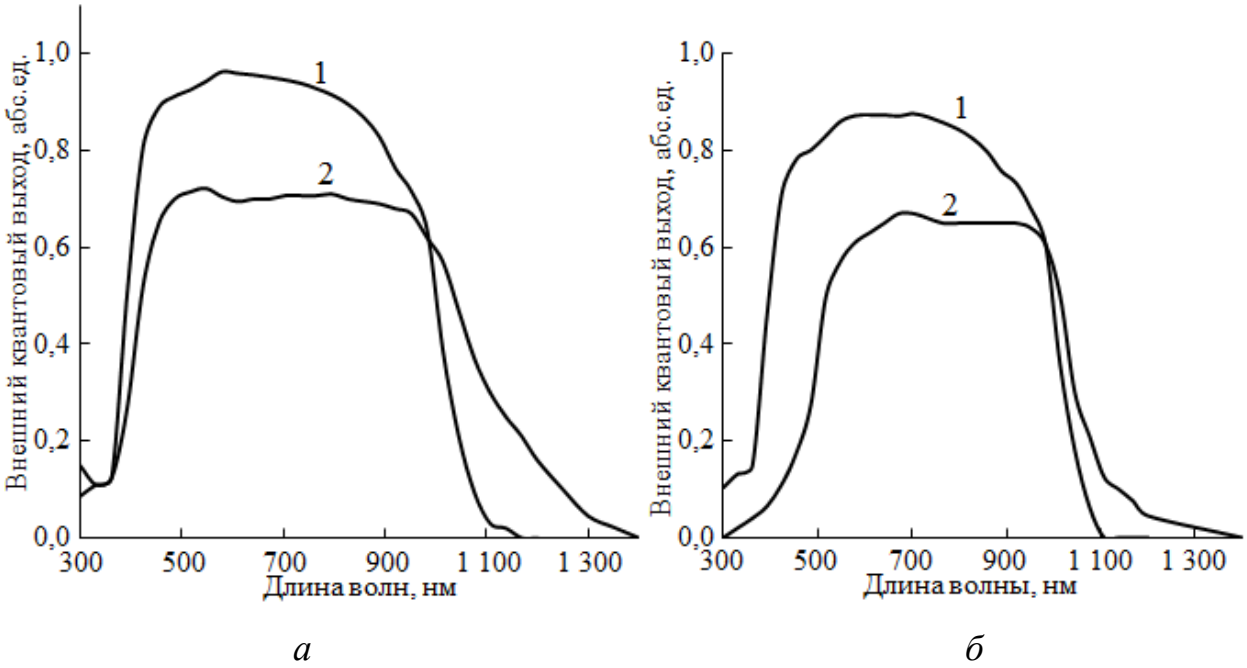


Рисунок 4.16 - Спектральная характеристика солнечного элемента на основе: *а* - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$ (кривая 1 теоретическое значение, 2 экспериментальное) и *б*- GaP/Si (кривая 1 теоретическое значение, 2 экспериментальное)

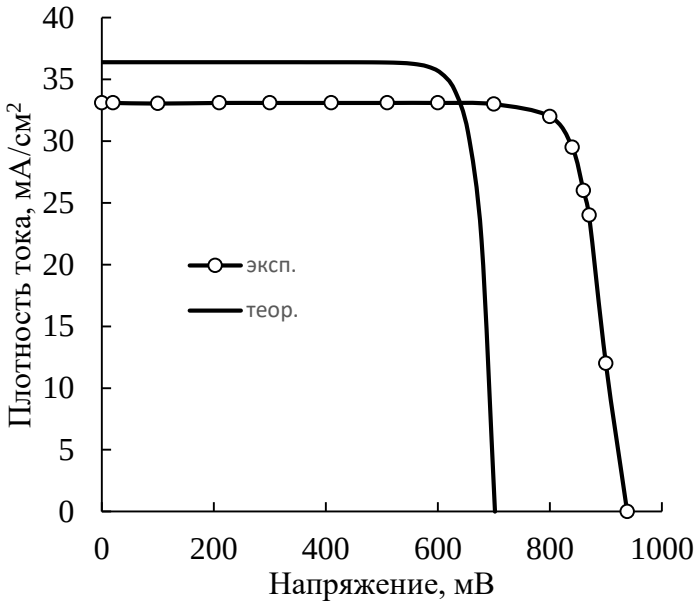


Рисунок 4.17 - Вольтамперная характеристика солнечного элемента на основе гетероструктуры $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ на Si при AM 1.5: 1 - экспериментальная, 2- теоретическая

4.4 Влияние концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях на характеристики ФЭП

На данный момент существует несколько направления позволяющих увеличить эффективность ФЭП. Для наиболее эффективного поглощения солнечного излучения необходимо увеличение спектральной чувствительности СЭ. Также, есть потребность в уменьшении потерь которые связаны с термализацией горячих носителей заряда, возникающих по целому ряду причин, таких как, рекомбинационные потери носителей заряда, поглощение фотонов с энергией выше $h\nu > E_g$ а также омические потери мощности на шунтирующем и последовательном сопротивлении и. др.

Использование функциональных покрытий позволяет модифицировать характеристики СЭ. Что, в свою очередь, позволяет увеличить эффективность ФЭП без изменения технологии их получения. Также, используются антиотражающие покрытия, которые позволяют снизить потери на отражение с поверхностями СЭ до ~ 3%.

Использование в качестве отражающего покрытия диэлектрических пленок нецелесообразно, так как, они выполняют только защитную функцию. Необходимо создание многофункциональных покрытий, которые могли бы снизить потери на отражение, а также омические потери СЭ, одновременно расширяя их спектральную чувствительность.

Данные покрытия могут быть созданы на основе гетероструктур оксидов легированных металлическими наночастицами. Полупроводниковые тонкие пленки оксидов, например, оксида цинка титана, церия, циркония, и др. в видимой области спектра являются прозрачными при этом обладают такими значениями коэффициента преломления, которые позволяют использовать их в качестве отражающих покрытий. Также, возможно варьирование коэффициента преломления путем внедрения в пленки наночастиц металлов. Кроме того, посредством легирования наночастицами возможно увеличение проводимости полупроводниковых оксидных пленок. Одно из важнейших свойств металлических наночастиц, это поверхностный плазменный резонанс.

Было проведено исследование влияния концентрации частиц Ag в покрытии TiO_2-Ag на характеристики GaInP/GaAs/Ge СЭ целью использования TiO_2-Ag в качестве функциональных покрытий для GaInP/GaAs/Ge СЭ (рисунок 4.18). В среде изопропилового спирта были получены стабильные мелкодисперсные наночастицы Ag. В качестве прекурсора был использован $AgNO_3$. Классический метод синтеза наночастиц Ag путем восстановления боргидридом натрия был взят за основу данного метода.

