



Школа молодых ученых, ФТИ, 2018

Молекулярно-пучковая эпитаксия для высокоэффективных солнечных элементов

В.В. Федоров^{1,2}, А.Д. Большаков¹, И.С. Мухин^{1,3}

¹ Санкт-Петербургский Академический Университет

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург

- e-mail: Bolshakov@live.com
- +7 921 948-0384



План:

- Лаборатория возобновляемых источников энергии СПбАУ
- Что такое эпитаксиальный синтез ?
- Различия между газофазной и молекулярно-пучковой эпитаксией.
- Зачем нужны эпитаксиальные гетероструктуры в фотовольтаике?
- Типы (подходы к созданию) гетероструктурных СЭ на основе АЗБ5 / А2Б6
- Текущие достижения
- Каскадные СЭ на кремниевых подложках
- Наноструктурированные СЭ



СПбАУ:



Ж.И. Алферов



Лаборатория возобновляемых источников энергии:

- Численное моделирование конструкции СЭ (Silvaco TCAD)
- Синтез гетероструктурных СЭ:
 - Молекулярно-пучковая эпитаксия (Veeco GEN-III) In-Ga-Al / As-P-N
 - Плазмохимическое газофазное осаждение (Si, AlP/GaP)
- Получение приборных структур (пост-процессинг):
 - Пассивация поверхности
 - Токособирающие, контактные и вспомогательные слои (просветляющие покрытия и др.)
- Характеризация:
 - Морфология (АСМ/СЭМ), оптические (спектроскопия фотолюминесценции, КРС) и структурные (XRD) особенности.
 - Электрофизические свойства СЭ (ВАХ, нестационарная спектроскопия глубоких уровней DLTS)



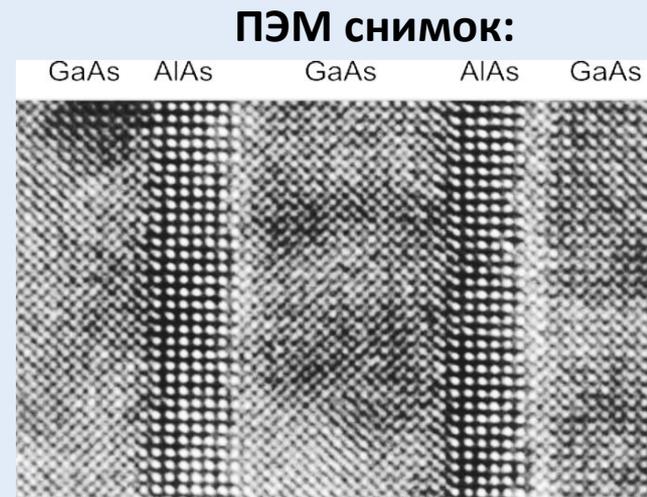


Эпитаксия

επι — на и ταξις — упорядоченность

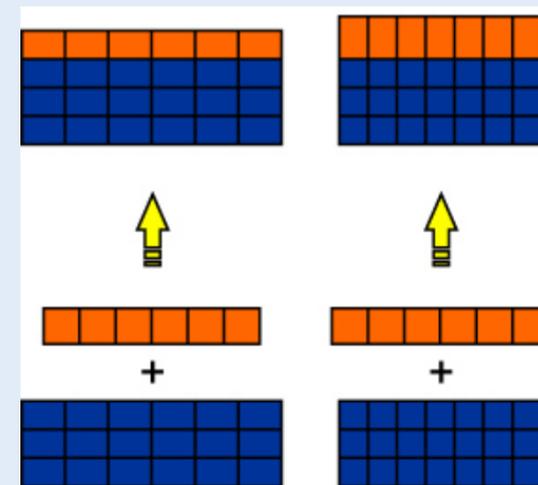
Гомоэпитаксия - упорядоченный рост кристаллического вещества на самом себе

Гетероэпитаксия - упорядоченный рост одного кристаллического вещества на другом



Что дает “упорядоченность”?

- Стабилизация метастабильного химического состава (твердые растворы)
- Стабилизация метастабильной кристаллической структуры
- Контроль упругих напряжений – “strain engineering”
- Создание низкоразмерных (2D/1D/0D) структур – квантовые ямы /нити / точки



Эпитаксия ≠ Осаждение (*deposition*)



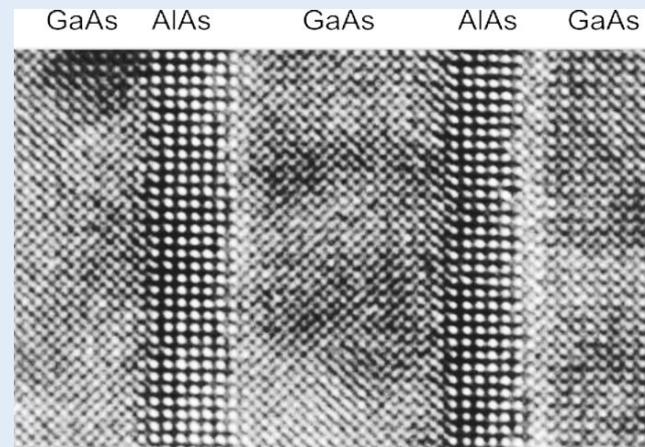
Эпитаксия

$\epsilon\pi\iota$ — *на* и $\tau\alpha\chi\iota\sigma$ — *упорядоченность*

Гомоэпитаксия - **упорядоченный** рост кристаллического вещества на самом себе

Гетероэпитаксия - **упорядоченный** рост одного кристаллического вещества на другом

ПЭМ снимок:



КАК добиться упорядоченности?

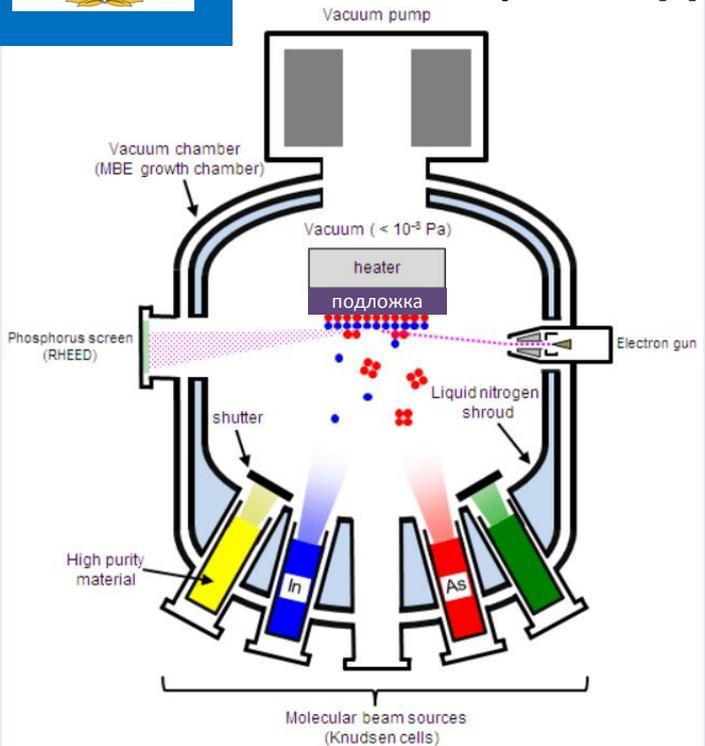
подложка + метод:

