

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Новочеркасск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор, Лунин Леонид Сергеевич

Официальные оппоненты: Бавижев Михаил Данильевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, лауреат Государственной
премии РФ в области науки и техники, АО
НПП «Радий», г. Москва, Вице-президент

Вербенко Илья Александрович,
доктор физико-математических наук,
Южный Федеральный Университет,
г. Ростов-на-Дону, директор научно-
исследовательского института физики

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физико-технический
институт имени А.Ф. Иоффе Российской
академии наук

Защита состоится 22 ноября 2017 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.101.07 Кубанского государственного университета по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета и на сайте www.kubsu.ru

Автореферат разослан 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.101.07
доктор физико-математических наук



Зарецкая М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Гетероструктуры на основе твердых растворов соединений $A^{III}B^V$ являются перспективными материалами для оптоэлектронных приборов [1-3]. На подложках GaAs и InP возможно выращивать изопериодные твердые растворы InGaPAs в диапазоне $E_g \sim 0,72-1,9$ эВ, а следовательно изготавливать гетероструктуры для различных приборов оптоэлектроники, в частности для фотопреобразователей, работающих в спектральном диапазоне $\lambda \sim 0,4-2,0$ 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 для фотопреобразователей с промежуточной подзоной.
4. Провести моделирование основных зависимостей фотоэлектрических параметров: тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, КПД, спектральных характеристик.

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, напряжение холостого хода 1,103 В, ток короткого замыкания 46,26 мА 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 $\sim 0,85$ 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 ионного пучка 700-1200 эВ в высоковакуумной ростовой камере при давлении 10^{-7} Па, температуре подложки 550°C, времени осаждения 1-8 минут и величине тока ионного пучка 18-30 мА имеет место рост nanoостровков 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 наноструктур 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 TiO₂ 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 TiO₂ оказывают наибольший эффект на характеристики верхнего каскада GaInP, внешний квантовый выход которого повышается на 20% при содержании наночастиц серебра в исходном растворе $1,12 \cdot 10^{-5}$ 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 увеличении 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 $N_d=1 \cdot 10^{19}$ 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 функциональные 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 нанесении 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 получал наноструктуры 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 экспериментальных 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 диссертационных исследований отражены в 7 научных работах в материалах конференций и докладывались на Международных и Всероссийских научных конференциях, выставках и семинарах: третий международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)» (2-6 сентября 2014 г., Туапсе), X ежегодная научная конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (14-29 апреля 2014 г., Ростов-на-Дону), четвертый международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых, пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)» (2-6 сентября 2015 г., Туапсе), XXII международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (18-24 сентября 2016 г., Краснодар), II международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (19-20 мая 2016 г., Челябинск), 4-ая школа-конференция с международным участием по оптоэлектронике, фотонике и наноструктурам «SPb OPEN 2017» (3-6 апреля, 2017 г., Санкт-Петербург), 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 печатные работы в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 2 работы в рецензируемых журналах входящих в базу данных Scopus, 8 трудов конференций и тезисов докладов, глава в коллективной монографии.

Объем и структура диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен обзор работ по гетероструктурам на основе кремния и многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$ для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Рассматриваются, трех- и

четырёхкомпонентные твердые растворы соединений $A^{III}B^V$, а также ФЭП с квантовыми точками (КТ). Рассмотрены основные методики выращивания многокомпонентных твердых растворов, такие как: жидкофазная кристаллизация в поле температурного градиента (ЖКТГ), ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК), лазерная кристаллизация (ЛК).

Проведен анализ преимуществ и недостатков фотоэлектрических преобразователей на основе монокристаллического и аморфного. 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.

Вторая глава посвящена расчету параметров различных составов четырехкомпонентных твердых растворов $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y$ изопериодных к подложкам GaAs и InP, и моделированию спектральных и вольт-амперных характеристик фотоактивных гетероструктур на их основе.

