

# ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ РАЗБАВЛЕННЫХ НИТРИДОВ

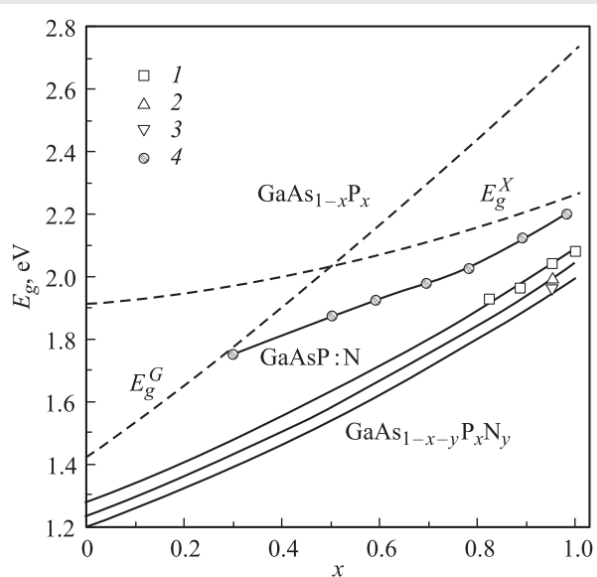
М.н.с., к.ф.-м.н. Баранов Артем Игоревич  
Лаборатория возобновляемых источников энергии  
СПБАУ РАН им. Ж.И. Алферова

# Содержание доклада

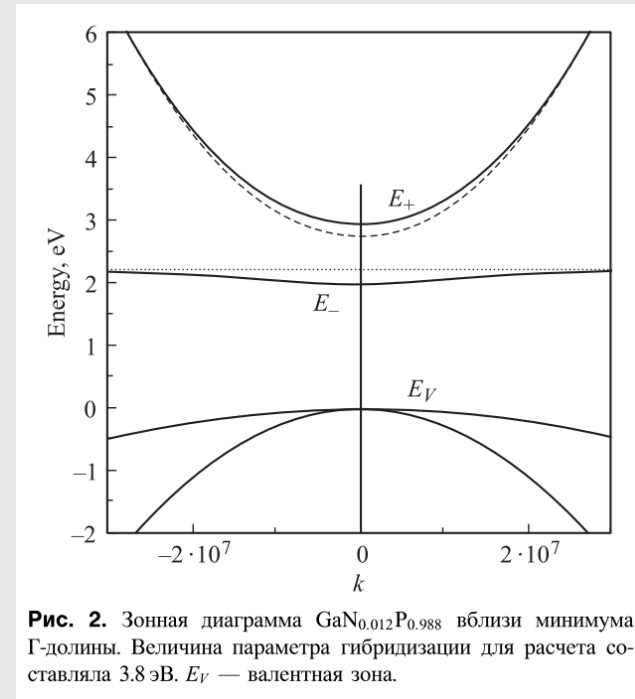
1. Введение
2. Ростовые и экспериментальные методы
3. Результаты, достигнутые в СПбАУ РАН
  - СЭ с (In)GaAs(N), выращенные МПЭ на GaAs
  - СЭ с (In)GaP(AsN), выращенные МПЭ GaP и Si
4. Заключение

# Разбавленные нитриды

Разбавленные нитриды GaPN обладают уникальными свойствами по сравнению с GaP:N (Р. R. С. Kent et al. 2001, Егоров А. Ю. и др. 2011).



**Рис. 1.** Зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  твердых растворов от параметра состава  $x$ . Расчет: штриховые линии — тройные твердые растворы  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $E_g^X$  — в точке  $X$ ,  $E_g^G$  — в точке  $G$  зоны Бриллюэна); сплошные линии — четверные твердые растворы  $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{N}_y$ , сверху вниз  $y = 0.006, 0.009, 0.012$ . Эксперимент: (1–3) —  $E_g$  четверных твердых растворов  $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{P}_x\text{N}_y$ , при  $y = 0.006, 0.009, 0.012$  соответственно; 4 — энергия оптических переходов в тройных растворах, легированных азотом, GaAsP:N [11].

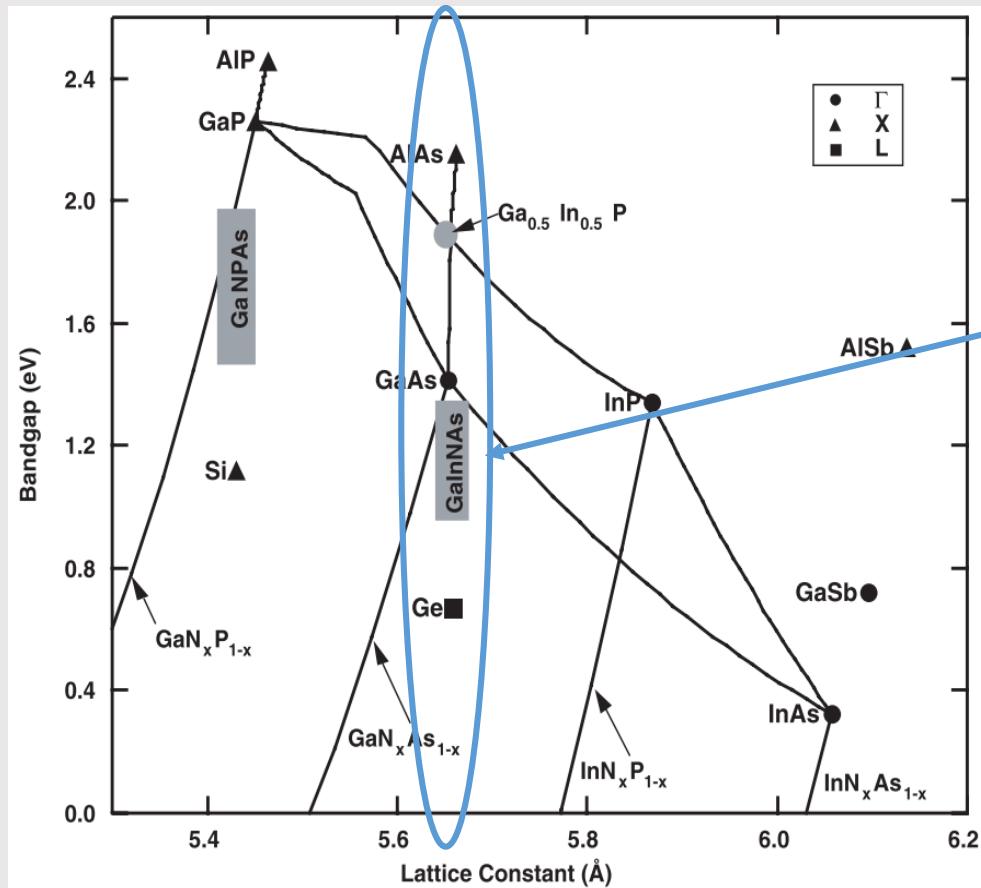


**Рис. 2.** Зонная диаграмма  $\text{GaN}_{0.012}\text{P}_{0.988}$  вблизи минимума  $\Gamma$ -долины. Величина параметра гибридизации для расчета составляла 3.8 эВ.  $E_V$  — валентная зона.

$$E_{\pm} = 0.5\{[E_C(k) + E_L] \pm [(E_C(k) - E_L)^2 + 4V_N^2x]^{0.5}\}$$

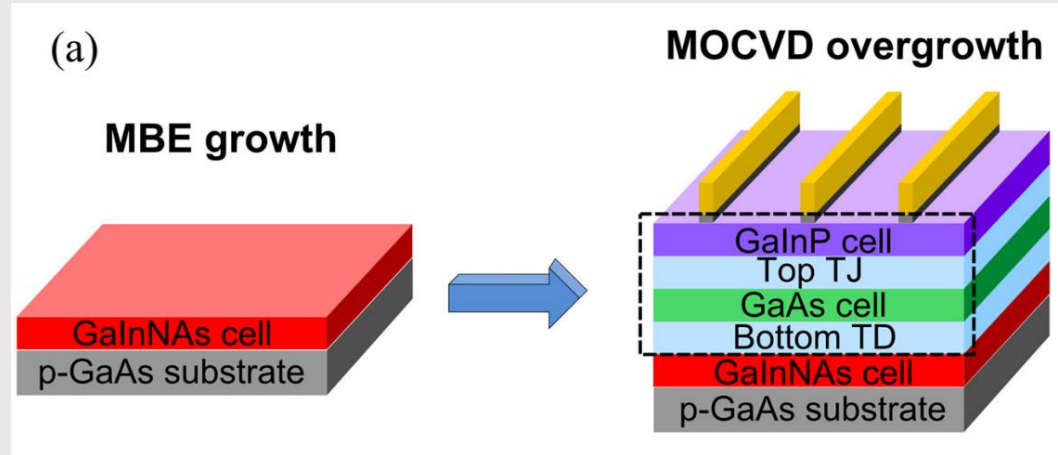
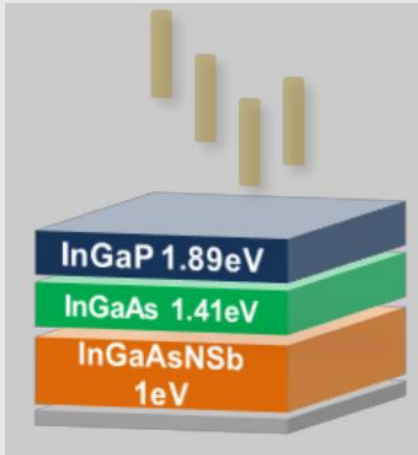
# Актуальность

Добавление 1эВ-субэлемента в МСЭ GaInP/GaAs/Ge может увеличить КПД до 52% (Kurtz S.R. et al. 1997 M. Yamaguchi et al. 2008).