- Газофазная (ГФЭ, CVD) и Металлорганическая газофазная (МОГФЭ, МОСVD или MOVPE) эпитаксии – формирование из газовой фазы путём термического разложения органических/металлорганических хим. соединений - прекурсоров на поверхности подложки (TMGa: $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{AsH}_3 = \text{GaAs}$)
- МПЭ – молекулярно-пучковая эпитаксия (МВЕ) – формирование из *отдельных не взаимодействующих* молекулярных пучков - в условиях сверхвысокого вакуума. Различают по способу формирования молекулярных пучков:
 - Термическое испарение – МВЕ
 - Пиролиз органических/металлорганических прекурсоров – Chemical Beam-Epitaxy
 - Плазменная активация стабильных молекул ($\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$) – Plasma Assisted-MBE
 - Лазерная абляция – Laser-MBE
- Жидкофазная эпитаксия



$P < 10^{-7}$ Па (10^{-9} Торр)

МПЭ



- Важна роль диффузии адатомов
- Возможно использование “сюрфоктантов”
- Однородность = Геометрия

“+” : высокая чистота синтезируемых структур (нет органики), профиль элементного и легирующего состава с точностью до монослоя (резкие гетерограницы), контроль кристаллической структуры поверхности методом дифракции быстрых электронов на отражение - ДБЭ (RHEED) *in-situ*, универсальность

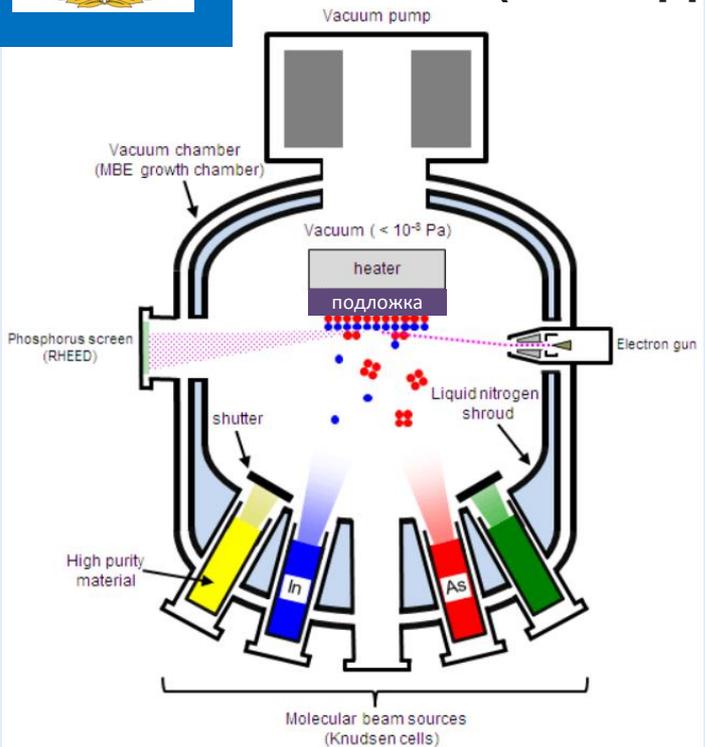
“-” : высоковакуумные условия ($\$, \Delta t$), цена материалов и расходников, относительно низкая скорость роста, проблема масштабируемости, СТОИМОСТЬ



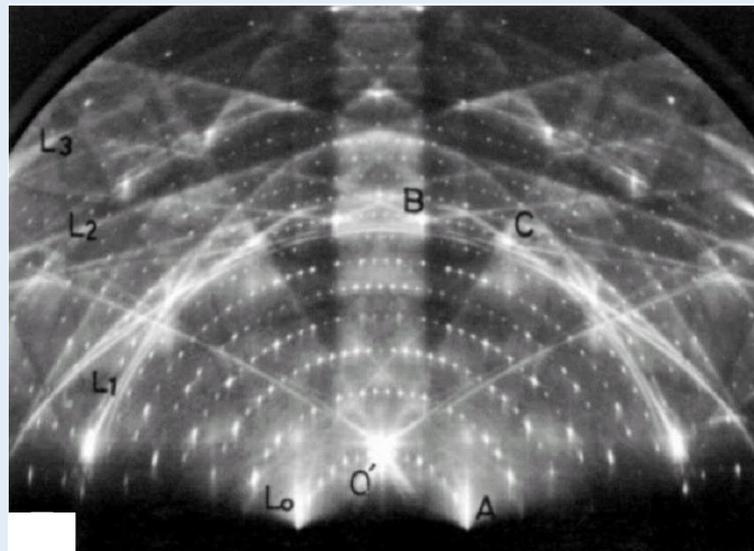
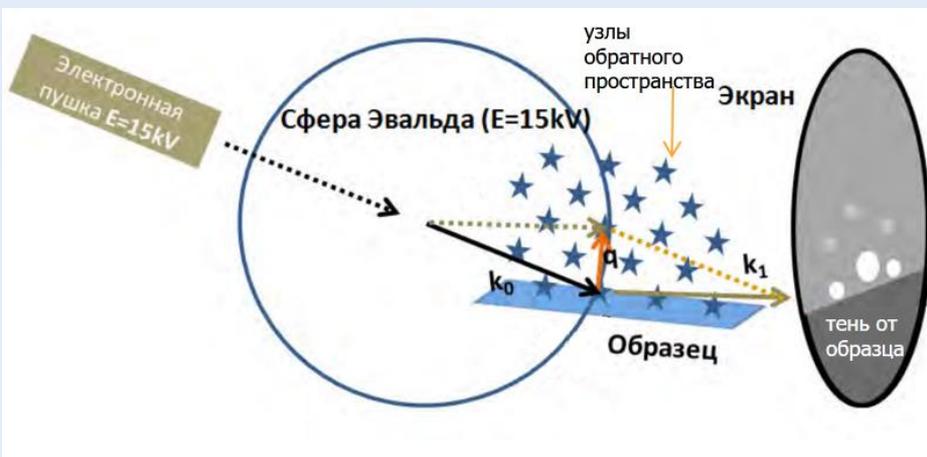


$P < 10^{-7}$ Па (10^{-9} Торр)

дифракция быстрых электронов на отражение - ДБЭ (RHEED)



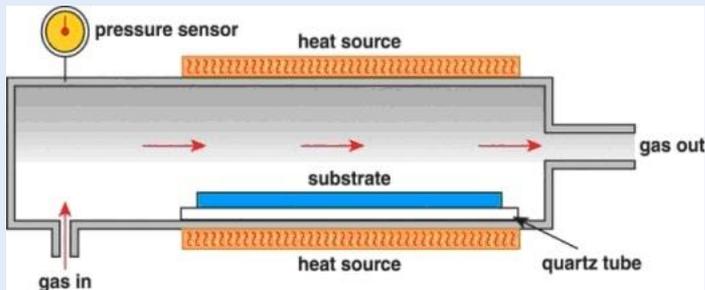
- рассеяние пучка электронов от исследуемой поверхности под скользящим углом и его визуализация на флуоресцентном экране.
- In-situ исследование структуры поверхности образца.
- Дает информацию о планарности поверхности, поверхностных реконструкциях, кристаллической структуре и эпитаксиальных отношениях. Позволяет определить скорость роста.