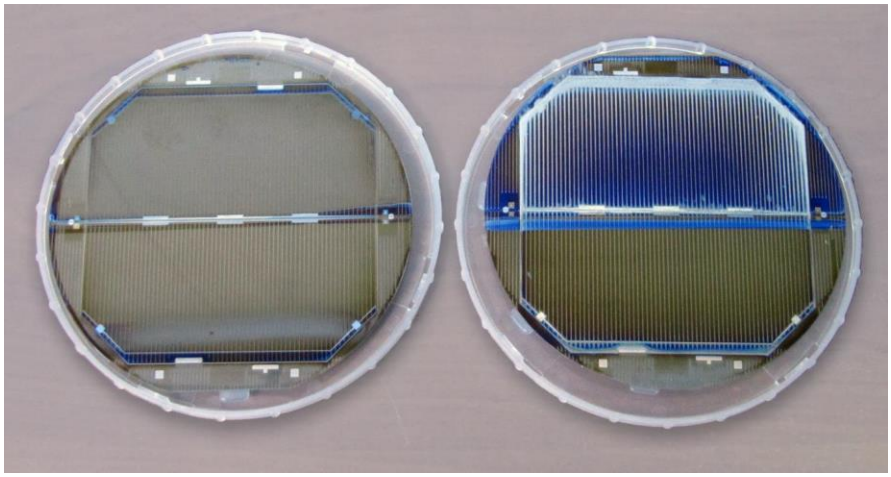


Рисунок. 4.18 - СЭ на основе гетероструктур GaInP/GaAs/Ge с покрытием TiO_2-Ag

Стабилизация наночастиц осуществлялось при помощи использования поливинилпирролидона (ПВП). Получение тонких пленок сводится к следующим стадиям. Сначала $AgNO_3$ и ПВП растворяли в изопропиловом спирте. Затем, в течение 20 минут обрабатывали ультразвуком. После чего, в изопропиловом спирте проходило восстановление Ag раствором боргидрида натрия. Появление красной окраски реакционной смеси в процессе обработки ультразвуком свидетельствует о частичном восстановление Ag. Дальнейшее восстановление наночастиц Ag осуществляли добавлением по каплям раствора боргидрида натрия (0,1М). Размер наночастиц серебра составил ~ 4 нм.

Для получения пленок: 0, $1{,}12\cdot10^{-5}$ (TiO_2-Ag(1)), $2{,}24\cdot10^{-5}$ (TiO_2-Ag(2)) и $3{,}36\cdot10^{-5}$ (TiO_2-Ag(3)) моль/л, были нанесены пленки TiO_2-Ag, на поверхность

четырех различных СЭ, с разным содержанием наночастиц Ag в исходном растворе. Улучшение адгезии покрытий полученных СЭ достигалось высокотемпературной обработкой при 400°С.

Покрытия получали используя метод вытягивания из раствора-расплава. Возможность управления скоростью вытягивания из раствора, количеством циклов вытягивания и концентрацией веществ в растворе составляют преимущество данного метода, так как это позволяет контролировать толщину пленки. На рисунке 4.19 представлена схема экспериментальной установки предназначенной для синтеза тонких пленок TiO_2-Ag. Данная установка позволяет достичь равномерного варьирования скорости вытягивания в широких пределах.

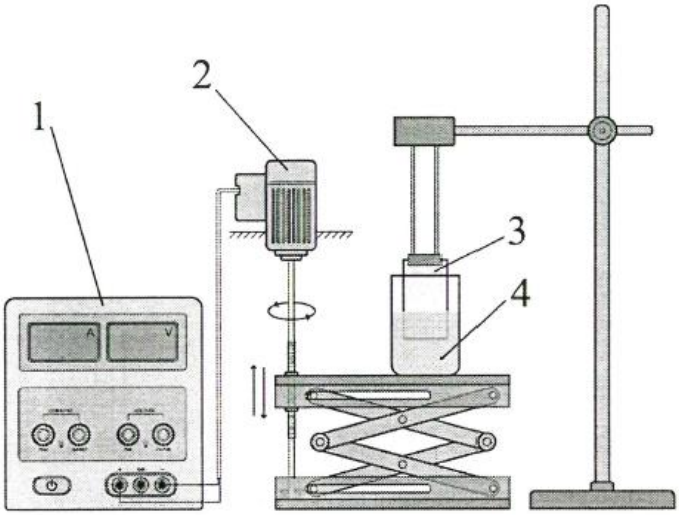


Рисунок 4.19 - Схема установки для получения TiO_2-Ag методом вытягивания из раствора: 1 - источник тока, 2 - электродвигатель с редуктором, 3 – образец, 4- раствор тетраизопропилата титана в изопропиловом спирте с наночастицами серебра

Результаты измерения спектральных зависимостей коэффициента отражения экспериментальных образцов приведены на рисунке 4.20 Из рисунка видно, что использование TiO_2 ведет к высокому коэффициенту отражения в диапазоне 340 – 500 нм - до 35, 2%. В других диапазонах измерения коэффициенту отражения находится ниже 10%. Из рисунка 4.20 видно, что покрытие СЭ TiO_2 обеспечивает просветление экспериментальных образцов. Но при этом, образцы имеют худшие свойства в коротковолновой

части излучения. В образце с малой концентрацией частиц Ag (TiO_2-Ag(1)) достигнуты наилучшие результаты по минимизации отражения в широком спектральном диапазоне. Внешний квантовый выход среднего каскада (GaAs) СЭ снижен в образцах с пленками (TiO_2-Ag(2)) и (TiO_2-Ag(3)) при этом наблюдается увеличение коэффициента отражения в видимом диапазоне (400-800 нм). Показано, что улучшение свойств функциональных покрытий TiO_2 достигается при оптимальной величине концентрации наночастиц Ag. Исследование спектральных зависимостей внешнего квантового выхода среднего (GaAs) и верхнего (GaInP) каскада СЭ дало более полное понимание влияния частиц Ag в TiO_2 на характеристики ФЭП GaInP/GaAs/Ge.

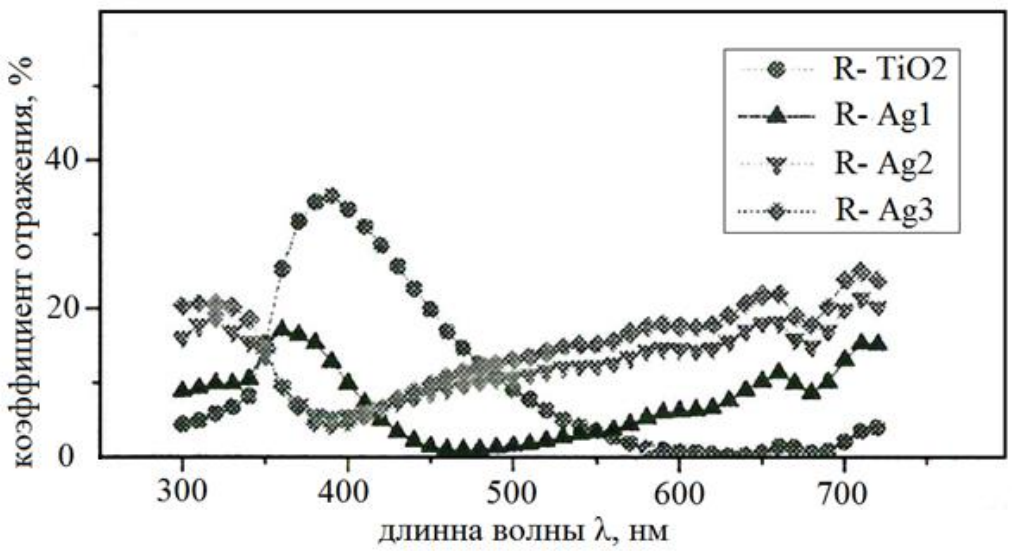


Рисунок 4.20 - Спектральная зависимость коэффициента отражения покрытий TiO_2-Ag

На рисунке 4.21 приведены результаты измерения спектральных зависимостей внешнего квантового выхода верхнего каскада (GaInP).

Происходит увеличение внешнего квантового выхода в диапазоне 300-450 нм на 20% у образцов с просветляющими пленками TiO_2-Ag по сравнению с СЭ с покрытием TiO_2. У СЭ с покрытиями (TiO_2-Ag(2)) и (TiO_2-Ag(3)), внешний квантовый выход значительно уменьшается по отношению к образцам с пленками TiO_2 и (TiO_2-Ag(1)), при увеличении концентрации Ag в образцах (TiO_2-Ag(2)) и (TiO_2-Ag(3)) в видимой части спектра (400 – 660 нм).

Результаты измерения внешнего квантового выхода среднего каскада (GaAs) и оценка влияния концентрация частиц серебра на нее, приведены на рисунке 4.22.