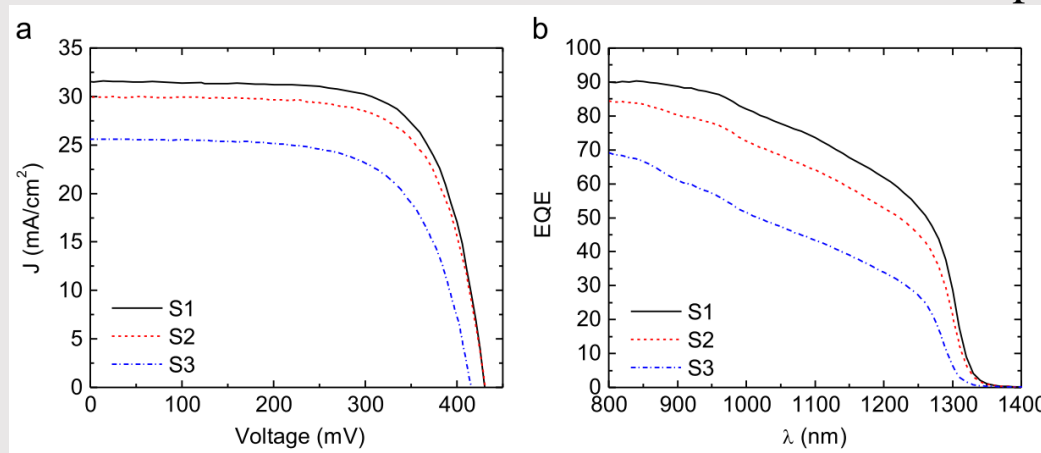
InGaAsN

# Солнечные элементы изопериодичные к GaAs/Ge



44% at 925x. Allen J. et al. 2013. (MBE)

31% AM0 / Campesato R. et al. 2017

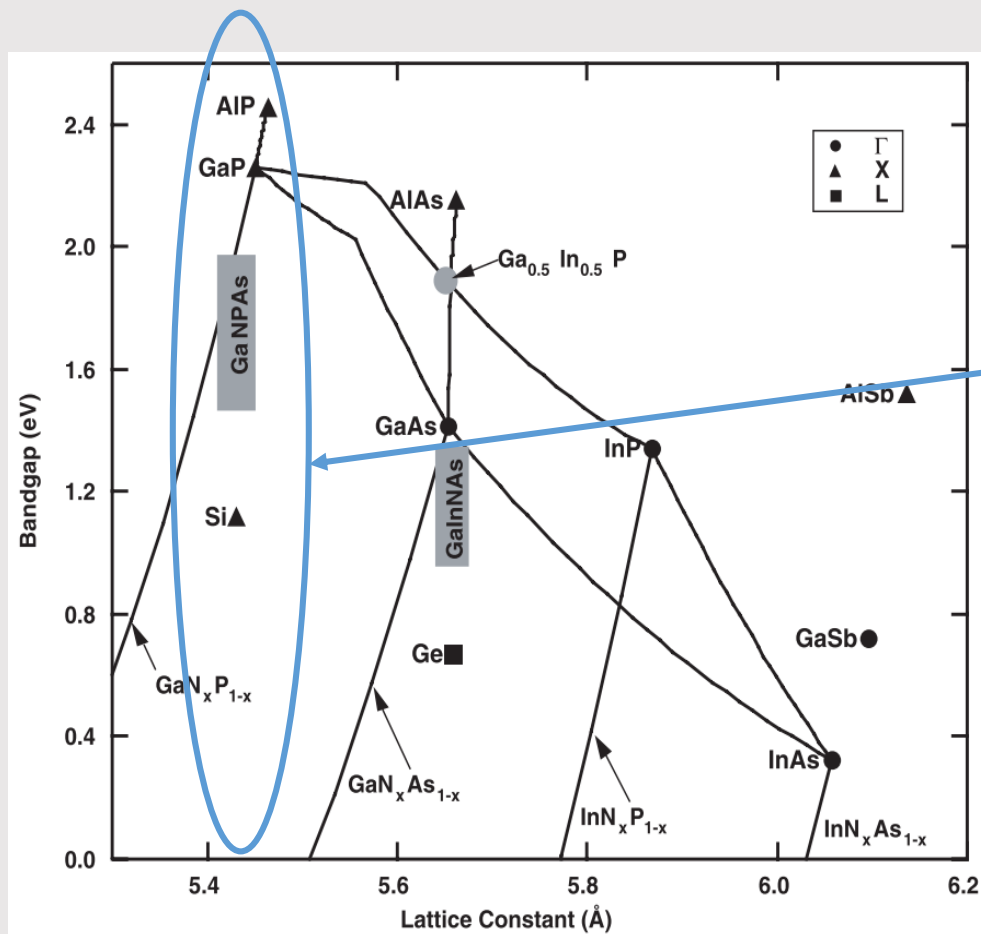


V. Polojärvi et al. 2016



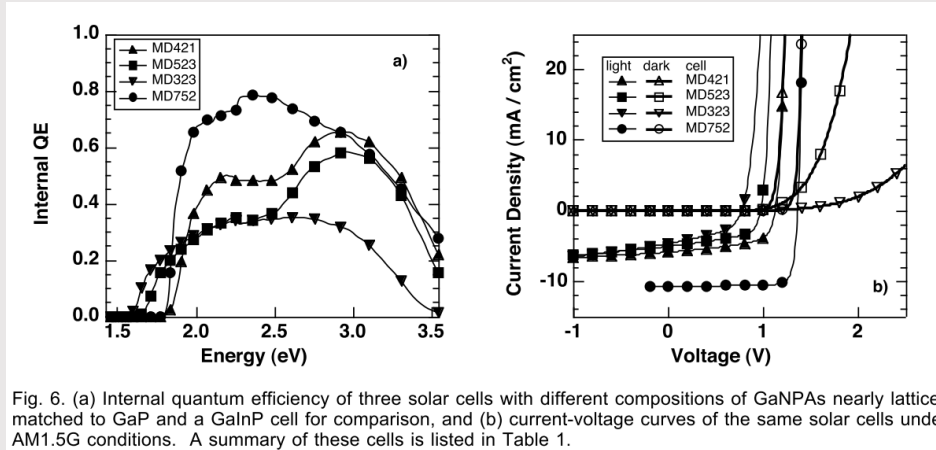
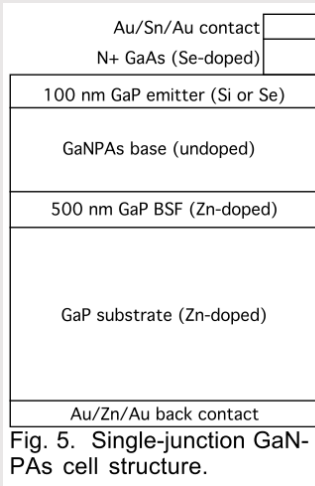
# Актуальность

1.1 эВ и 1.7 эВ – оптимальные значения в двухпереходном солнечном элементе (Kurtz S.R. et al. 1997). Доступность кремниевых подложек.



(In)GaP(As)N

# Однопереходные солнечные элементы изопериодичные к GaP



sample	base material
MD421	GaN <sub>0.03</sub> P <sub>0.83</sub> As <sub>0.14</sub>
MD523	GaN <sub>0.05</sub> P <sub>0.69</sub> As <sub>0.26</sub>
MD323	GaN <sub>0.05</sub> P <sub>0.68</sub> As <sub>0.27</sub>
MD752	Ga <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> P

Fig. 6. (a) Internal quantum efficiency of three solar cells with different compositions of GaNPs nearly lattice-matched to GaP and a GaInP cell for comparison, and (b) current-voltage curves of the same solar cells under AM1.5G conditions. A summary of these cells is listed in Table 1.

J.F. Geisz et al. 2002 (MOCVD)

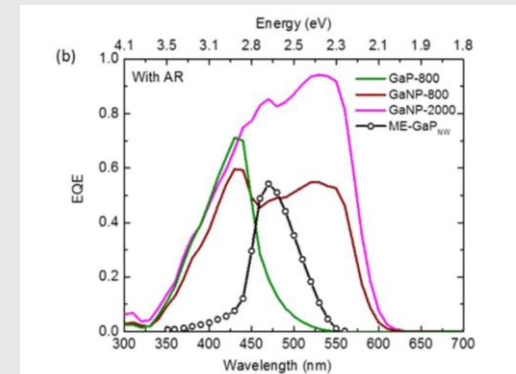
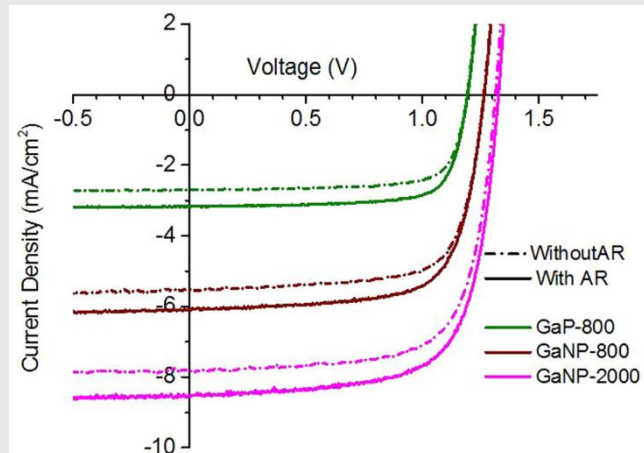
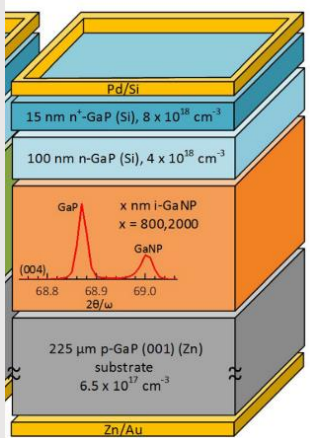


FIG. 4. (a) EQE measurements with and without an AR coating of GaP-800 and GaNP-800. (b) EQE measurements with an AR coating of GaP-800, GaNP-800, GaNP-2000, and ME-GaP<sub>NW</sub>.