МОГФЭ

$P < 10^{-7}$ Па (10^{-9} Торр)



- Высокие $T_{\text{подложки}}$ – “нет” диффузии адатомов
- Однородность = Газодинамика
- Под каждую систему материалов своя “специфика”

“+” : высокая скорость роста ($> \text{мкм/час}$), масштабируемость (промышленная применимость), **Hi-T** \rightarrow выше качество InGaP.

“-” : хуже профиль гетерограниц, отсутствие *in-situ* контроля структуры (нет RHEED), ограничения по химии – примеси С и Н, ограничения по составу тв. растворов, токсичность прекурсоров.

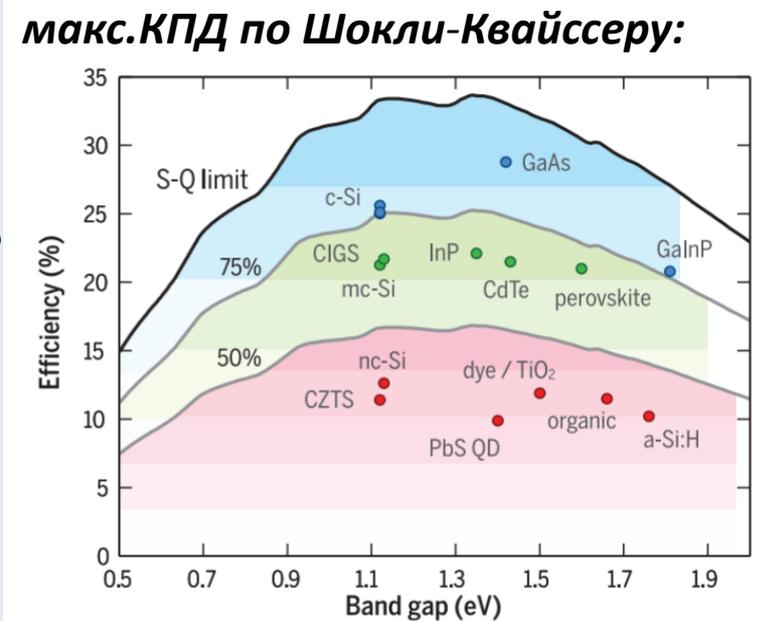




➤ Для чего нужны эпитаксиальные технологии в солнечной энергетике ?

- СЭ на основе **прямозонных** полупроводниковых соединений **A3B5 A2B6** и их **твердых растворов** – “band-gap engineering”
- Более высокий коэффициент поглощения → **тонкий активный слой** (GaAs~3 μm Si~100μm)
- → Низкие омические потери
- → Можно отделить и повторно использовать подложку (значительная часть стоимости)
- **Радиационная стойкость** → космос
- **Экстремальные тепловые режимы** → концентраторные СЭ, особые применения:

СЭ для других планет (Венера, полеты к солнцу и пр.)



Один переход (AM1.5)

Si_{mono} рекорд
 26.7% (Kaneka, rear IBC3)
 Si_{mc} ~22.3% (FhG-ISE)

GaAs рекорд
28.8%
 Alta Devices



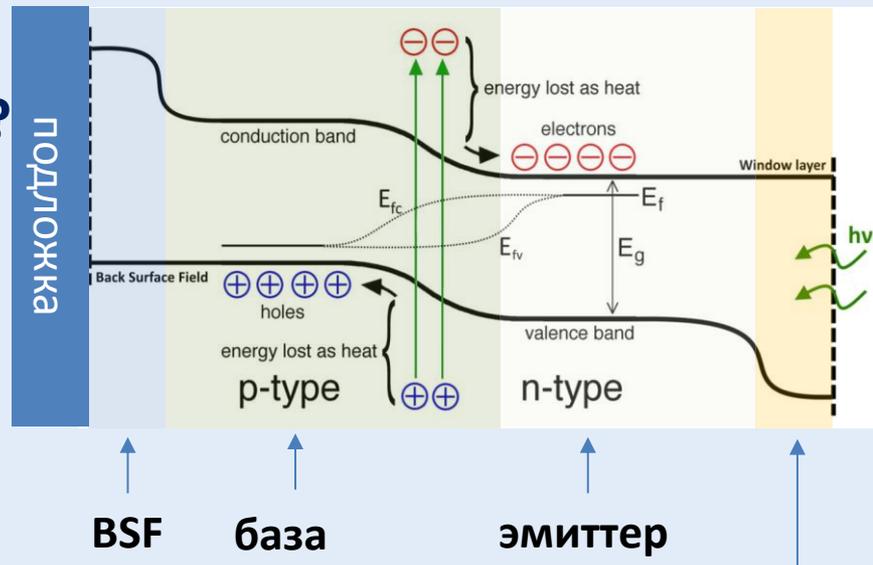
➤ Для чего нужны эпитаксиальные технологии в солнечной энергетике ?

Эпитаксиальные гетеропереходы могут быть использованы для создания дополнительных барьерных слоев, предотвращающих поверхностную рекомбинацию неосновных носителей:

Широкозонные окна AlGaAs (AlInP)

Потенциальный тыльный барьер со встроенным полем (back surface field, BSF) - AlGaAs (GaInP)

Брэгговские зеркала GaAs/AlGaAs



- Первый гетероструктурированный GaAs/AlGaAs СЭ – жидкофазная эпитаксия, **ФТИ, 1970**
- Первый МПЭ СЭ GaAs – 1979 год (10.1063/1.90943 Fan et al.) $\eta \sim 17\%$
- СЭ GaAs / Ge - 1980г. (10.1063/1.91889)
- **BSF + window – $\eta \sim 26\%$** $V_{oc} - 1.04 V$, $I_{sc} - 29.1 \text{ mA/cm}^2$, $FF \sim 86\%$ (10.1186/1556-276X-6-576)