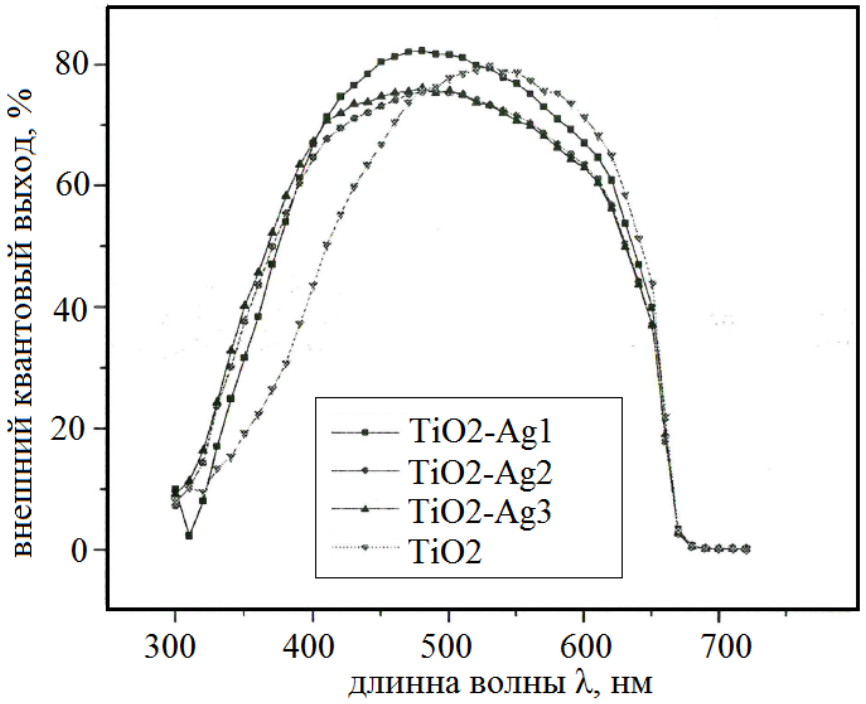


Рисунок 4.21 - Результаты измерения спектральных зависимостей внешнего квантового выхода верхнего каскада (GaInP)

Из-за повышения коэффициента отражения в видимой и ИК части спектра (рисунок 4.22) происходит уменьшение внешнего квантового выхода в спектральном диапазоне 650-900 нм среднего каскада (GaAs) на 15% это достигается путем введения в пленку TiO_2 наночастиц Ag.

Проведенные исследования морфологии в [90] показали, что наночастицы серебра входят в поры расположенные на поверхности пленки TiO_2. Наночастицы Ag могут занимать вакантное место при совпадении размера поры и размера частицы Ag. Следовательно, существует определенная концентрация наночастиц Ag, при которой могут образовываться связи Ag с TiO_2. Концентрация ограничена количеством пор на поверхности пленки TiO_2. Также, при отжиге электрически активируются не все частицы Ag которые встроились в поры. Данные обстоятельства могут объяснить тот случай, когда функциональные характеристики пленок TiO_2-Ag не улучшаются при

увеличении мольной доли Ag в растворе. Так как, свойства плазмонов зависят от формы наночастиц, возможно настраивать систему их резонансов на эффективное взаимодействие со световым излучением или элементарными квантовыми системами.

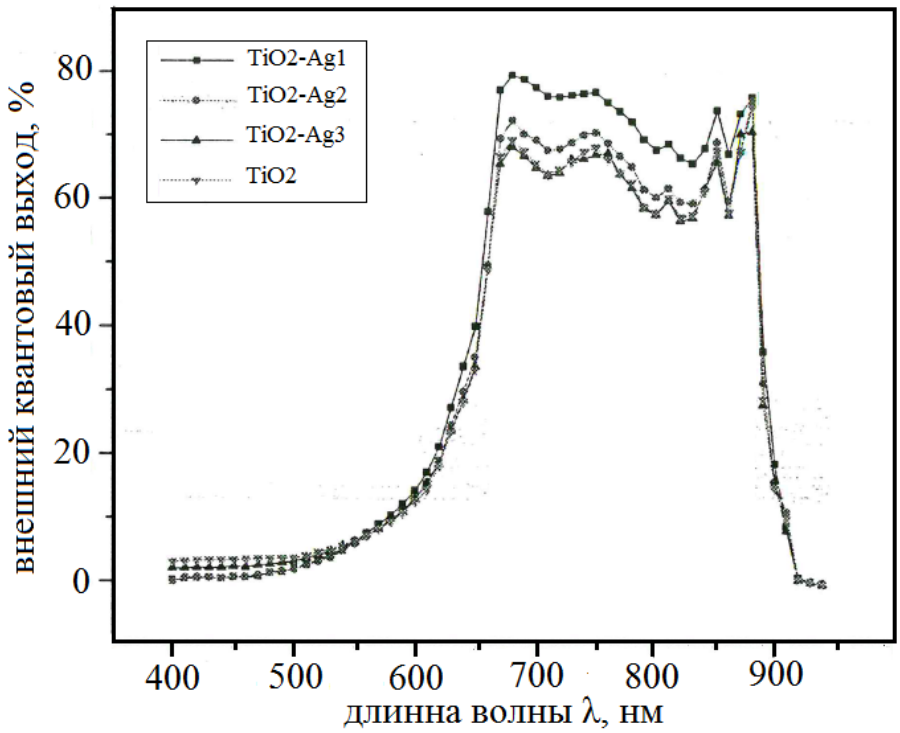


Рисунок 4.22 - Результаты измерения спектральных зависимостей внешнего квантового выхода среднего каскада (GaAs)

В этом случае коллективное электронное возбуждение металлических наночастиц, размеры которых менее длины волны электромагнитного излучения в окружающей среде создает локализованный поверхностный плазмон. При совпадении внешнего поля с частотой локализованного поверхностного плазмонна возникает резонанс, приводящий к резкому усилению поля на поверхности частицы. Кроме того, частицы металла в матрице полупроводниковой оксидной пленки являются источниками дополнительных свободных носителей заряда, в данном случае акцепторов. Они локализуют вокруг себя электромагнитное поле при поглощении света с длиной волны, соответствующей плазмонному резонансу для наночастиц серебра, в результате чего возникают плазмон-поляритоны, присутствие

которых увеличивает поглощение света в коротковолновой области 300-450 нм.

По результатам исследований можно сделать вывод, что, возможно снижение коэффициента отражения в коротковолновой области (300-450 нм) на 20-25 % путем легирования наночастицами Ag, при одновременном увеличении спектра в видимой и ИК области (500-1100 нм) на 10-30%.

Наибольший эффект наночастицы Ag в пленках TiO_2 оказывают на характеристики верхнего каскада (GaInP). Выявлено, что в диапазоне длин волн 300-450 нм внешний квантовый выход верхнего каскада (GaInP) повышается на 20-25%. Снижение квантового выхода при увеличении доли Ag в пленке TiO_2 наблюдается для среднего каскада (GaAs). Данные результаты свидетельствуют о возможности использования пленок TiO_2, предварительно легированных частицами Ag в качестве функциональных покрытий СЭ. Для значительного улучшения характеристик ФЭП необходимо тщательно подбирать параметры пленок: 1) режим синтеза пленок TiO_2, 2) размер и концентрацию частиц серебра, 3) режим термического отжига. Обширное применение в электронных приборах работающих в УФ диапазоне спектра могут найти пленки TiO_2-Ag.

Выводы по 4 главе

Исследование гетероструктур InGaPAs/GaAs (InP) полученных методом ЖКТГ показало, что кристаллизация эпитаксиальных пленок с высоким кристаллическим совершенством обеспечивается путем поддержания градиента переохлаждения ($10 \leq G \leq 50$ град/см) и температуры кристаллизации $450 \leq T \leq 650^{o}C$ – для $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP, $850 \leq T \leq 950^{o}C$ – для $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/GaAs. Проведенный анализ свидетельствует, что эпитаксиальные слои $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$ полученные методом жидкофазной кристаллизации в поле температурного градиента, обладают высоким кристаллическим совершенством.