S. Sukritanon et al. 2013 (GS-MBE)

# Двухпереходные солнечные элементы изопериодичные к Si

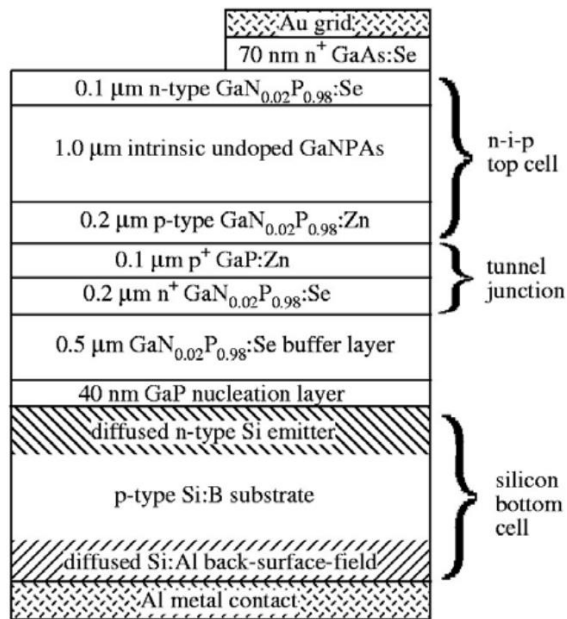


Fig. 1: Schematic of GaNPAs-on-silicon tandem solar cell

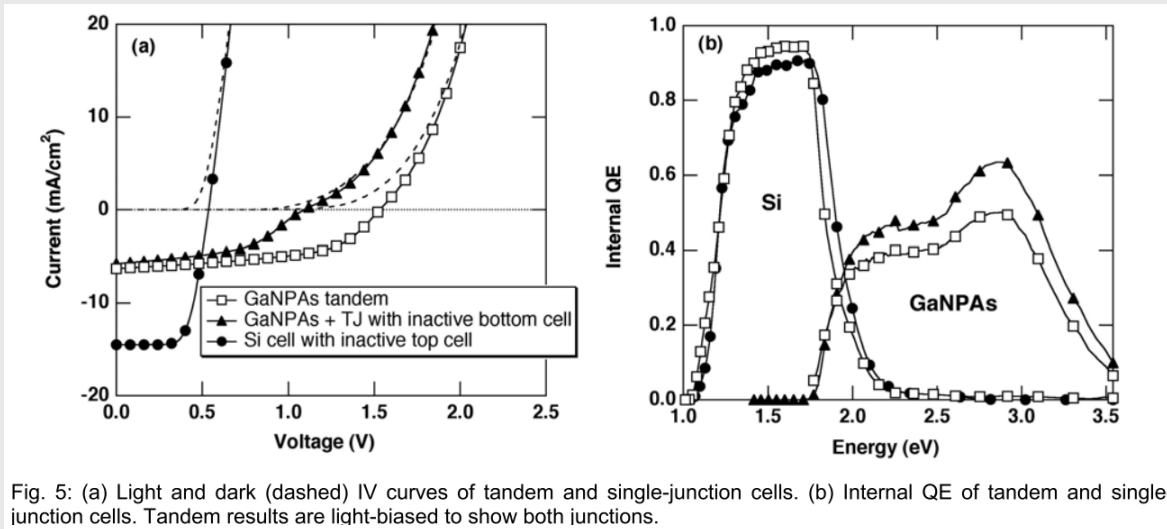


Fig. 5: (a) Light and dark (dashed) IV curves of tandem and single-junction cells. (b) Internal QE of tandem and single-junction cells. Tandem results are light-biased to show both junctions.

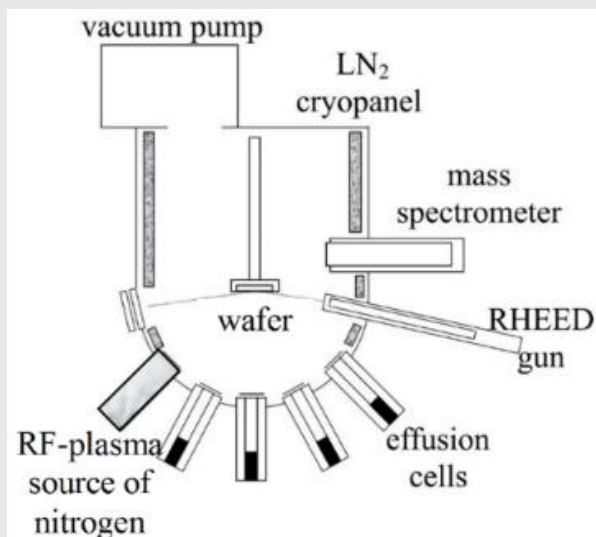
J.F. Geisz et al. 2005 (MOCVD)

**Проблема:** низкие времена жизни в разбавленных нитридах из-за повышенного дефектообразования!



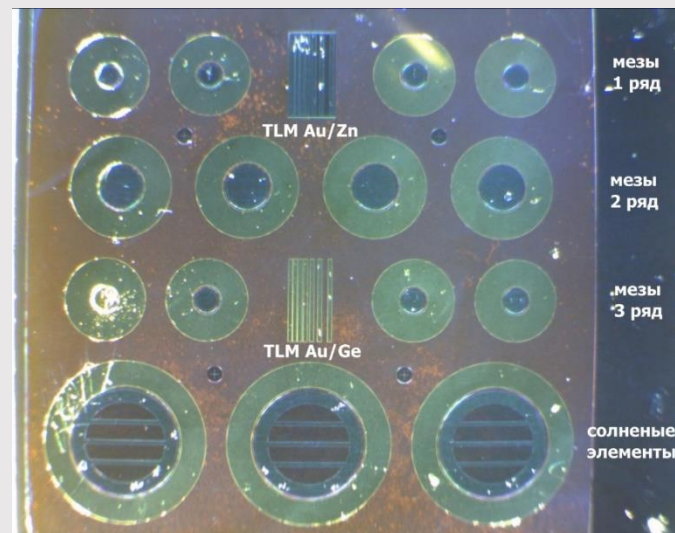
# Экспериментальные методы в СПбАУ РАН

## Молекулярно-пучковая эпитаксия



Gen III Veeco  
с ВЧ источником азота

## Постростовая обработка

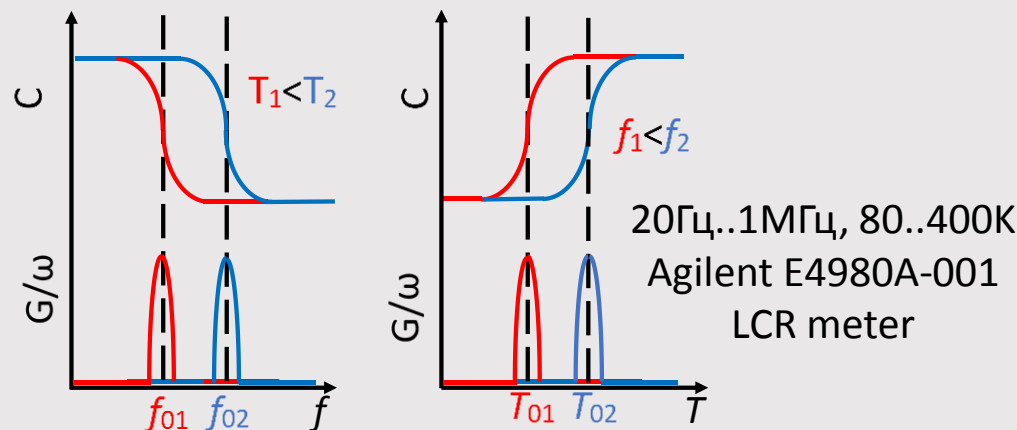


Меза-структуры

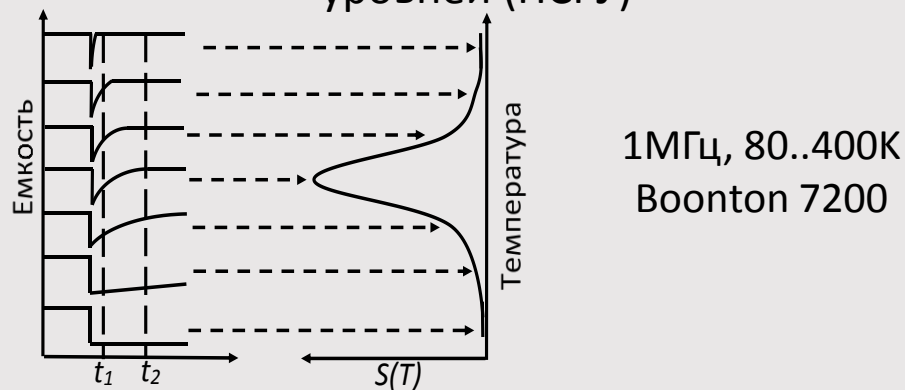
# Методы исследований в СПБАУ РАН

1. Фотоэлектрические методы.
2. Емкостные методы.
3. Моделирование.