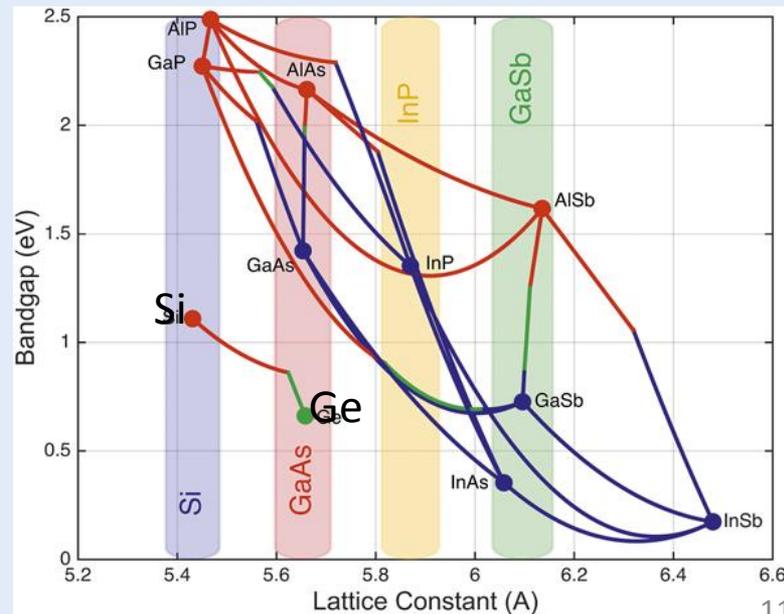
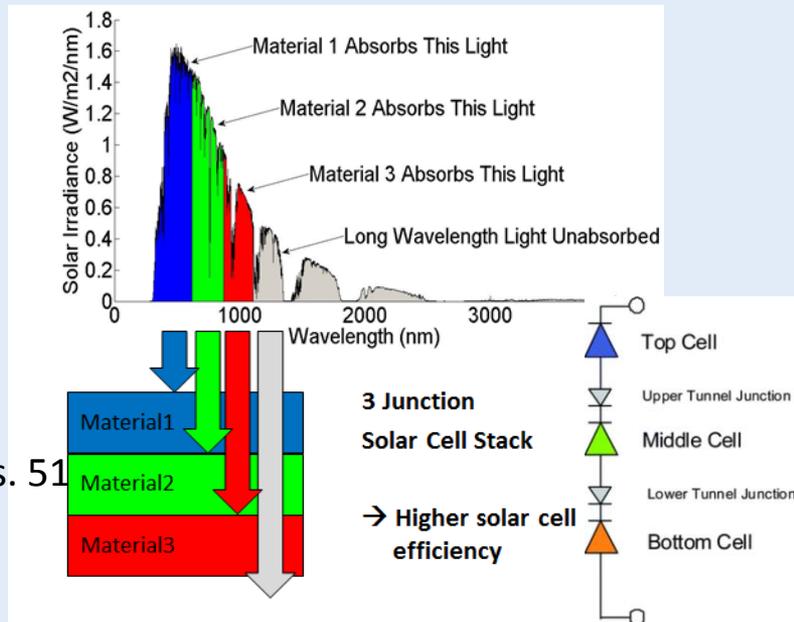


Для чего нужны эпитаксиальные технологии в солнечной энергетике ?

- **Каскадные СЭ** - с активными слоями с различным E_g
- Теоретический КПД для ∞ -каскадного элемента 68-69% (AM1.5) - Henry, C. H. J.Appl.Phys. 51 (8) 4494 1980

Необходимы:

- **подложка** или **буферный слой** согласованные по постоянной решетки и КТР с используемой системой материалов
- E_g слоев диктуется параметром решетки подложки – проблема материала с $E_g = 1.2-0.9$ eV
- Выбор **подложек** весьма ограничен: Si, Ge, GaAs, InP и пр.
- **Компромисс** между качеством слоя / согласованием по току и оптимальным E_g
- Пример: InGaP(1.8eV)/GaAs(1.4 eV)/Ge(0.7 eV)
- Ge – не согласован по току





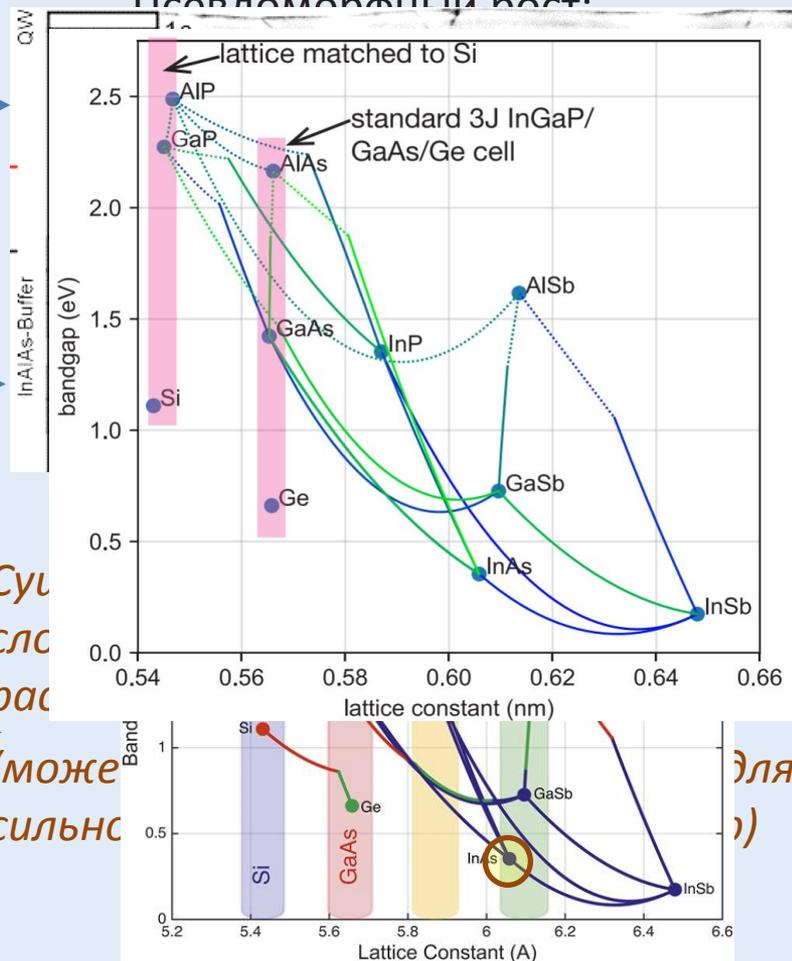
Типы эпитаксиальных гетероструктур:

- **Псевдоморфный слой** – упруго-напряженный слой, решетка которого в плоскости повторяет периодичность подложки. (BSF/широкозонное окно)
- **Изопериодические гетероструктуры** – решеточно согласованные слои, упругие напряжения отсутствуют. Использование многокомпонентных твердых растворов.
- **Метаморфный буфер** – область (слой или система слоев) в которых, за счет образования дислокаций, релаксируют упругие напряжения и происходит переход к “новой” постоянной решетки



“показатель качества” – плотность пронизывающих дислокаций

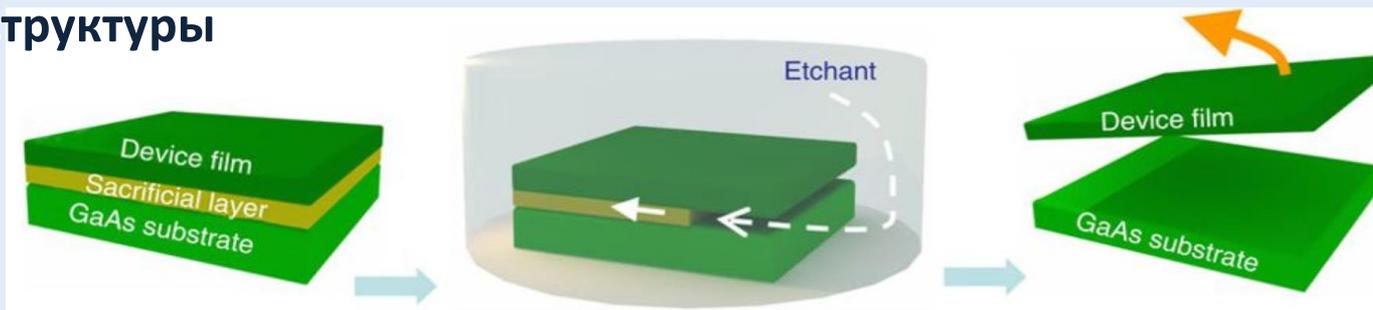
градиентный метаморфный буфер InAlAs /КЯ AlGaAs для синтеза InAs на GaAs(001): Псевдоморфный рост:





Альтернативные методы решить проблему рассогласования решеток

➤ **Epitaxial lift-off (ELO)** - использование селективного травления “жертвенного слоя” для повторного использования подложки и отделения гетероструктуры

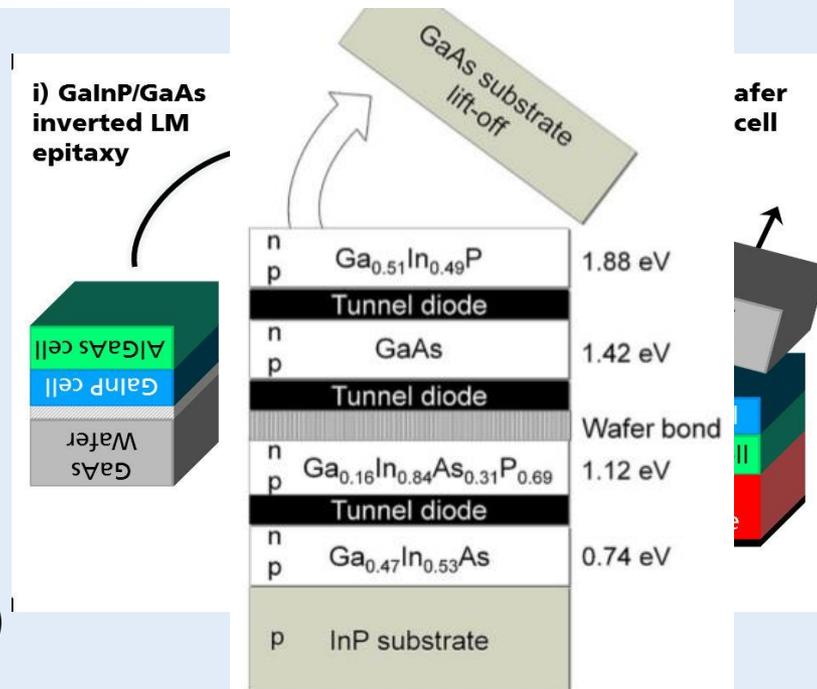


➤ Малая толщина приборной структуры → низкие величины механических напряжений → гибкие СЭ

➤ Сращивание СЭ выращенных на различных подложках

• η - **46.0%** при концентрации $\times 500$ 4-каскада сращивание структур GaInP/GaAs и GaInAsP/GaInAs, выращенных на подложках GaAs и InP (FhG-IS + Soitec – МОГФЭ)

• η - **38.8%** AM1.5 5-каскадов (Boeing Spectrolab)

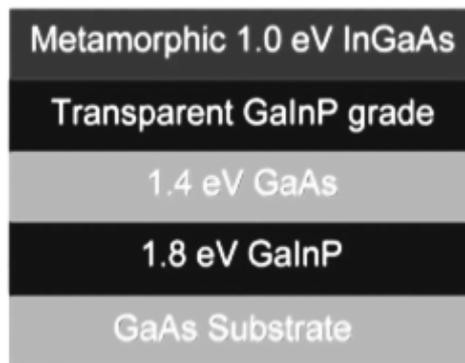




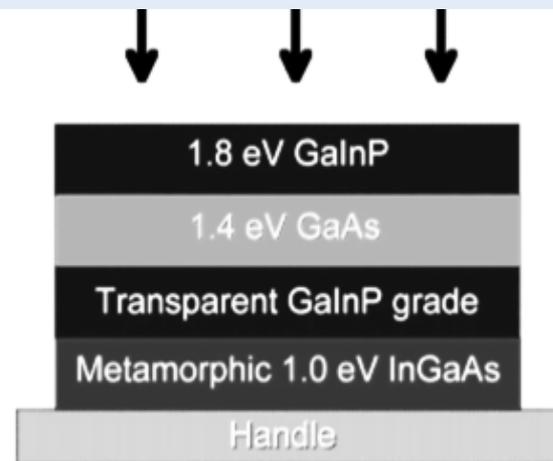
Инвертированные метаморфные гетероструктуры

рассогласованный слой

согласованные слои



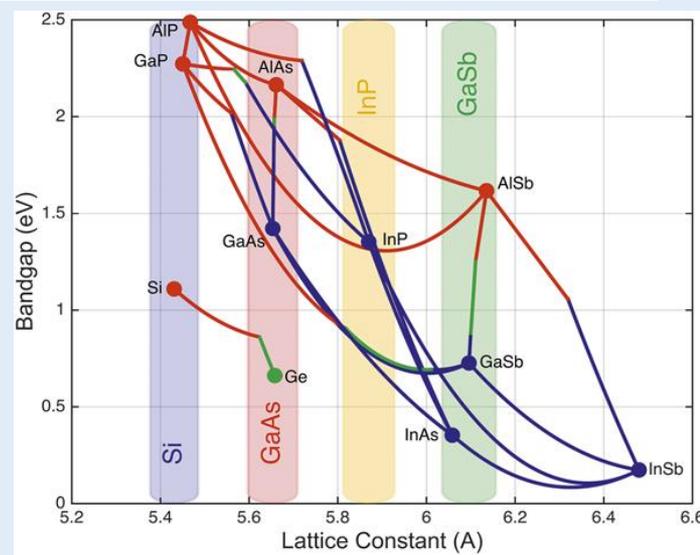
Inverted growth



Handle mounted and substrate removed

Инвертированные метаморфные СЭ, с отделенной ростовой подложкой:

- Решена проблема узкозонного каскада (<1.2 eV) → согласование по току
- 44.4% для 3-х каскадного InGaP/GaAs/InGaAs при 302-х концентрации солнечного излучения AM1.5 (Sharp, Япония, МОГФЭ)
- 45.6% для 4-х каскадного 690-х концентрации и 35.3% при AM0