В результате проведенных экспериментальных исследований по

выращиванию методом ИЛК $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ гетероструктур с промежуточной подзоной для ФЭП, выявлено влияние технологических условий: энергии ионов, ионного тока и продолжительности ростового процесса на параметры наногетероструктур (плотность, латеральный размер, высоту). Значение энергии ионов 1000 эВ, ток пучка 25 мА и время 8 минут являются оптимальными параметрами для выращивания однородных нанопленок $In_xGa_{1-x}As$ на GaAs. Выращивание наноструктур InGaAs можно проводить при меньших энергиях и значениях тока пучка для получения, более упорядоченных массивов островков, но скорость роста при этом существенно снижается. Увеличение энергии ионов нежелательно по причине того, что распыляться компоненты мишени будут преимущественно в виде кластеров, что негативно отражается на параметрах выращиваемых наноразмерных структур. Для получения требуемого массива наноразмерных островков InGaAs с минимальными размерами методом ИЛК продолжительность технологического процесса кристаллизации должна составлять 4-6 минут.

Была измерена спектральная характеристика фотоэлектрического преобразователя $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/Si$ без просветляющего покрытия. Максимальное значение внешней квантовой эффективности оставляет 65%. Наибольшая величина внешней квантовой эффективности изготовленного солнечного элемента на основе GaP на Si составляет 70%, максимально возможное теоретическое значение достигает 98%. Эффективность преобразования солнечного излучения солнечного элемента на основе тонкой пленки $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ на Si составила 19.2% (теоретически полученное значение составляет ~ 23 %).

Исследование влияния концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях на характеристики ФЭП показали, что возможно снижение коэффициента отражения в коротковолновой области (300-450 нм) на 20-25 % путем легирования наночастицами Ag, при одновременном увеличении спектра в видимой и ИК области (500-1100 нм) на 10-30%.

Наибольший эффект наночастицы Ag в пленках TiO_2 оказывают на характеристики верхнего каскада (GaInP). Выявлено, что в диапазоне длин волн 300-450 нм внешний квантовый выход верхнего каскада (GaInP) повышается на 20-25%. Снижение квантового выхода при увеличении доли Ag в пленке TiO_2 наблюдается для среднего каскада (GaAs). Данные результаты свидетельствуют о возможности использования пленок TiO_2, предварительно легированных частицами Ag в качестве функциональных покрытий СЭ. Для значительного улучшения характеристик ФЭП необходимо тщательно подбирать параметры пленок: 1) режим синтеза пленок TiO_2, 2) размер и концентрацию частиц серебра, 3) режим термического отжига. Обширное применение в электронных приборах работающих в УФ диапазоне спектра могут найти пленки TiO2-Ag.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы особенности жидкофазной кристаллизации эпитаксиальных слоев InGaPAs на подложках GaAs и InP в поле температурного градиента и показана возможность выращивания гетероструктур $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/GaAs, $In_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}$/InP с содержанием $0{,}5 \le x \le 1$, $0 \le y \le 1$ при $850 \le T \le 950^oC$, $50 \le l \le 150$ мкм, $10 \le G \le 50$ град/см в первом случае и $0 \le x \le 0{,}5$ $0 \le y \le 1$ во втором случае при $450 \le T \le 650^oC$, $50 \le l \le 150$ мкм, $10 \le G \le 50$ град/см которые могут быть использованы для создания высокоэффективных ФЭП в спектральном диапазоне 350-1050 нм.

2. Проведено математическое моделирование ширины запрещенной зоны в зависимости от состава для системы InGaPAs ($0 \le x \le 1$, $0 \le y \le 1$), пределы которой составляют $0{,}35 \le E_g \le 2{,}26$, что позволяет гетероструктуры на их основе использовать для высокоэффективных ФЭП.

3. Исследование лазерной кристаллизации нанослоев InGaAs и GaP на подложках кремния *p*-типа показали, что при термоциклировании в подложках Si образуется слой толщиной до 200 нм за счет диффузии As в первом случае и P во втором случае, что позволило на основе гетероструктур AlGaAs/Si и GaP/Si создать ФЭП с внешним квантовым выходом более 0,7 % в спектральном диапазоне от 200 до 1400 нм.

4. Методом ИЛК при исследовании ионно-плазменного источника с регулируемой энергией ионов аргона в диапазоне 200 - 800 эВ, при температурах подложки 400-600°C и величине тока ионного пучка 50-100 мкА были выращены островковая нанослои InGaAs на подложках GaAs, размеры которых изменялись от 7 до 24 нм и высот 8-9 нм в зависимости от времени осаждения 2-8 минут. Плотность островковых наноструктур составляла ~ 10^{19}-10^{11} мм$^{-2}$. При дальнейшем увеличении времени кристаллизация (более 8 минут) размеры наноостровков увеличивались, что приводило к образованию однородной нанопленки InGaAs на GaAs толщиной более 15 нм.

5. Исследовано влияние концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях TiO_2-Ag на характеристики фото

преобразователей GaInP/GaAs/Ge. Показано, что при легирование пленок TiO_2 наночастицами Ag приводит к снижению коэффициента отражения в коротковолновой области (300-450 нм) на 20-25 % при одновременном увеличении в видимой и инфракрасной области спектра (500-1100 нм) на 10-30 %. Установлено, что в диапазоне 300-450 нм внешний квантовый выход каскада GaInP повышается на 20%. Для среднего каскада GaAs наблюдается некоторое снижение внешнего квантового выхода при увеличении концентрации серебра в пленке TiO_2.

6. Проведено моделирование основных зависимостей фотоэлектрических характеристики гетероструктур AlGaAs/InGaAPs/GaAs и AlAsSb/GaInPAs/InP от состава, толщины и легирования фотоактивного слоя. Установлено, что КПД ФЭП на основе гетероструктур $Al_{0,8}Ga_{0,2}As/InGa_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ возрастает при уменьшении концентрации P и In и увеличение толщины активного слоя, достигая максимального ~40% значения при y=1 и h=200мкм.

7. Для ФЭП на основе гетероструктур $AlAs_{0,53}Sb_{0,47}/Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}/InP$ КПД резко возрастает до 40% при увеличении толщины активного слоя до 25 мкм, а увеличение концентрации легирующей примеси в активном слое $N_d=1\cdot10^{19}$ приводит к росту КПД до 45%.

СПИСОК РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и Scopus

1. Chebotarev, S.N. Microcrystalline and amorphous photovoltaic silicon materials performance optimization / S.N. Chebotarev, **D.A. Arustamyan**, A.S. Pashchenko // Materials Science Forum. - 2016. - Т. 870. - С. 74-82.

2. Alfimova, D.L. Growing and properties of isoparametrical InAlGaPAs/GaAs heterostructures/ D.L. Alfimova, L.S. Lunin, M.L. Lunina, **D.A. Arustamyan**, A.E. Kazakova, S.N. Chebotarev // Semiconductors. – 2017. – V. 51. - № 10. – P 1427-1434.

3. **Арустамян, Д.А**. Моделирование функциональных характеристик фотоэлектрических преобразователей на основе многокомпонентного твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$, полученного жидкофазной эпитаксией / Д.А. **Арустамян**, С.Н. Чеботарев, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.Е. Казакова, А.С. Пащенко // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. - 2016. - № 4. - С. 5-12.

4. Чеботарев, С.Н. Моделирование упругой деформации и пьезоэлектрического потенциала на поверхности полупроводника AlN(0001) с внедренными гексагональными квантовыми точками InN / С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, Л.С. Лунин, А.С. Пащенко, **Д.А. Арустамян**, Г.А. Еримеев, А.Н. Яценко // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2016. - № 4 (177). - С. 32-39.

5. **Арустамян, Д.А**. Зависимость характеристик солнечных элементов на основе AlGaAs от толщины и уровня легирования базы / **Д.А. Арустамян**, С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, И.А. Сысоев, А.С. Пащенко, А.Е. Казакова, А.Н. Яценко // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. - 2016. - № 4 (55). - С. 7-12.