## Спектроскопия полной проводимости (СПП)



## Нестационарная спектроскопия глубоких уровней (НСГУ)



# Содержание доклада



1. Введение
2. Ростовые и экспериментальные методы
3. Результаты, достигнутые в СПбАУ РАН
  - СЭ с (In)GaAs(N), выращенные МПЭ на GaAs
  - СЭ с (In)GaP(AsN), выращенные МПЭ GaP и Si
4. Заключение и перспективы

# Солнечные элементы с InGaAsN слоями

Добавление 1эВ-субэлемента в МСЭ GaInP/GaAs/Ge может увеличить КПД до 52% (М. Yamaguchi et al. 2008).

↳ использование InGaAsN

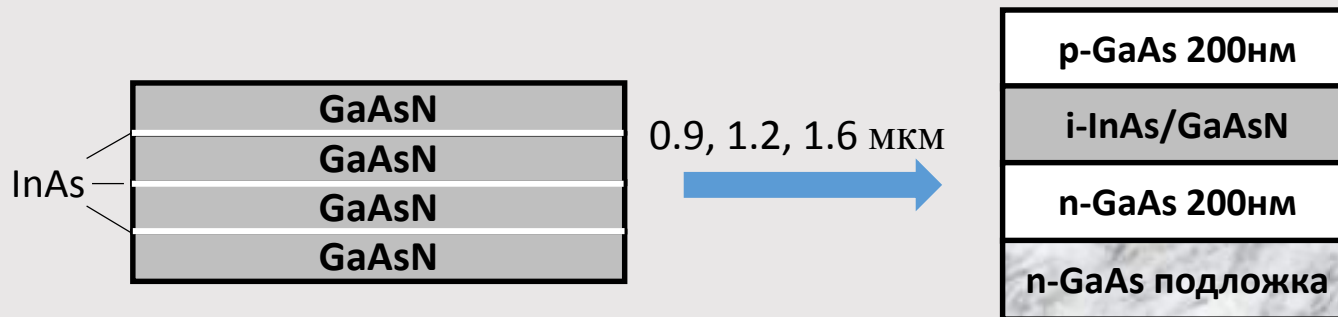
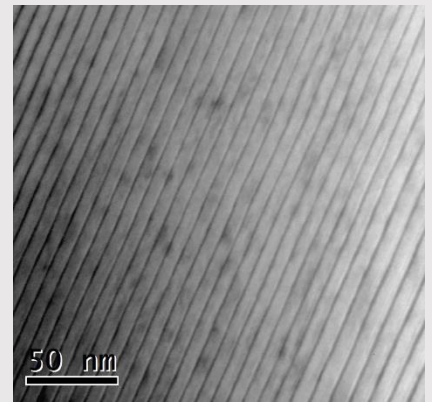
Проблемы: дефекты и фоновое легирование ( $10^{16}\text{см}^{-3}$ )

*Polojarvi et al. 2016, Johnston et al. 2003*

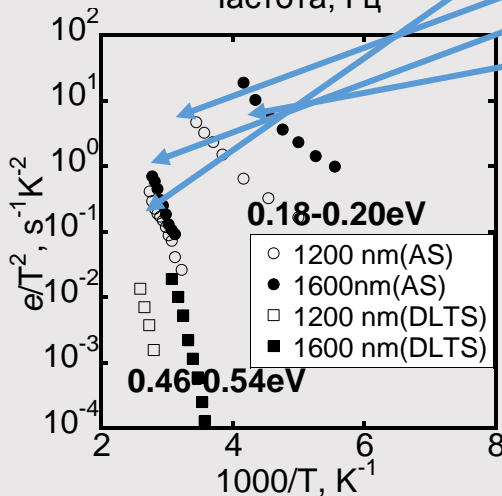
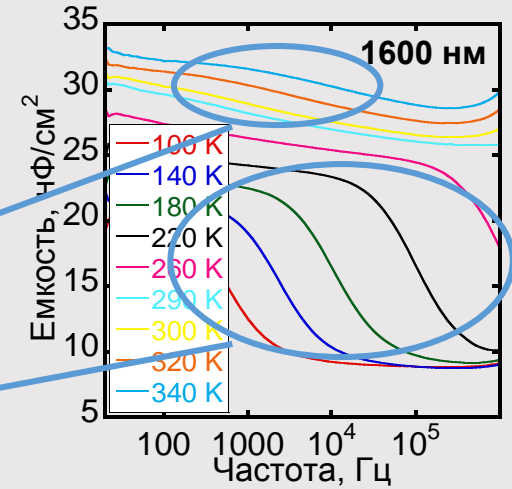
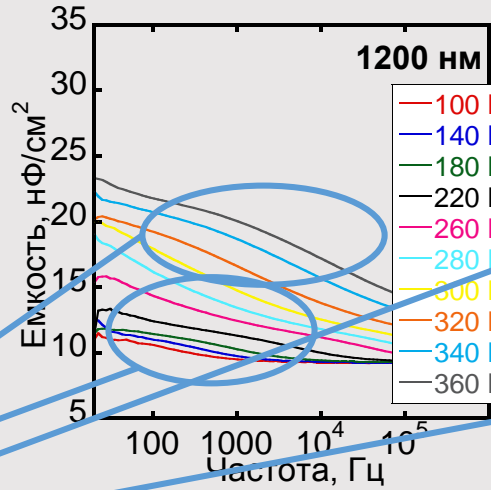
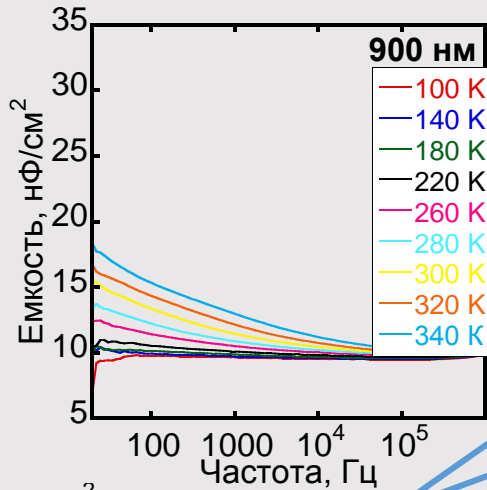
Использование Sb *Miyashita et al. 2017*

Рост InGaAsN в виде субмонослойного цифрового раствора

→ Сверхрешетка InAs(0.2-0.5нм)/GaAsN(7-12нм).



# Спектроскопия полной проводимости



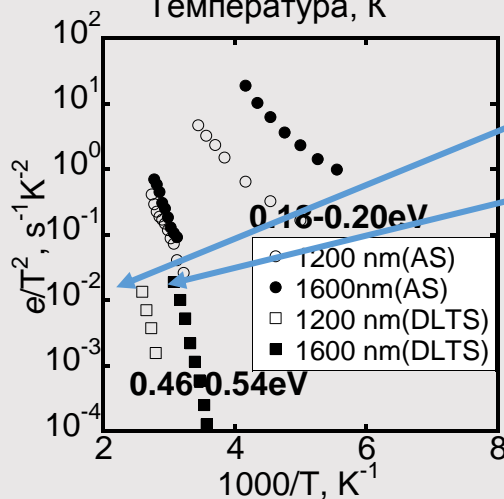
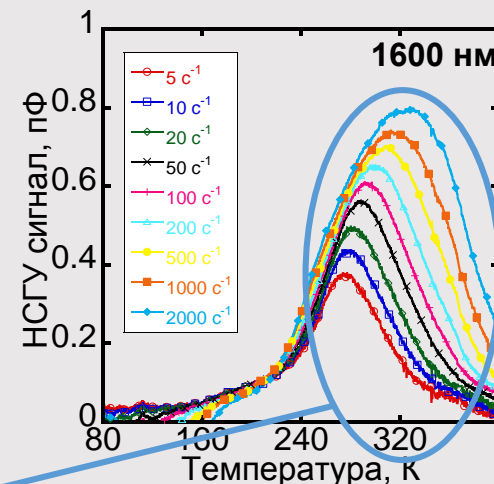
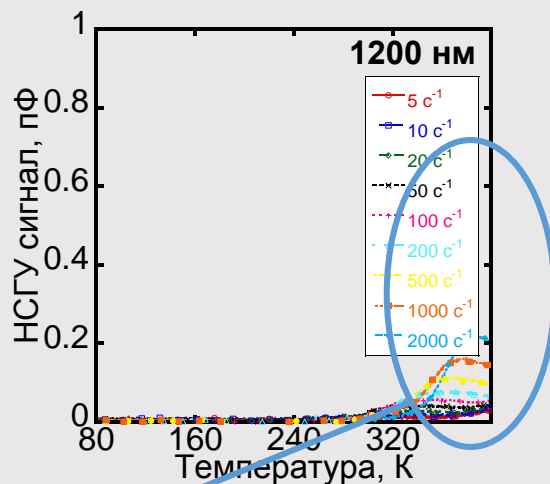
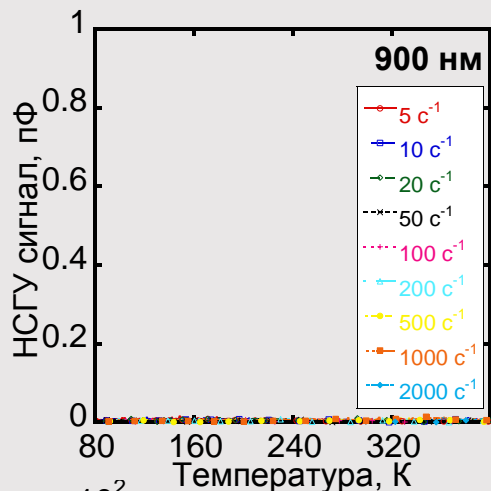
0.9 мкм: **бездефектный** с низким фоновым легированием ( $10^{15} \text{см}^{-3}$ )