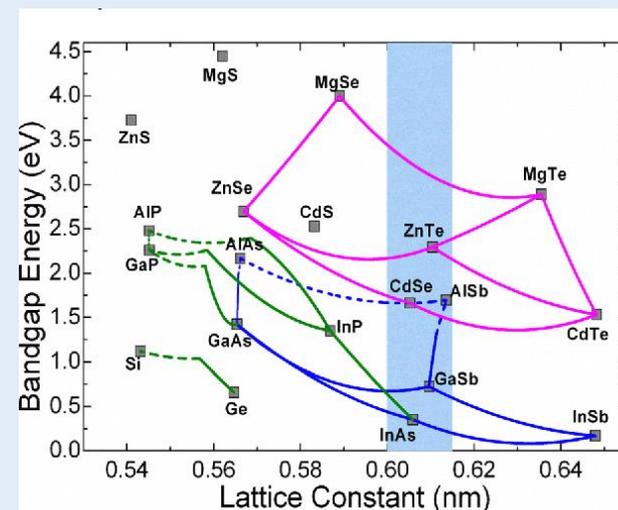
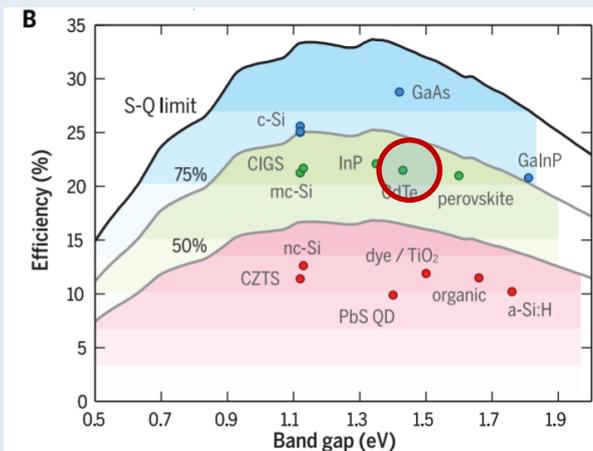
Эпитаксиальные СЭ на основе A2B6

CdTe – прямозонный материал A2B6

$E_g \sim 1.5 \text{ eV}$ – близок к идеальному для однопереходного элемент $\eta \sim 22.6\%$ (*FirstSolar*)

CdZnTe (1.75 eV)/Si (1.1 eV) – двухкаскадный СЭ $\eta \sim 16.8$

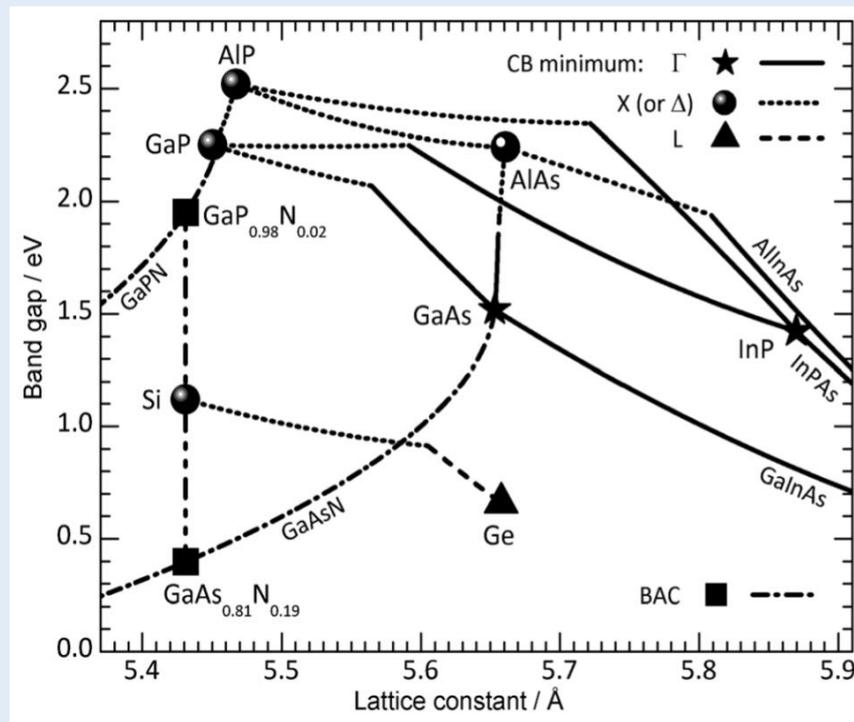
- Недостаток СЭ на основе CdTe - низкое кристаллическое совершенство, плотность дислокаций не ниже 10^6 см^{-2} .
- Рост МПЭ на подложках InSb, имеющих малую разориентацию с CdTe.
- Авторами (10.1016/j.jcrysgro.2015.02.055) продемонстрирована возможность создания **виртуальных подложек CdTe/InSb(001)** с высоким значением времени жизни неосновных носителей CdTe.
- Установка МПЭ с **двумя независимыми камерами** для роста A3B5 буфера и активного слоя A2B6.





Азотсодержащие твердые растворы АЗБ5

- **Уменьшение** E_g при добавлении азота сопровождается **уменьшением** постоянной решетки \rightarrow можно сохранить **изопериодичность!**
- Синтез подобных растворов возможен лишь в эпитаксиальных структурах
- Плазменная активация молекул N_2 – Plasma Assisted-MBE – возможна бомбардировка слоя ионами!
- Для встраивания N – необходимо снижение ростовой температуры, что сказывается на качестве структур
- Доля встраиваемого азота ограничена 5-10%



сдвиг E_g GaAs 100 -150 meV/%

- Недостаток - сложность стабилизации твердых растворов, связанная с проблемой конкурентного встраивания.
- Характерные дефекты: N и Ga в междоузлиях, При понижении $T_{\text{подложки}}$ образуются вакансий-Ga и As_{Ga} - антисайт дефектов \rightarrow **ОТЖИГ**



Азотсодержащие твердые растворы АЗБ5 разбавленные сурьмой (Sb) и висмутом (Bi)

- Bi/Sb – “сюрфоктанты” улучшают встраивание азота, для их встраивания необходимо снижение $T_{\text{подложки}}$ и потока “основной” V-группы
- Bi – красный сдвиг $E_g(\text{GaAs})$ на 88 meV/%
- Sb - красный сдвиг $E_g(\text{GaAs})$ на 21 meV/%
- Bi самый тяжёлый элемент V-группы (N,P,As,Sb) (208.98 amu) → сильное спин-орбитальное (SO) взаимодействие, при $\Delta_{\text{SO}} > E_g$ подавляется резонансная Оже-рекомбинация
- Bi в GaAs сдвигает положение валентной зоны; N – зоны проводимости