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. 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 $A^{III}B^V$. Существует также четыре возможных тройных соединения: GaInAs, GaInP, GaPAs, InPAs. На первом этапе ширина запрещенной зоны вычисляются для каждой тройной системы по известным параметрам бинарного материала. Это вычисление находится на хорошей экспериментальной и теоретической основе с использованием закона Вегарда и концепции «параметра искривления» для запрещенной зоны:

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

где T_{ij} - ширина запрещенной зоны тройного соединения, B_i и B_j - ширина запрещенной зоны для бинарных соединений образующих искомое тройное, C_{ij} - нелинейный параметр или параметр искривления определяемый как

четырежды 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, В настоящей работе применялась процедура интерполяции описанная в [7]. Таким образом искомая ширина запрещенной зоны $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ вычислялась по формуле:

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

На основе полученных данных проведено моделирование основных зависимостей фотоэлектрических характеристик гетероструктур AlGaAs/InGaPAs/GaAs от состава, толщины и легирования фотоактивного слоя.

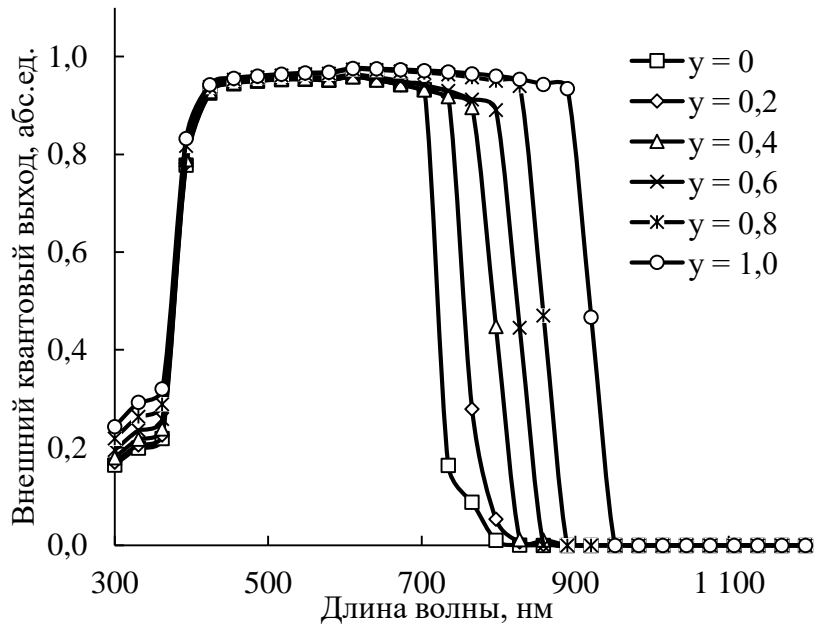


Рисунок 1 - Зависимость внешнего квантового выхода исследуемой структуры $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ от состава четырехкомпонентного твердого раствора

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 $h=200\mu\text{м}$.

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 $Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}$ дальнейшее увеличение концентрации мышьяка приводит к небольшому увеличению КПД. Однако, несмотря на согласование периода кристаллической решетки

$\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$ и InP коэффициент термического расширения для них существенно отличается $5,66 \cdot 10^{-6}$ и $4,6 \cdot 10^{-6}$ соответственно, что приводит к определенным трудностям при выращивании этой гетероструктуры.

Предлагаемая гетероструктура $\text{Ga}_{0,16}\text{In}_{0,84}\text{P}_{0,65}\text{As}_{0,35}/\text{InP}$ обладает практически полным совпадением периодов решетки и небольшим различием коэффициента термического расширения $4,645 \cdot 10^{-6}$ и $4,6 \cdot 10^{-6}$ соответственно, что значительно упрощает получение данной гетероструктуры методом зонной перекристаллизации в поле температурного градиента. В качестве широкозонного окна использовался тройной раствор $\text{AlAs}_{0,53}\text{Sb}_{0,47}$, толщиной 50 нм и концентрацией примеси $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На рисунке 2 представлена вольтамперная характеристика данной гетероструктуры.