1.2 мкм: **дефекты 0.20 эВ** ( $5.0 \times 10^{14} \text{см}^{-3}$ ) и **0.46 эВ** ( $8.4 \times 10^{14} \text{см}^{-3}$ )

1.6 мкм: **дефекты 0.18 эВ** ( $3.5 \times 10^{15} \text{см}^{-3}$ ) и **0.54 эВ** ( $1.0 \times 10^{15} \text{см}^{-3}$ )

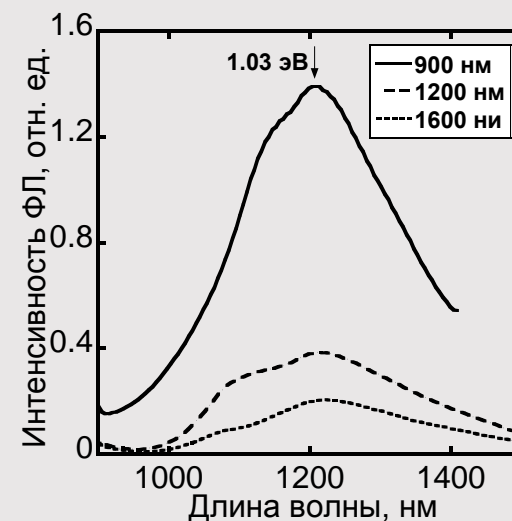
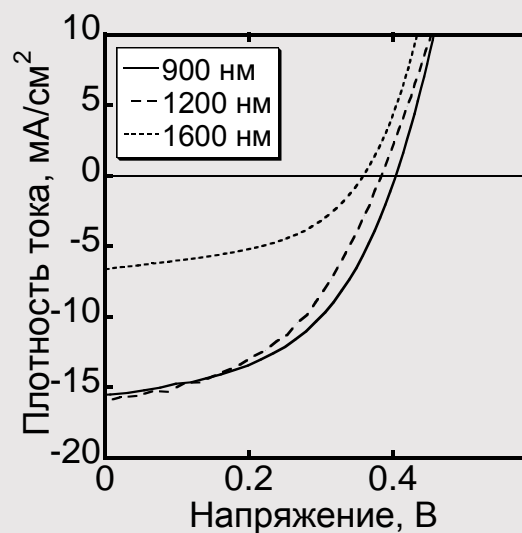
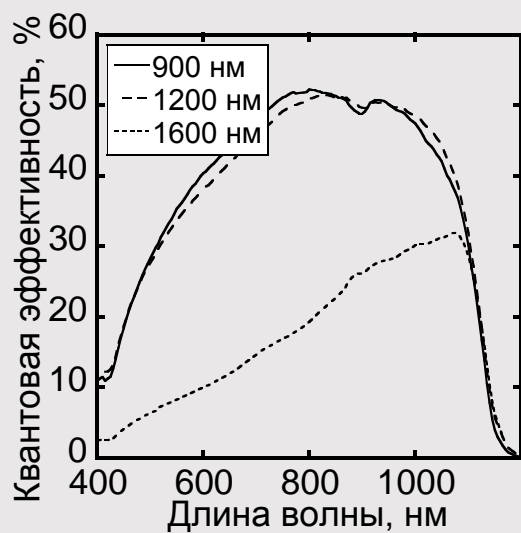
**Увеличение концентрации дефектов с увеличением толщины!**

# Нестационарная спектроскопия глубоких уровней



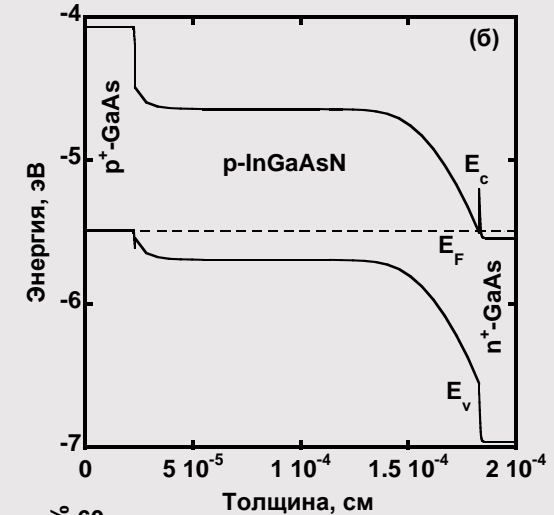
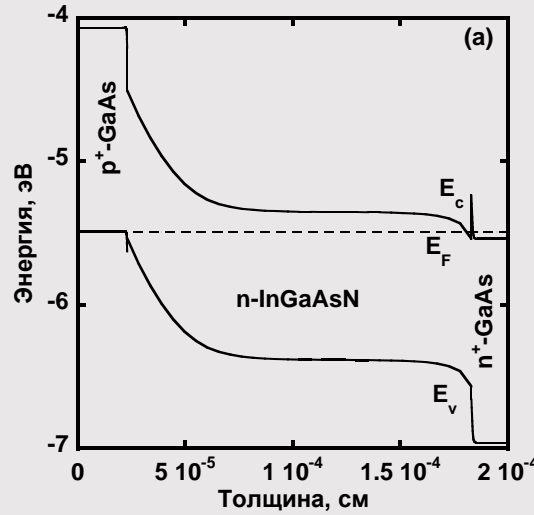
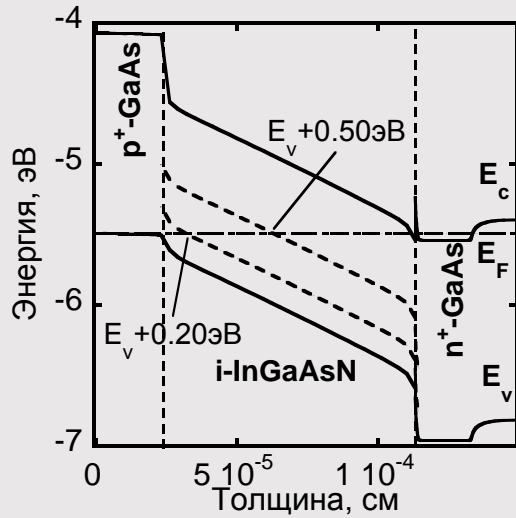
Увеличение концентрации дефектов с увеличением толщины!

# Фотоэлектрические свойства СЭ с InAs/GaAsN



Ухудшение свойств с увеличением  
толщины!

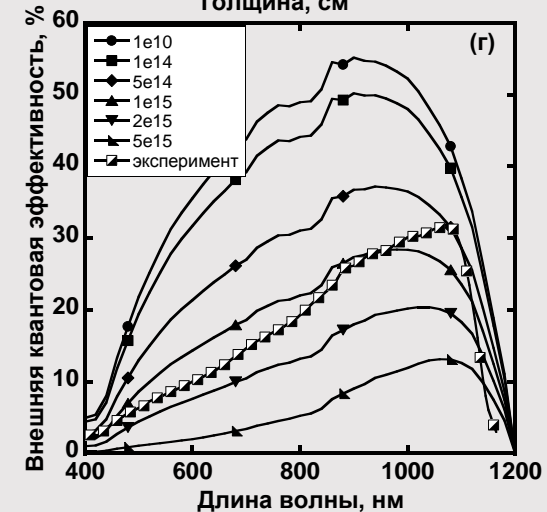
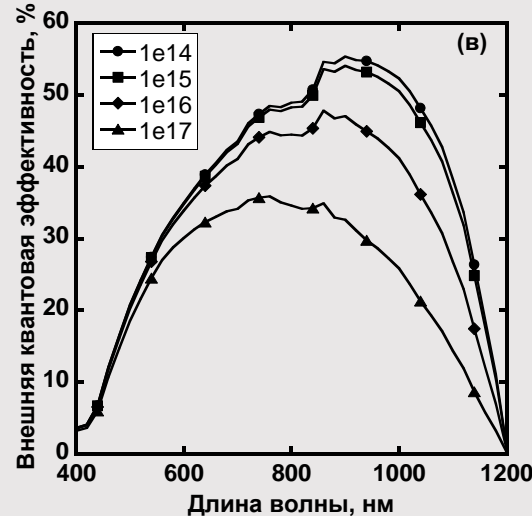
# Влияние толщины InAs/GaAsN на фотоэлектрические свойства



0.20 эВ – источник акцепторного легирования!