6. Блохин, Э.Е. Моделирование гетероструктуры InGaAs/GaAs для фотодетекторов ближнего ИК-диапазона / Э.Е. Блохин, **Д.А. Арустамян**, Д.Л. Алфимова // Наука Юга России. - 2015. - Т. 11. - № 4. - С. 16-22.

Доклады, опубликованные в сборниках трудов научных конференций

7. Чеботарев, С.Н. Оптимизация характеристик микрокристаллического и аморфного кремния для фотоэлектрических устройств / С.Н. Чеботарев, **Д.А. Арустамян**, А.С. Пащенко // Пром-Инжиниринг труды II международной научно-технической конференции. 19-20 мая / Челябинск, Россия. - Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. - 2016. - С. 145-150.

8. Лунин, Л.С. Оптоэлектроника на многокомпонентных наногетероструктурах / Л.С. Лунин, Д.Л. Алфимова, **Д.А. Арустамян** // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXII Международной научной конференции, 18-24 сентября / Краснодар, Россия. - Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2016. - С. 3-7.

9. **Arustamyan D.A.**, Quinary InAlGaPAs/GaAs solid solutions grown by temperature gradient zone melting / Arustamyan D.A., Lunina M.L., Lunin L.S., Kazakova A.E. // 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 3-6 april / St. Petersburg, Russia. - St. Petersburg: Published by St. Petersburg Academic University, 2017. - P. 87-88.

10. Блохин, Э.Е. QD-InAs/GaAs гетероструктуры для фотодетекторов ближнего и среднего ИК-диапазона / Э.Е. Блохин, **Д.А. Арустамян** // Труды четвертого международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)», 2-6 сентября / Туапсе, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во “ЮФУ”, 2015. - Т. 1. - 72-74 с.

11. **Д.А. Арустамян** Исследование p-i-n InGaAs/GaAs фотодиодов / Д.А. Арустамян, Э.Е. Блохин // Труды третьего международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)», 2-6 сентября / Туапсе, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во “ЮФУ”, 2014. - Т. 1. - 184-187 с.

12. Блохин, Э.Е. Моделирование характеристик солнечных элементов и батарей на их основе / Э.Е. Блохин, **Д.А. Арустамян //** X ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН, 14-29

апреля / Ростов-на-Дону, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во «ЮНЦ РАН», 2014. -182-183 с.

Прочие издания

13. Лунин, Л.С. Особенности выращивания структурно-совершенных многокомпонентных гетероструктур InAsSbP и GaInAsSbP / Л.С. Лунин, **Д.А. Арустамян** // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий Коллективная монография. Краснодар. - 2016. - С. 124-134.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботарев, С.Н. Наноструктуры $A^{IV}B^{IV}$ и $A^{III}B^{V}$ для устройств оптоэлектроники / С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, Д.Л. Алфимова. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2014. – 275 с.

2. Кузнецов, В.В. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений $A^{III}B^{V}$ / В.В. Кузнецов, Л.С. Лунин, В.И. Ратушный – Ростов н/Д.: Изд.-во СКНЦ ВШ, 2003. – 376 с.

3. Лозовский, В.Н. Пятикомпонентные твердые растворы соединений $A^{III}B^{V}$ (Новые материалы оптоэлектроники) / В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин. - Ростов н/Д.: Изд.-во Ростовского университета, 1992. – 193 с.

4. Чеботарев, С.Н. Полупроводниковые наногетероструктуры с промежуточной подзоной / С.Н. Чеботарев, В.В. Калинчук, Л.С. Лунин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. – 192 с.

5. Лозовский, В.Н. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов / В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. – М.: Изд-во «Металлургия», 1987. – 232 с.

6. Лунин, Л.С. Импульсное лазерное напыление тонких пленок $Al_xGa_{1-x}As$ и GaP на подложках Si для фотопреобразователей / Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, О.В. Девицкий, И.А. Сысоев // Физика и техника полупроводников. – 2017. – 51. – Вып. 3. - С. 403-408.

7. Samanta, L. K. On the material parameters of some useful quaternary compounds relevant to optoelectronic device design / P. P. Chandra, L. K. Samanta // Indian J. Phys. – 2010. – Vol. 84, № 7. – P. 803-816.

8. Середин, П. В. Основные проблемы формирования нано- и гетероструктур на основе кремния и полупроводников A^3B^5 для современной оптоэлектроники / П. В. Середин, А. С. Леньшин // Молодой ученый. — 2013. — №11. — С. 28-31.

9. Alferov, Zh. I. III-V heterostructures in photovoltaics in Concentrator Photovoltaics / Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev // Springer Series in Optical Sciences. – 2007. – № 130, P. 25–50.

10. Афанасьев, В.П. Солнечные элементы на основе гетероструктуры аморфный/монокристаллический кремний / В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". - 2017. - № 4. - С. 5-15.

11. Alfimova, D.L. Growing and properties of isoparametrical InAlGaPAs/GaAs heterostructures/ D.L. Alfimova, L.S. Lunin, M.L. Lunina et. al.// Semiconductors. – 2017. – V. 51. - № 10. – P 1427-1434.

12. Имамов, Э.З. Уникальная возможность создания дешевого, но эффективного кремниевого солнечного элемента / Э.З. Имамов, Т.А. Джалалов, Р.А. Муминов, Р.Х. Рахимов // Computational nanotechnology. - 2017. - № 1. - С. 56-60.

13. Лунин, Л.С. Многокомпонентные гетероструктуры AIIIBV на Si – подложках. / Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, В.А. Овчинников, Е.П. Кравченко / Электронная техника. Серия Материалы. Калуга, Изд-во АН СССР. - 1991. Вып. 3. - С. 275 -282.

14. Соколов, Д.Ю. Кремний - основной элемент развития солнечной энергетики // Д.Ю. Соколов, А.Н. Баранов //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. - 2016. - № 4-5. - С. 21-22.

15. Саченко, А.В. Моделирование реальных значений КПД высокоэффективных кремниевых солнечных элементов / А.В. Саченко, А.И. Шкребтий, Р.М. Коркишко, В.П. и. др. // Физика и техника полупроводников. - 2016. - Т. 50. - № 4. - С. 531-537.

16. Саченко, А.В. Исследование влияния температуры на характеристики гетеропереходных солнечных элементов на основе кристаллического кремния / А.В. Саченко, Ю.В. Крюченко, В.П. Костылев и др. // Письма в Журнал технической физики. - 2016. - Т. 42. - № 6. - С. 70-76.

17. Леньшин, А.С. Состав нанокомпозитов из тонких слоев олова на пористом кремнии, сформированных методом магнетронного распыления // А.С. Леньшин, В.М Кашкаров, Э.П. Домашевская и др. // Физика твердого тела. - 2017. - Т. 59. - № 4. - С. 773-782.

18. Радченко, И.Н. Подготовительные этапы роста слитков

мультикристаллического кремния / И.Н. Радченко, И.С. Кутовой // Электронный журнал: наука, техника и образование. - 2017. - № 1 (10). - С. 84-89.

19. Болховитянов, Ю.Б. Эпитаксия GaAs на кремниевых подложках: современное состояние исследований и разработок/ Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков // Успехи физических наук. - 2008. – Т. 178. – №5. С. 459-480

20. Леньшин, А.С. Исследование электронного строения и фазового состава пористого кремния / А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников // Физика и химия стекла. - 2012. - Т. 38. - № 3. - С. 383-392.

21. Долгинов, Л.М. Инжекционные излучательные приборы на основе многокомпонентных полупроводниковых твердых растворов / Л.М. Долгинов, П.Г. Елисеев, И. Исмаилов // Итоги науки и техники. Сер. Радиотехника. М.: ВИНИТИ. - 1980. - Т. 21. - С. 3–115.