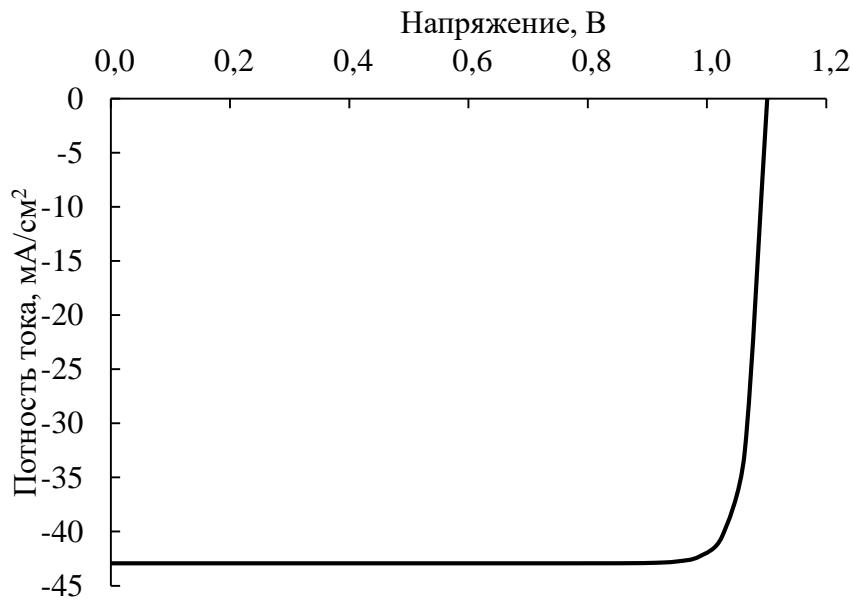


Рисунок 2 - Вольтамперная характеристика структуры $\text{AlAs}_{0,53}\text{Sb}_{0,47}/\text{Ga}_{0,16}\text{In}_{0,84}\text{P}_{0,65}\text{As}_{0,35}/\text{InP}$

Напряжение холостого хода данной гетероструктуры равно 1,1 В, ток короткого замыкания - 42,93. 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.

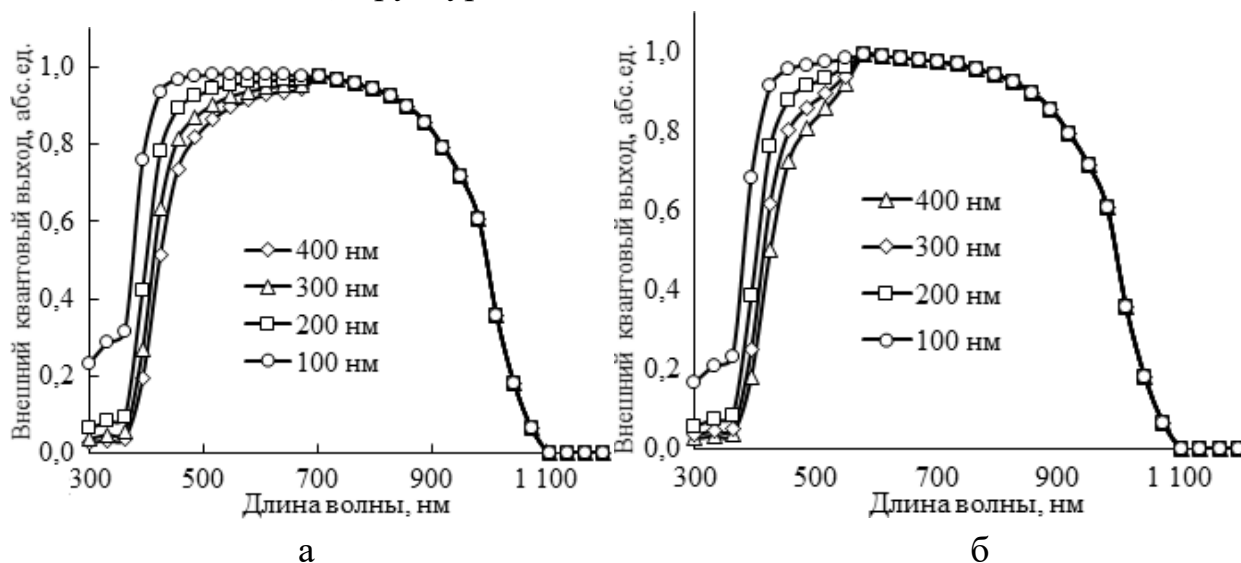


Рисунок 3 Влияние толщины широкозонного окна на внешний квантовый выход гетероструктур а-GaP/Si, б-AlGaAs/Si

В третьей 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. 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. 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 испускаются из первого поверхностного атомного слоя ($\sim 60\%$). 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). Практически сразу после изобретения лазера различные исследовательские группы начали проводить эксперименты по получению гетероструктур при помощи лазерного испарения. 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 изготовления 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.