0.50 эВ – центры безызлучательной рекомбинации!

Влияние дефектов объясняет поведение образцов!





# Содержание доклада



1. Введение
2. Ростовые и экспериментальные методы
3. Результаты, достигнутые в СПбАУ РАН
  - СЭ с (In)GaAs(N), выращенные МПЭ на GaAs
  - СЭ с (In)GaP(AsN), выращенные МПЭ GaP и Si
4. Заключение и перспективы

# Солнечные элементы с (In)GaP(As)N слоями

$\text{GaP}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ : **прямозонный, изопериодичный к Si дефектный,  $E_g=2.06$  эВ**

↳ **Добавка As и (или) In: подавление дефектообразования,  $E_g$  в 1.5-2.1 эВ**

**Мало информации о свойствах (In)GaPN(As) с  $N>1\%$**

*GaP:N - Tell et al. 1978, Кольцов и др. 1990, Kaminski et al. 1991*

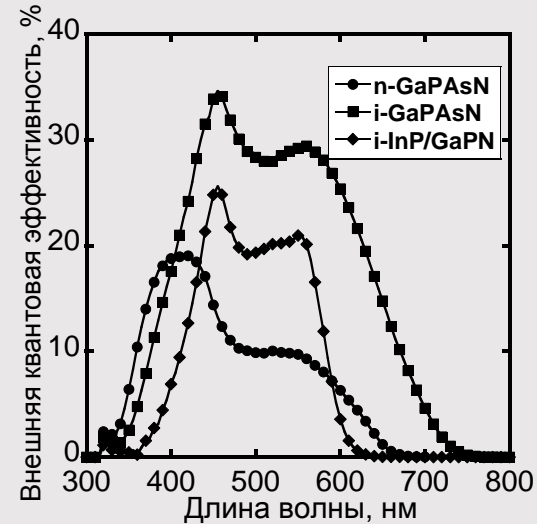
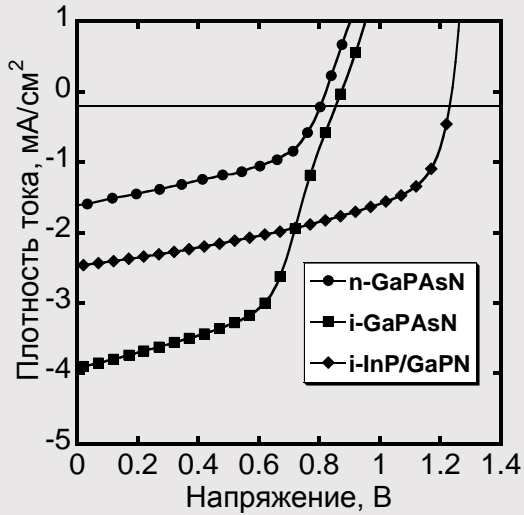
*InGaPNAs - ОДМР (Buyanova et al. 2002-2015)*

<b>p-GaP</b>
<b>(In)GaP(As)N</b>
<b>n-GaP</b>
<b>n-GaP подложка</b>

Материал	Легирование	Толщина, нм	$E_g$ , эВ
GaPAsN	n ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	1000	1.9
GaPAsN	i	300	1.7
InP/GaPN	i	350	2.04

Последний образец на основе цифрового раствора InP(0.3 нм)/GaPN(10 нм).

# Фотоэлектрические свойства однопереходных СЭ с (In)GaP(As)N

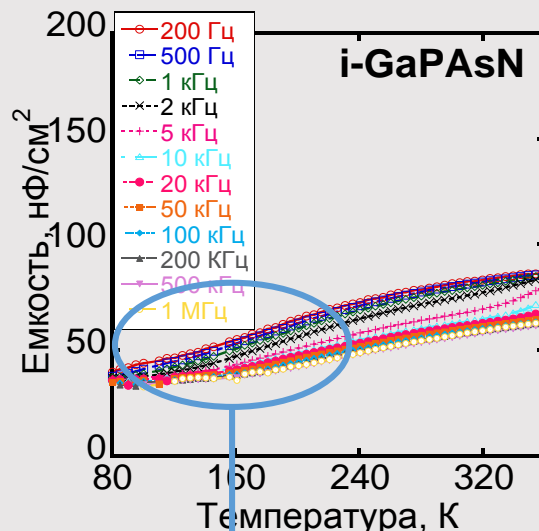
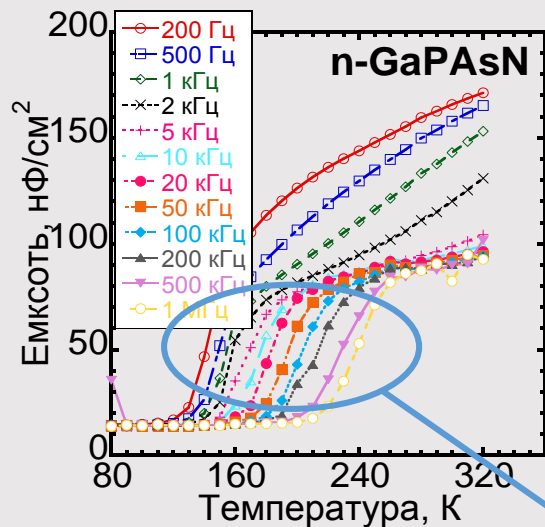


n-GaPAsN: низкий  $J_{sc}$ , низкое  $V_{oc}$ , низкая QE.

i-GaPAsN: большой  $J_{sc}$ , большее  $V_{oc}$ , большее QE.

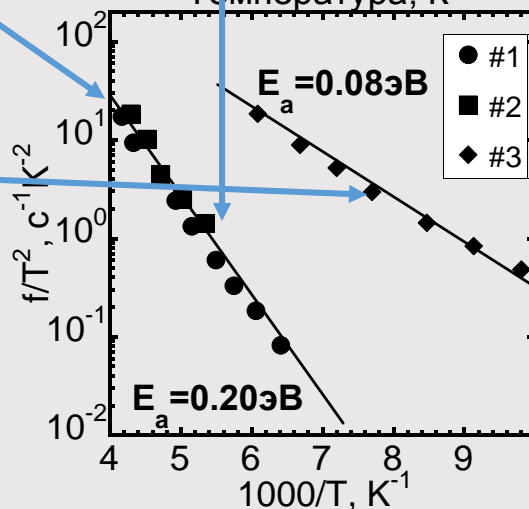
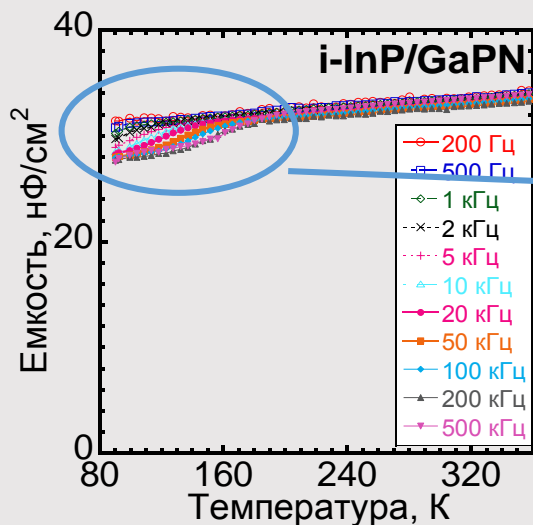
Дефекты могут приводить к худшим свойствам СЭ со  
слоем InP/GaPN!

# Спектроскопия полной проводимости



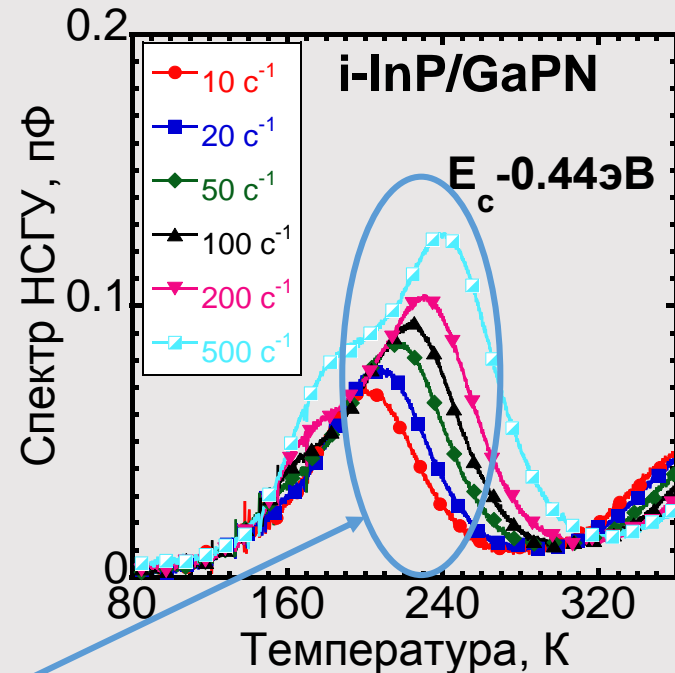
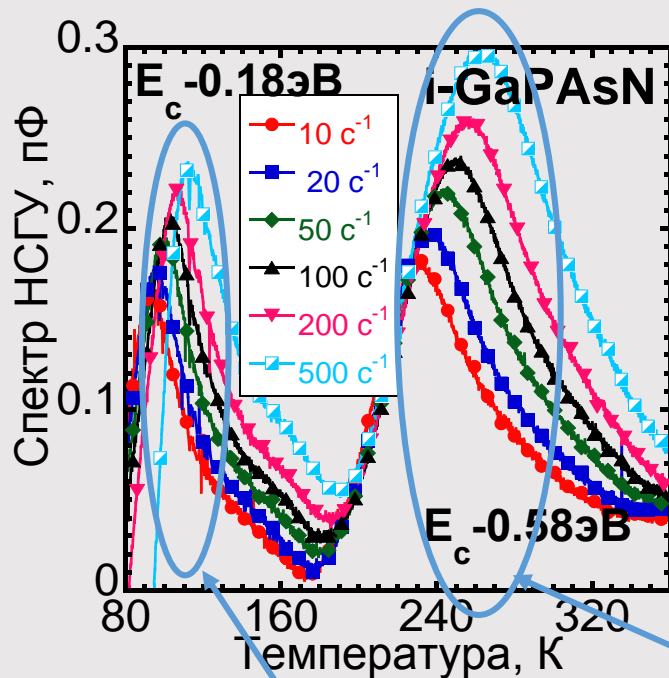
0.20 эВ в GaPAsN