22. Хвостиков В.П. Многокомпонентные твердые растворы на основе InAs для термофотоэлектрических преобразователей / В.П. Хвостиков, Л.С. Лунин, В.В. Кузнецов и др.// Письма в ЖТФ. - 2003. - Т. 29. - Вып. 20. - С. 33–37.

23. Карандашев, С.А. Свойства “иммерсионных” фотодиодов (λ = 1.8–2.3 мкм) на основе GaInAsSb/GaSb в интервале температур 20–140°C / С.А. Карандашев, Б.А. Матвеев, М.А. Ременный и др.//Физика и техника полупроводников. - 2007. Т. 41. - Вып. 11. - С. 1385–1396.

24. Андреев, В.М. Концентраторные солнечные модули с высокой эффективностью в широком диапазоне рабочих температур / В.М. Андреев, Н.Ю. Давидюк, В.С. Калиновский и. др // В сборнике: Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность, 2016 Материалы Международного конгресса REENCON-XXI «Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность». - 2016. - С. 91-96.

25. Лозовский, В.Н. О согласовании параметров кристаллической решетки и коэффициентов термического расширения в пятикомпонентных

гетероструктурах на основе соединений A^3B^5 / В.Н. Лозовский, Л.С Лунин., Т.А. Аскарян // Изв. вузов. Физика. - 1989. - № 1. - С. 59–64.

26. Rogalski, A. New Material Systems for Third Generation Infrared Photodetectors / A. Rogalski // Opt.-Electron. Rev. - 2008. - V. 16. - № 4. - P. 458–482.

27. Андреев, В. М. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. / В. М. Андреев, В. А. Грилихес, В. Д. Румянцев / Л.: Изд-во Наука, 1989 .- 310с.

28. Андреев, В. Л. Сравнение различных моделей гетерофотопреобразователей с точки зрения достижения максимальной эффективности/ В.Л. Андреев, М. Б. Наган, Т. Л. Любашевская и др. //ФТП. - 1974. - Т. 8. - № 7. - С. 1328—1334.

29. Hovel, H. J. High-efficiency GaAlAs—GaAs solar cells / H. J. Hovel, J. M. Woodall // Appl. Phys. Lett. - 1972. - Vol. 21. - № 8. - P. 379—381.

30. James, L. W. GaAs concentrator solar cell/ L. W. James, R. L.Moon //Appl. Phys. Lett. - 1975. - Vol. 26. -№ 8. - P. 467—470.

31. Woodall, J. M. Outlook for GaAs terrestrial photovoltaics / J. M. Woodall, H. J. Hovel // J. Vac. Sci. Technol. - 1975. - Vol. 12. - №5. - P. 1000—1009.

32. Алферов, Ж. И. Исследование высокоэффективных гетеропреобразователеп в системе AlAs—GaAs / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Г. С. Далецкий и др. // Тр. Всемирн. электротехнич. конгр. М., - 1977. - Секц. 5А. - докл. 04. - С. 1—20.

33. Алферов, Ж. И. Фотоэлементы на основе гетероструктур AlGaAs с «переходным» слоем / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Ю. М. Задираное и др. // Письма в ЖТФ. - 1978. - Т. 4. - № 6. - С. 305—308.

34. Алферов, Ж. И. Гетерофотоэлемент с промежуточным преобразованием излучения / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Д. 3. Гарбузов и др. // ФТП. -1977. - Т. 11. - № 9. - С. 1765—1770.

35. Алферов, Ж. И. Высокоэффективные солнечные фотоэлементы с промежуточным преобразованием излучения, предназначенные для работы с

концентраторами светового потока / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Д. 3. Гарбузов и. др. // Письма в ЖТФ. - 1978. - Т. 4. - № 18. - С. 1128—1130.

36. Saxena, R. High-efficieney AlGaAs/GaAs concentrator solar cells by organometallic vapor phase epitaxy/ R. Saxena, V. Aebl, C. Cooper et al. //J. Appl. Phys. - 1980. - Vol. 51. - № 8. - P. 4501—4503.

37. Андреев, В. М. Исследование фотоэлектрических характеристик высокоэффективных солнечных преобразователен в системе AlGaAs—GaAs / В. М. Андреев, Т. М. Головнер, М. Б. Каган и. др// ФТП. - 1973. - Т. 7. - № 12. -С. 2289—2296.

38. Андреев, В. М. Солнечные гетерофотоэлементы с увеличенной глубиной залегания p—n-перехода / В. М. Андреев, Б. В. Егоров, В. М. Лантпратов и др. // ЖТФ. - 1983. - Т. 53. - № 8. - С. 1658—1660.

39. Knechtly, R. C. High-efficiency GaAs solar cells / R. C. Knechtly, R. Y. Loo, G. S. Kamath // IEEE Trans. Electron. Dev. - 1984. - Vol. ED-31. - № 5. - P. 577—588.

40. Борисова, Л. А. Повышение эффективности солнечных элементов при использовании многослойных структур в системе AlAs—GaAs / Л. А. Борисова, М. Б. Каган, Н. С. Королева и др. // Письма в ЖТФ. - 1982. - Т. 8. - № 1. - С. 55—59.

41. Werthen, J. G. 21 % (one sun, air mass zero) 4 cm^2 GaAs space solar cells / J. G. Werthen, G. F. Virshup, C. W. Ford et al. // Appl. Phys. Lett. - 1986. - Vol. 48. - № 6. - P. 74—75.

42. Andreev, F. M. Heterostructure solar energy converters/ F. M. Andreev //Optoelectronic materials and devices. Warszawa: Polish Sci. Publ. - 1983. - P. 479—495.

43. Алферов, Ж. И. Фотоэлементы с расширепной областью фоточувствительности на основе плавных гетероструктур AlGaAs—GaAs / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, М. Б. Каган и др. // Письма в ЖТФ. - 1977. - Т. 3. - № 15. - С. 725—729.

44. Андреев, В. М. Солнечные гетерофотоэлементы и энергоустановки на их основе / В. М. Андреев, В. Д. Румянцев // Электротехника. - 1986. - № 2. - С. 3—11.

45. Arustamyan D.A., Quinary InAlGaPAs/GaAs solid solutions grown by temperature gradient zone melting / Arustamyan D.A., Lunina M.L., Lunin L.S., Kazakova A.E. // 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 3-6 april / St. Petersburg, Russia. - St. Petersburg: Published by St. Petersburg Academic University, 2017. - P. 87-88.

46. Блохин, Э.Е. QD-InAs/GaAs гетероструктуры для фотодетекторов ближнего и среднего ИК-диапазона / Э.Е. Блохин, Д.А. Арустамян // Труды четвертого международного междисциплинарного молодежного симпозиума “Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)”, 2-6 сентября / Туапсе, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во “ЮФУ”, 2015. - Т. 1. - 72-74 с.

47. Алфёров, Ж.И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев // Физика и техника полупроводников. -2004. -Т. 38. - Вып. 8. С. 937–948.

48. Wang, C.A. High-quantum-efficiency 0.5 eV. GaInAsSb/GaSb Therm o Photovoltaic Devices / C.A. Wang, H.K. Choi, S.L. Ransom // Appl. Phys. Lett. - 1999. - V. 75. - № 9. - P. 1305–1309.

49. Лозовский, В.Н. Физико-химические равновесия в пятикомпонентных полупроводниковых системах из соединений $A^{III}B^{V}$ / В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян // Неорган. материалы. - 1989. - Т. 25. - № 11. - С. 1778–1786.

50. Лозовский, В.Н. Метод расчета изопараметрических составов и ширины запрещенной зоны в пятикомпонентных твердых растворах на основе соединений A^3B^5 / В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян // Изв. вузов. Физика. - 1989. - № 7. - С. 41–47.

51. Stringfellow, G.G. Calculation of energy gap in quaternary III/V alloys / G.G. Stringfellow // J. Electron Mater. - 1981. - V. 10. - №5. - P. 919-939.