В четвертой главе представлены результаты исследований свойств гетероструктур InGaPAs/GaAs (InP), GaP/Si, AlGaAs/Si для фотоэлектрических преобразователей.

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

Была измерена спектральная характеристика фотоэлектрического преобразователя $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{Si}$ 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 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ на Si составила 19.2% (теоретически полученное значение составляет ~ 23 %).

В результате проведенных экспериментальных исследований по выращиванию методом ИЛК $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 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 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 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.

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 TiO₂ 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 TiO₂ наблюдается для среднего каскада (GaAs). Данные результаты свидетельствуют о возможности использования пленок TiO₂, предварительно легированных частицами Ag в качестве функциональных покрытий СЭ. Для значительного улучшения характеристик ФЭП необходимо тщательно подбирать параметры пленок: 1) режим синтеза пленок TiO₂, 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 $0,5 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ при $850 \leq T \leq 950^\circ\text{C}$, $50 \leq l \leq 150$ мкм, $10 \leq G \leq 50$ град/см в первом случае и $0 \leq x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 1$ во втором случае при $450 \leq T \leq 650^\circ\text{C}$, $50 \leq l \leq 150$ мкм, $10 \leq G \leq 50$ град/см которые могут быть использованы для создания высокоэффективных ФЭП в спектральном диапазоне 300-1100 нм.

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

3. Исследование лазерной кристаллизации нанослоев AlGaAs 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 внешний квантовый выход которых в спектральном диапазоне от 200 до 1400 нм превысил 70 %.

4. Методом ИЛК при исследовании ионно-плазменного источника с регулируемой энергией ионов аргона в диапазоне 700-1200 эВ, при

температурах подложки 550°C и величине тока ионного пучка 18-30 мА были выращены островковая нанослой InGaAs на подложках GaAs, размеры которых изменялись от 7 до 65 нм и высот 8-30 нм в зависимости от времени осаждения 1-8 минут. Плотность островковых наноструктур составляла $\sim 10^9$ - 10^{11} мм⁻². При дальнейшем увеличении времени кристаллизация (более 8 минут) размеры nanoостровков увеличивались, что приводило к образованию однородной нанопленки InGaAs на GaAs толщиной более 15 нм.

5. Исследовано влияние концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях TiO-Ag на характеристики фото преобразователей GaInP/GaAs/Ge. Показано, что при легирование пленок TiO₂ 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 TiO₂.

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 $\sim 40\%$ значения при $y=1$ и $h=100$ мкм.

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 $\sim 40\%$ при увеличении толщины активного слоя до 25 мкм, а увеличение концентрации легирующей примеси в активном слое $N_d=1 \cdot 10^{19}$ см⁻³ 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. Vol. 870. P. 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. Vol. 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. Lunin L.S., D.L. Alfimova, Lunina M.L., **Arustamyan D.A.**, Kazakova A.E. The Growth and investigation of thin-layer $GaInSbAsPBi/GaSb$ heterostructures // 9th international conference on advanced materials: ROCAM 2017, 11-14 July, 2017 / Bucharest, Romania. P. 83.

8. Л.С. Лунин, Д.А. Арустамян, Е.Г. Мунтяну Многокомпонентные гетероструктуры A_3B_5 на Si -подложках для фотопреобразователей // Труды 8-ой Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ», 24 мая, 2017 / Москва, Россия. - М.: НИЯУ МИФИ. С. 64-65.

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, 2017 / St. Petersburg, Russia. - St. Petersburg: Published by St. Petersburg Academic University. P. 87-88.

10. 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, 2016 / Челябинск, Россия. - Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. С. 145-150.

11. 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, 2016 / Краснодар, Россия. - Краснодар: Кубанский гос. ун-т. С. 3-7.

12. 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, 2015 / Туапсе, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во «ЮФУ». Т. 1. 72-74.

13. **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, 2014 / Туапсе, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во «ЮФУ». Т. 1. С.184-187.

14. 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, 2014 / Ростов-на-Дону, Россия. - Ростов-на-Дону: Изд-во «ЮНЦ РАН». С. 182-183.

Прочие издания

15. 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 ЦИТИРУЕМОЙ 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. Калинин, 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.