0.08 эВ в InP/GaPN



**СПП обнаружила мелкие уровни, связанные со встраиванием кремния в слой!**

# НСГУ без инъекции неосновных носителей заряда

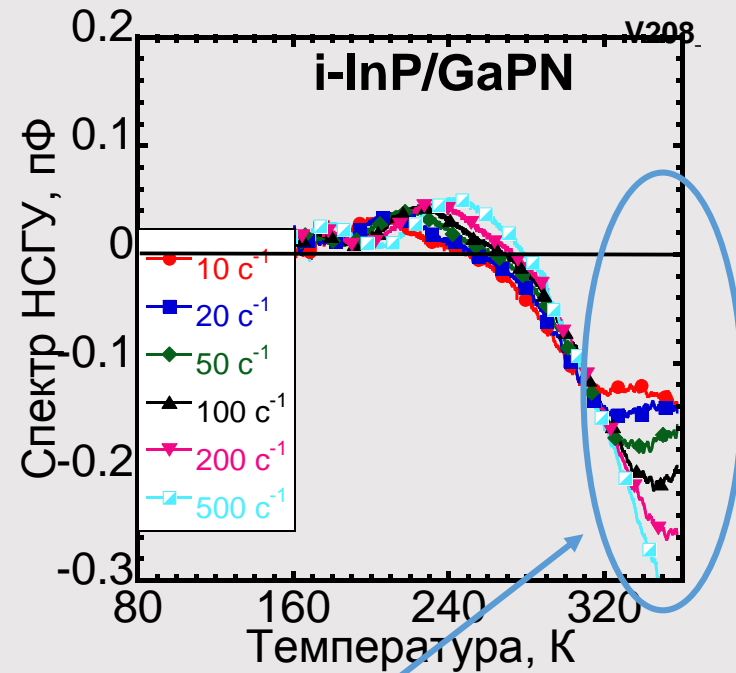
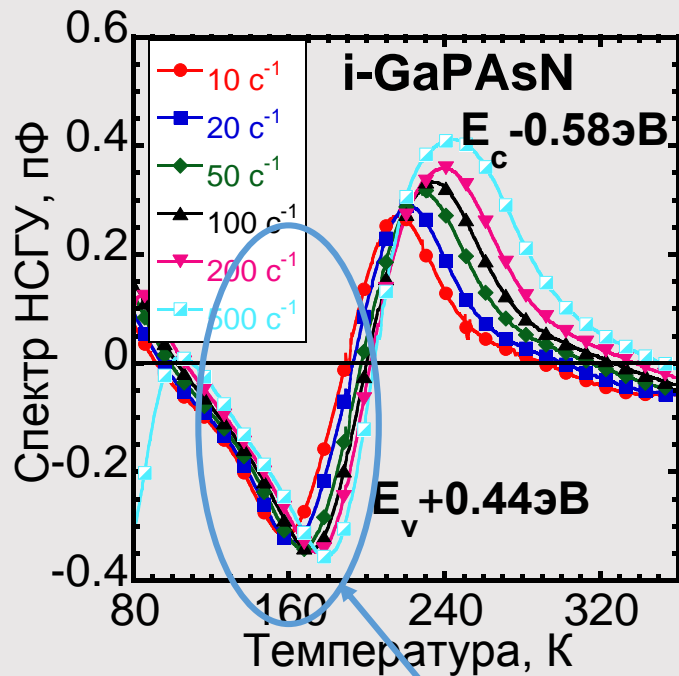


i-GaPAsN: 0.18 эВ (СПП) и глубокий 0.58 эВ

i-InP/GaPN: 0.44 эВ

НСГУ обнаружила глубокие ловушки для электронов,  
связанные со встраиванием азота, в образцах!

# НСГУ с инжекцией неосновных носителей заряда



i-GaPAsN:  $E_v + 0.44$  эВ

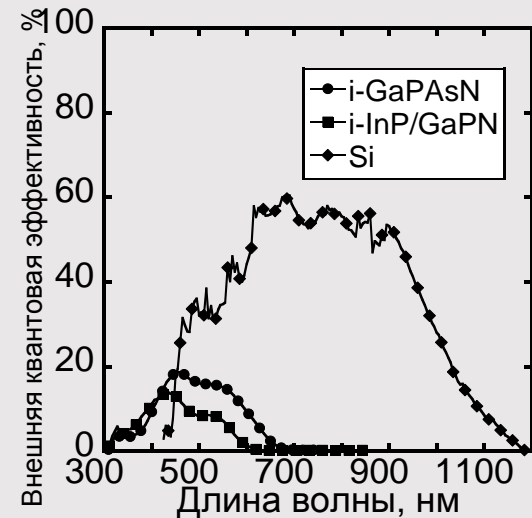
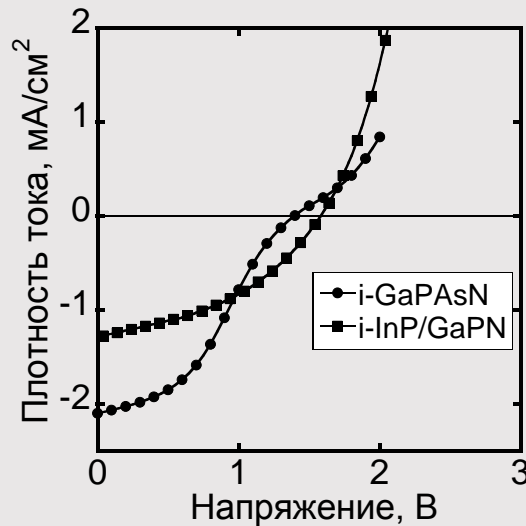
i-InP/GaPN: Глубокий дефект, близкий к середине  $E_g$ !

# Фотоэлектрические свойства двухпереходных СЭ с (In)GaP(As)N

Только 1 двухпереходный СЭ с GaP(N) выращен на Si (ГФЭ, Geisz et al. 2005)

Первые МСЭ на p-Si с верхним p-i-n субэлементом!

n-GaP
(In)GaP(As)N 200 нм
p-GaP
Туннельный переход
n-GaP
p-Si подложка



Обнаруженные дефекты приводят к худшим свойствам СЭ  
со слоем InP/GaPN!

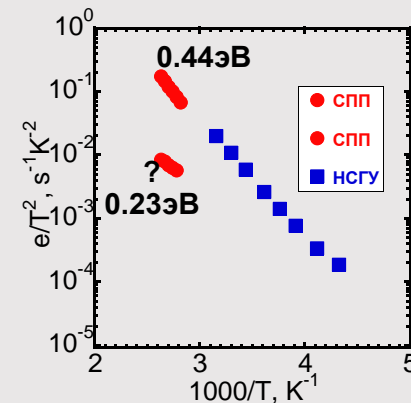
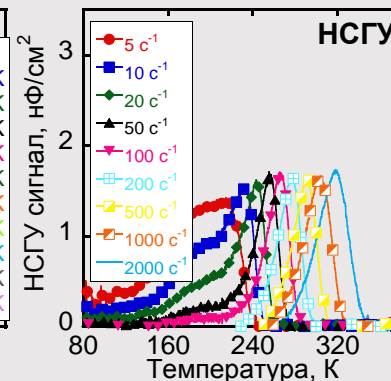
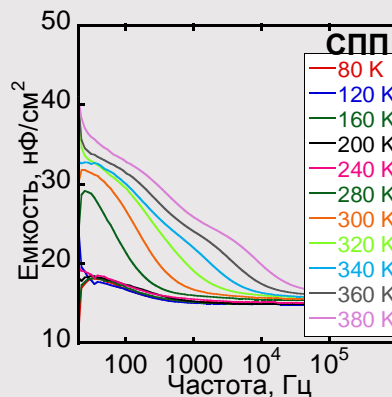
# Дефекты в двухпереходных СЭ