52. Glisson, T.N. Energy dandgap and lattice conatant contours of III-V quaternary alloys / T.N. Glisson, J.S. Hauser, M.A. Littlejoin, C.K. Williams // Ibid. - 1978. - V. 7. - №1. - P. 1-16.

53. Лозовский, В.Н. Термодинамический анализ устойчивости пятикомпонентных твердых растворов на основе $A^{III}B^{V}$ / В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян // Неорган. материалы. - 1989. - Т. 25. - № 4. - С. 540–546.

54. Алфимова, Д.Л. Выращивание с свойства изопериодных твердых растворов GaInPSbAs на подложках арсенида индия / Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.С. Пащенко, С.Н. Чеботарев // ФТП. - 2016. - Т. 58. - Вып. 9. - С. 1695-1700.

55. Алфимова, Д.Л. Влияние условий выращивания на качество поверхности и структурное совершенство многокомпонентных гетероструктур соединений A^3B^5 / Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина // Поверхность. Рентгеновские, синхротнонные и нейтронные исследования.- 2014. - № 6. - С. 103–112.

56. Лунин, Л.С. Оптоэлектроника на многокомпонентных наногетероструктурах / Л.С. Лунин, Д.Л. Алфимова, Д.А. Арустамян // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXII Международной научной конференции, 18-24 сентября / Краснодар, Россия. - Краснодар: Кубанский гос. ун-т. - 2016. - С. 3-7.

57. Alferov, Zh.I. Heterostructures and their application in optoelectronics / Zh.I. Alferov // Thin Solid Films. - 1976. - Т. 36. - № 2. - С. 441-457.

58. Блохин, С.А. Фотоэлектрические преобразователи AlGaAs/GaAs с массивом квантовых точек InGaAs / Блохин С.А., Сахаров А.В., Надточий А.М. и. др. //Физика и техника полупроводников. - 2009. - Т. 43. - № 4. - С. 537-542.

59. Кабышев, А.В. Перспективные полупроводниковые материалы и технологии для солнечной фотоэнергетики / А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов / V всероссийская научно-техническая конференция Томск, 17-18 мая 2012 г. Изд-

во.: Национальный исследовательский Томский политехнический университет. - 2012. С. 109 – 112

60. Сысоев, И.А. Формирование массивов квантовых точек $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ в процессе ионно-лучевого осаждения / И.А. Сысоев, М.Л. Лунина, Д.Л. Алфимова, А.В. Благин, Д.А. Гусев, Б.М. Середин // Журнал Неорганические материалы. - 2014. том 50, №3, с. 1 -7.

61. Андреев, В.М. Концентраторные солнечные модули с высокой эффективностью в широком диапазоне рабочих температур / В.М. Андреев, Н.Ю. Давидюк, В.С. Калиновский // В сборнике: Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность, 2016 Материалы Международного конгресса REENCON-XXI «Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность». Под ред. Д.О. Дуникова, О.С. Попеля. - 2016. - С. 91-96.

62. Паханов, Н.А. Разработка высоковольтного волноводного фотодетектора, составленного из диодов шоттки, на структуре Ge-Si с квантовыми точками Ge для портативных термофотогенераторов / Н.А. Паханов, О.П. Пчеляков, А.И. Якимов, А.В. Войцеховский // Автометрия. - 2017. - Т. 53. - № 2. - С. 109-116.

63. Чеботарев, С.Н. Закономерности ионно-лучевой кристаллизациии свойства полупроводниковых наногетероструктур InAs-QD/GaAs(001) / Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунин Л.С., Ирха В.А. // Российские нанотехнологии. - 2016. - Т. 11. - № 7-8. - С. 51-57.

64. Лунин, Л.С. Фотолюминесценция и вольтамперные характеристики гетероструктур с квантовыми точками InAs / Л.С. Лунин, Э.Е. Блохин, А.С. Пащенко // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. - 2016. - № 2 (53). - С. 31-36.

65. Алфимова, Д.Л. Тонкослойные гетероструктуры Ga In Sb As P Bi/ Ga Sb, полученные из жидкой фазы в поле температурного градиента / Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина и др.// Кристаллография. - 2017. - Т. 62. - № 1. - С. 137-142.

66. Арустамян, Д.А. Моделирование функциональных характеристик фотоэлектрических преобразователей на основе многокомпонентного твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$, полученного жидкофазной эпитаксией / Д.А. Арустамян, С.Н. Чеботарев, Л.С. Лунин, М.Л. и др.// Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. - 2016. - № 4. - С. 5-12.

67. Пащенко, А.С. Транспорт носителей заряда в многослойных гетероструктурах In As/Ga As с квантовыми точками, полученных ионно-лучевой кристаллизацией / А.С. Пащенко, С.Н. Чеботарев, Л.С. Лунин // Неорганические материалы. - 2015. - Т. 51. - № 3. - С. 243

68. Сысоев, И.А. Эпитаксия твердых растворов A^3B^5 с микро- и наноструктурой в поле температурного градиента. Дис…. доктора техн. наук, Ставрополь. - 2010. - 262 с.

69. Сысоев, И.А. Получение четырехкомпонентных соединений A^3B^5 методом ионно-лучевого осаждения/ И.А. Сысоев, Д.А. Гусев, В.Ф. Катаев и др. // Прикаспийский журнал Управление и высокие технологии. – 2010. – №4(12). - С .83 -88.

70. Чеботарев, С.Н. Особенности формирования многослойных наноструктур Ge/Si при ионно-лучевой кристаллизации / Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунин Л.С., Ирха В.А. // Письма в Журнал технической физики. - 2013. - Т. 39. - № 16. - С. 30-37.

71. Michael, J.A. Film growth mechanisms in pulsed laser deposition/ J.A. Michael // Appled Physics. –2008. – №93. P. 579 –587.

72. Гапонов, С.В. Низкотемпературная эпитаксия пленок, конденсированных из лазерной плазмы / С.В. Гапонов, Б.М. Лускин, Б.А. Нестеров, Н.Н. Салащенко // Письма в ЖТФ. – 1977. – Т. 3, – Вып. 12. - С.248 -260.

73. Almen, Von M. Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications / M. Von Almen, A. Blatter/ Springer, Berlin-Heidelberg. – 1995. - С. 196.

74. Лунин, Л.С. Импульсное лазерное напыление тонких пленок $Al_x Ga_{1-x}$ As и Ga P на подложках Si для фотопреобразователей / Л.С. Лунин, М.Л.Лунина, О.В. Девицкий, И.А.Сысоев // Физика и техника полупроводников. - 2017. - Т. 51. - № 3. - С. 403-408.

74. Гапонов, С.В. Низкотемпературная эпитаксия пленок, конденсированных из лазерной плазмы / С.В. Гапонов, Б.М. Лускин, Б.А. Нестеров, Н.Н. Салащенко // Письма в ЖТФ. – 1977. – Т. 3. – Вып. 12. - С. 248 -260.

75. Чеботарев, С. Н. Моделирование кремниевых тонкопленочных трехкаскадных солнечных элементов альфа-Si:H/mc-Si:O/mc-Si:H / С.Н. Чеботарев, А.С. Пащенко, Л.С. Лунин, В.А. Ирха // Вестник Южного научного центра РАН. - 2013. - Т. 9. - № 4. - С. 18-25.

76. Moon, R. L. Bandgap and lattice constant of GaInAsP as a function of alloy composition / R. L. Moon, G. A. Antypas, L. W. James // Journal of Electronic Materials. - 1974. - Vol. 3. - №. 3. - P. 635-644.

77. Samanta, L.K. On the material parameters of some useful quaternary compounds elevant to optoelectronic device design /L.K. Samanta, P.P. Chandra // Indian J. Phys. - 2010. - Vol. 84. - №.7. - P. 803-816.

78. Olsen, G. H. InGaAsP quaternary alloys: composition, refractive index and lattice mis~iatch /G. H. Olsen, T. Z. Zamerowski, R. T. Smith and E. P. Bertin // Journal ofElectronicMaterials. - 1980. - Vol. 9. - № 6. - P. 977-987.

79. Bouhafs, B. Theoretical analysis of disorder effects on electronic and optical properties in InGaAsP quaternary alloy / BB. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, et. al. // J. Appl. Phys. - 1997. - Vol. 82. - № 10. - P. 4923-4930.

80. Sadao Adachi. Material parameters of $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ and related binaries /Sadao Adachi// J. Appl. Phys. - 1982. - Vol. 53. -№ 12. P. 8775-8792.

81. Кудряшов, Д.А. Разработка конструкции многопереходных солнечных элементов на основе гетероструктур GaPNAs/Si методом компьютерного моделирования / Д.А. Кудряшов, А.С. Гудовских, Е.В.

Никитина, А.Ю. Егоров // Физика и техника полупроводников. - 2014. - Т. 48. - Вып. 3. - С. 396 -401.

82. Саченко, А.В. Моделирование солнечных элементов с квантовыми ямами и сравнение с обычными солнечными элементами / А.В. Саченко , И.О. Соколовский //ФТП. - 2009. - Т. 43. - № 2. - С. 274-277.

83. Чеботарев, С.Н. Моделирование упругой деформации и пьезоэлектрического потенциала на поверхности полупроводника AlN(0001) с внедренными гексагональными квантовыми точками InN / С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, Л.С. Лунин, А.С. Пащенко, Д.А. Арустамян, Г.А. Еримеев, А.Н. Яценко // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2016. - № 4 (177). - С. 32-39.

84. Блохин, Э.Е. Моделирование гетероструктуры InGaAs/GaAs для фотодетекторов ближнего ИК-диапазона / Э.Е. Блохин, Д.А. Арустамян, Д.Л. Алфимова // Наука Юга России. - 2015. - Т. 11. - № 4. - С. 16-22.

85. Блохин, Э.Е. Моделирование характеристик солнечных элементов и батарей на их основе / Э.Е. Блохин, Д.А. Арустамян // X ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН, 14-29 апреля / Ростов-на-Дону, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во «ЮНЦ РАН», 2014. -182-183 с.

86. Арустамян, Д.А. Зависимость характеристик солнечных элементов на основе AlGaAs от толщины и уровня легирования базы / Д.А. Арустамян, С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина, И.А. Сысоев, А.С. Пащенко, А.Е. Казакова, А.Н. Яценко // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. - 2016. - № 4 (55). - С. 7-12.

87. Чеботарев, С.Н. Оптимизация характеристик микрокристаллического и аморфного кремния для фотоэлектрических устройств / С.Н. Чеботарев, Д.А. Арустамян, А.С. Пащенко // Пром-Инжиниринг труды II международной научно-технической конференции. 19-20 мая / Челябинск, Россия. - Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. - 2016. - С. 145-150.

88. Chebotarev, S.N. Microcrystalline and amorphous photovoltaic silicon materials performance optimization / S.N. Chebotarev, D.A. Arustamyan, A.S. Pashchenko // Materials Science Forum. - 2016. - Т. 870. - С. 74-82.

89. Лунин, Л.С. Фотолюминесценция гетероструктур i-$Ga_xIn_{1-x}As$/n-GaAs со стохастическим массивом квантовых точек inas / Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Д.Л. Алфимова и др. /Неорганические материалы. - 2011. - Т. 47. - № 8. - С. 907-910.

90. Лунин, Л.С. влияние характера изменения температуры подложки в процессе роста на топологию поверхности пленки Ge/Si(100) /Л.С. Лунин, М.Д. Бавижев, И.А. Сысоев и др.//Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. - 2012 .- № 3. - С. 98-103.

91. Лунин. Л.С. Взаимосвязь размеров квантовых точек в InAs QD/GaAs со спектром фотолюминесценции / Л.С. Лунин, С.Н. Чеботарев, А.С. Пащенко, С.А. Дудников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2013. - № 1. - С. 40.

92. Лунин, Л.С. Особенности выращивания структурно-совершенных многокомпонентных гетероструктур InAsSbP и GaInAsSbP / Л.С. Лунин, Д.А. Арустамян // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий Коллективная монография. Краснодар. - 2016. - С. 124-134.

93. Малявин, Ф.Ф. Получение гетероструктур Ge_xSi_{1-x}/Si с квантовыми точками Ge методом ионно-лучевого осаждения / Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин, И.А Сысоев и. др.// В сборнике: Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов труды XI Международной конференции, 2014. - С. 126-130

94. Сысоев, И.А. Исследование особенностей роста островков Ge на Si(100) в условиях МЛЭ / И.А. Сысоев, Б.М. Синельников, М.Д. Бавижев, Д.С. Кулешов, Ф.Ф. Малявин, В.А. Лапин // Журнал поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2013 - № 5. - С. 100–104.

95. Kokuboa, Y. Refractive index as a function of photon energy for AlGaAs between 1.2 and 1.8 eV / Y. Kokuboa, I. Ohta // Journal of Applied Physics. - 1997. - №81. - P. 2042 -2043.

96. Luque, A. Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels /A. Luque , A. Marti // Phys. Rev. Lett. - 1997. - V. 78 - P. 5014-5017.

97. Васильев, А.М. Полупроводниковые преобразователи /А.М. Васильев, А.П. Ландсман // М.:«Сов.Радио», 1971. - 248 с.

98. Д.А. Арустамян Исследование p-i-n InGaAs/GaAs фотодиодов / Д.А. Арустамян, Э.Е. Блохин // Труды третьего международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)», 2-6 сентября / Туапсе, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во “ЮФУ”, 2014. - Т. 1. - 184-187 с.

99. Yamaguchi, M. Analysis for radiationresistance of GaAs sub-cells for InGaP/GaAs/Ge 3-junction solar cells /M. Yamaguchi, T. Sumita,M. Imaizumi, et. al. // Proc. of the 15th PVSEC. - 2005. - P. 545-548.

100. Саченко, А.В. Сравнительный анализ предельной эффективности фотопреобразования обычных солнечных элементов и солнечных элементов с квантовыми ямами / А.В. Саченко , И.О. Соколовский // ФТП. - 2008. - Т. 42. - № 10. -С. 1238-1246.

101. Lunin, L.S. Dependence of the surface topology and raman scattering spectra of Ge_xSi_{1-x} /Si films on the composition variation over the layer thickness/L.S. Lunin, I.A. Sysoev, M.D. Bavizhev et. al// Crystallography Reports. - 2013. - Т. 58. - № 3. - С. 509-512.

102. Araki, K. Improvement of Mismatching in Concentrator Modules Using III-V Cells / K. Araki, M. Yamaguchi // Proc. 17th Eur. Photovolt: Solar Energy Conf. 2001. - P. 2187-2190.

103. Madelung, O. Gallium phosphide (GaP), refractive index, absorption, reflection, dielectric constants / O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz / Springer Berlin Heidelberg. - 2002. - P.1-11.

104. Fraas, L.M. Toward 40% and higher solar cells in a new cassegrainian PV module /L.M. Fraas, J.E. Avery, H.X. Huang et al. //Proc. of the 31th PVSC. - 2005. - P. 751-753.

105. Shvarts, M.Z. InGaP/GaAs-GaSb and InGaP/GaAs/Ge-InGaAsSb hybrid monolithic/stacked tandem concentrator solar cells./ M.Z. Shvarts, P.Y. Gazaryan, N.A. Kaluzhniy, et al. //Proc. of the 21stEPSEC. - 2006. - P. 133-136.

106. Sharps, P.R. High efficiency multi-junction solar cells past, present, and future /P.R. Sharps, M.A. Stan, D.J. Aikem // Proc. of the 19th EPSEC. - 2004. - P. 3569-3574.