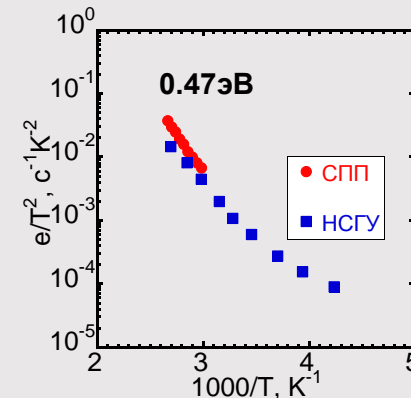
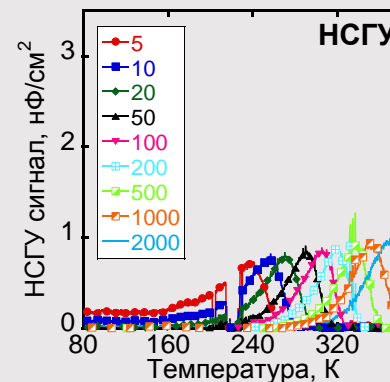
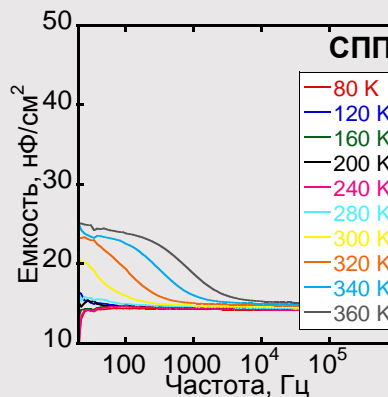
Geeps  
Généraliste et électronique de Paris

n-GaP
(In)GaP(As)N 200 нм
p-GaP
Туннельный переход
n-GaP
p-Si подложка

InP/GaPN



GaPAsN

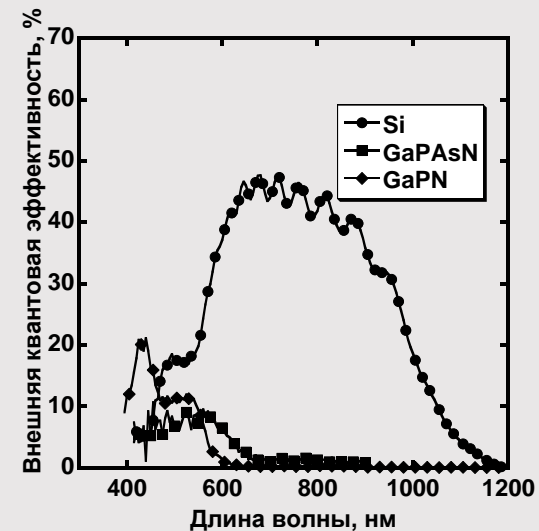
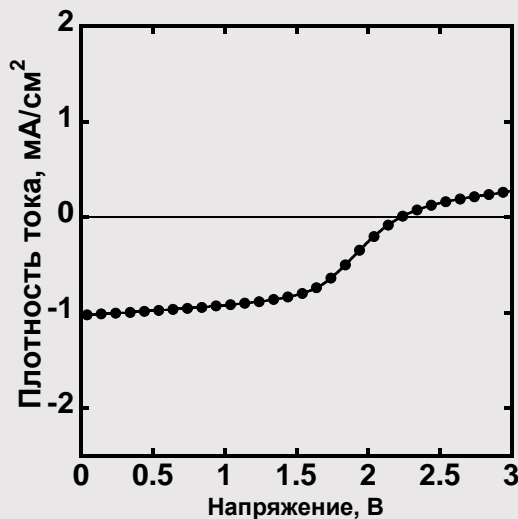


Похожие дефекты с большей концентрацией в InP/GaPN.



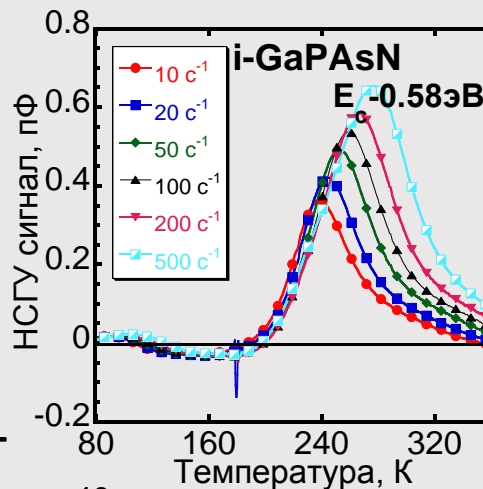
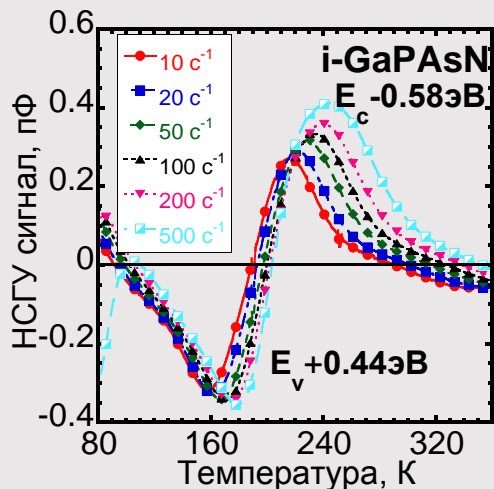
# Фотоэлектрические свойства трехпереходного СЭ с (In)GaP(As)N

n-GaP 100 нм $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
n-GaPN 150 нм $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
i-GaPN 150 нм
p-GaPN 150 нм $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
Туннельный переход
n-GaPN 150 нм $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
i-GaPAsN 200 нм
p-GaPN 300 нм $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
Туннельный переход
n-GaP 100 нм $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
p-Si подложка

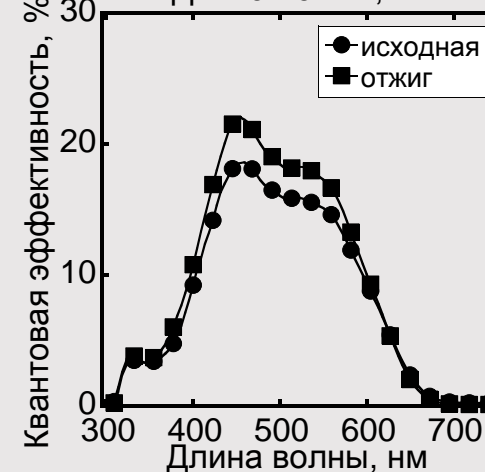
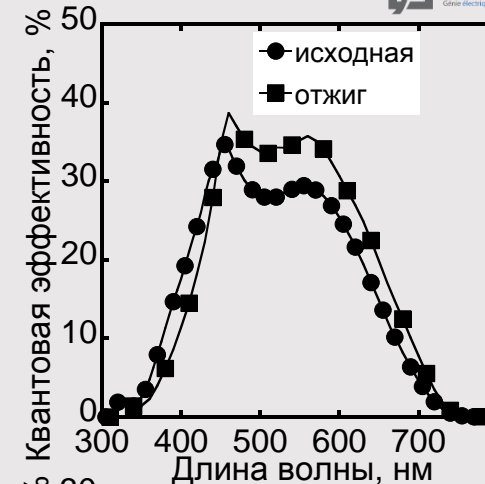
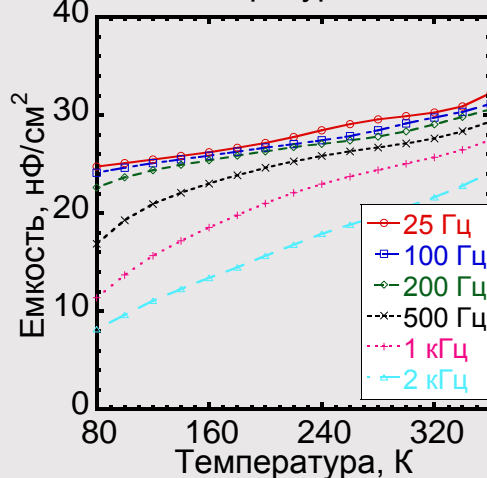
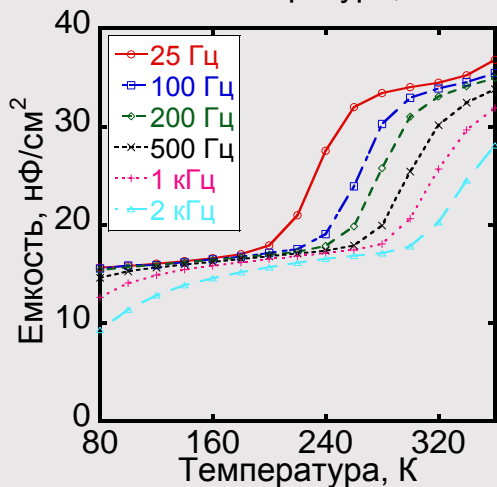


Первый трехпереходный СЭ, выращенный МПЭ!

# Влияние отжига на свойства GaPAsN



ОТЖИГ



Отжиг ведет к уменьшению концентрации дефектов, связанных со встраиванием азота, и увеличению КЭ!

# Заключение



1. Метод цифровых растворов подходит для роста разбавленных нитридов InAs/GaAsN на подложках GaAs.
2. Добавление мышьяка в раствор GaPN позволяет снизить дефектообразование в GaPNAs по сравнению с цифровым раствором InP/GaPN, а постростовой отжиг позволяет еще улучшить его свойства.
3. Качество разбавленных нитридов на основе GaP еще очень низкое для использования в фотовольтаике и нуждается в дальнейшей доработке.

# Спасибо за внимание!

## «ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ РАЗБАВЛЕННЫХ НИТРИДОВ»

**Артем Баранов** готов ответить на ваши вопросы.

**Spbau.ru baranov\_art@spbau.ru**