ИК-применение

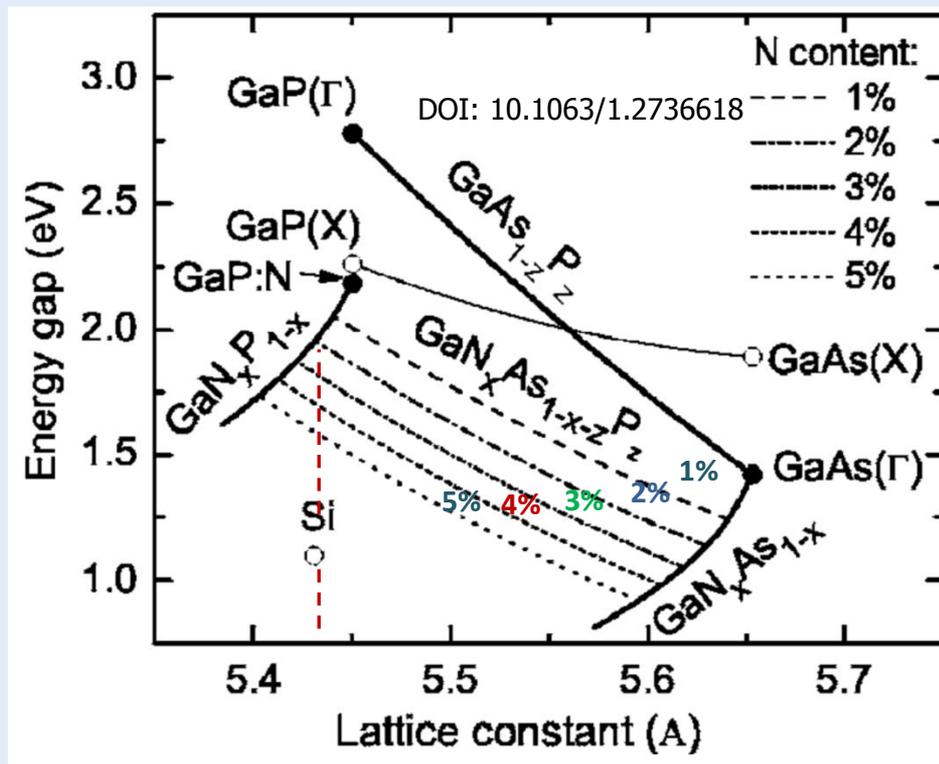
Добавление сурьмы в нижний каскад (GaInNAsSb) хотя и уменьшает его $V_{\text{хх}}$ и фактор, однако позволяет согласовать его по току с верхним субэлементам каскадного СЭ, что и увеличивает КПД:

- КПД 3-ех переходных решеточно-согласованных СЭ GaInP/GaAs/GaInNAs(Sb) на GaAs(001) $\eta \sim 43,5\%$ 400-600х (Solar Junction, США) – МПЭ
- КПД 4-ех переходных СЭ AlInGaP(1.97 eV)/InAlGaAs(1.46 eV)/GaInNAsSb(1.09 eV) на Ge(001) при AM0 $\eta \sim 33\%$ (Solar Junction, США) - МПЭ



Каскадные СЭ на основе АЗВ5 на кремнии

- Рассогласование решеток GaP и Si: $\Delta a/a \sim 0.4\%$
- Переход к прямозонной структуре в GaPN
- $\text{GaP}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ – прямозонный, согласован с Si
- Четверные растворы GaPNAs: решёточно-согласованные гетероструктуры на Si с E_g в диапазоне 1.5..2.0 эВ возможно создание каскадных СЭ



А.Ю. Егоров

Азотсодержащие полупроводниковые твердые растворы АІІІВV-N – новый материал оптоэлектроники



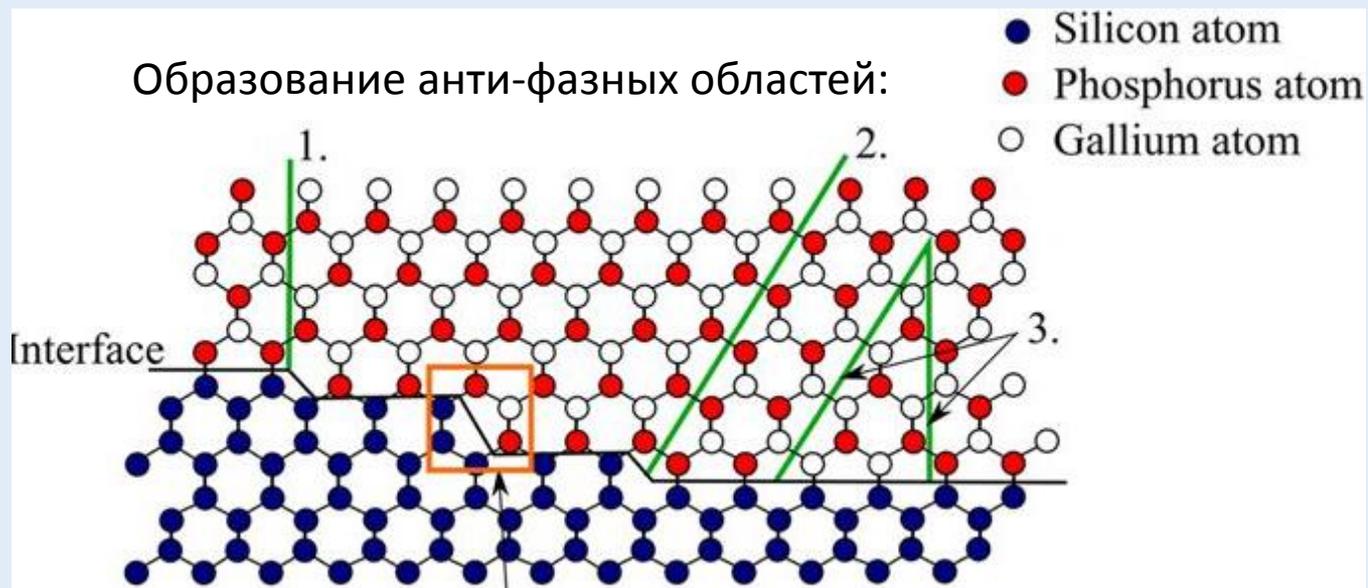
Каскадные СЭ на основе АЗВ5 на кремнии

- Подложка кремния обладает более высокой симметрией чем бинарное соединение GaP - $1 \text{ ML Si}(001) = \frac{1}{2} \text{ ML GaP}(001)$
- Границы антифазных областей (центры безызлучательной рекомбинации) – могут быть пронизывающими дефектами $\{110\}$ (1) или смыкаться $\{111\} + \{110\}$ (3)
- Необходимы вицинальные подложки + отжиг с образованием би-ступеней Si(111)
- Островковый рост на начальном этапе роста может приводить к микродвойникованию при зарождении на боковых фасетках островков GaP

**Как быстрее
“закрывать”**

поверхность Si:

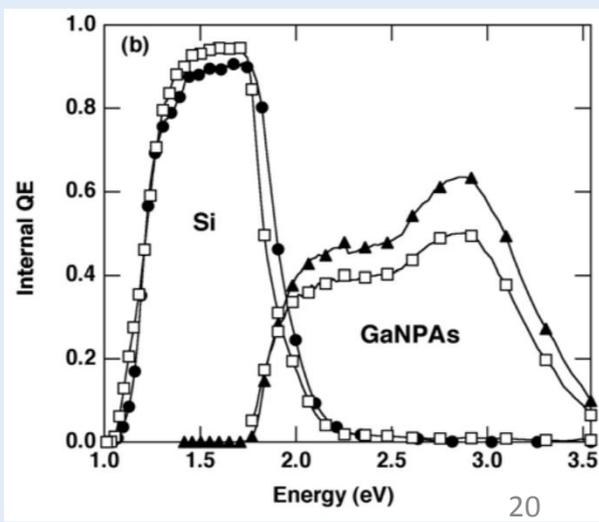
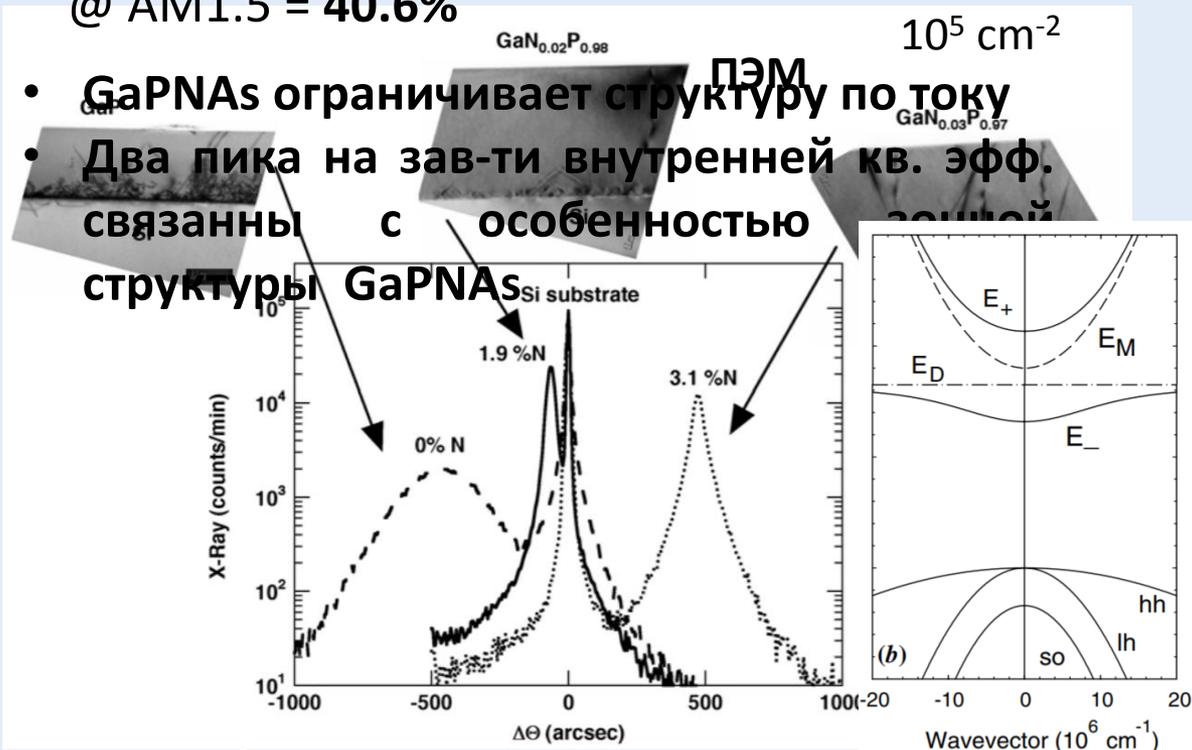
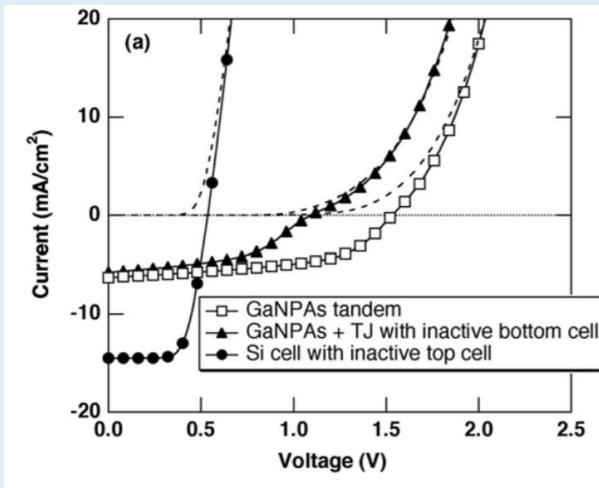
- Низкотемпературные буферные слои
- Эпитаксия с повышенной миграцией (III- V- группы по очереди)





Каскадные СЭ на основе АЗВ5 на кремнии

- Каскадный солнечный элемент на основе GaPNAs / Si (001)
- GaPNAs (1.7 eV)/Si(1.1 eV) теор. η @ AM1.5 = **37.4%**
- GaPNAs (1.8 eV)/GaPNAs (1.4 eV)/Si(1.1 eV) теор. η @ AM1.5 = **40.6%**



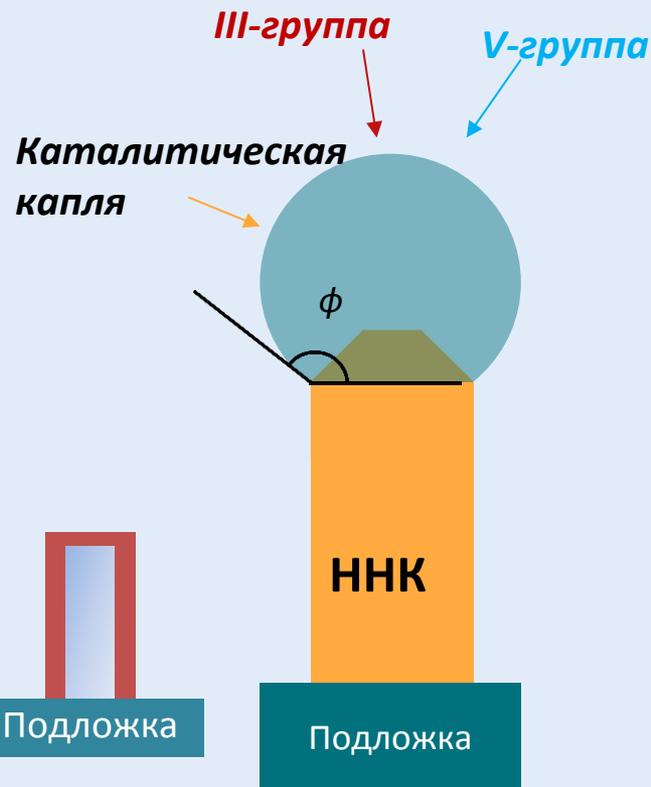


Эпитаксиальные нано-гетероструктуры А3В5 как материал СЭ

Гетероструктурированные нитевидные нанокристаллы (ННК)

- Эффективная релаксация упругих напряжений
- Реализация аксиальных и радиальных гетероструктур
- Стабилизация метастабильных фаз (*вюрцитные фазы GaAs и GaP, сфалеритная фаза GaN*)
- Расширение диапазона смешиваемости твердых растворов
- Волноводные (концентрационные) свойства ННК
- Антиотражающие свойства массивов ННК
- Рост на “любых” подложках - Si

Механизм роста Пар-Жидкость-Кристалл



Article | Published: 24 March 2013

Single-nanowire solar cells beyond the Shockley–Queisser limit

Peter Krogstrup, Henrik Ingerslev Jørgensen, Martin Heiss, Olivier Demichel, Jeppe V. Holm, Martin Aagesen, Jesper Nygard & Anna Fontcuberta i Morral

Nature Photonics 7, 306–310 (2013) | Download Citation



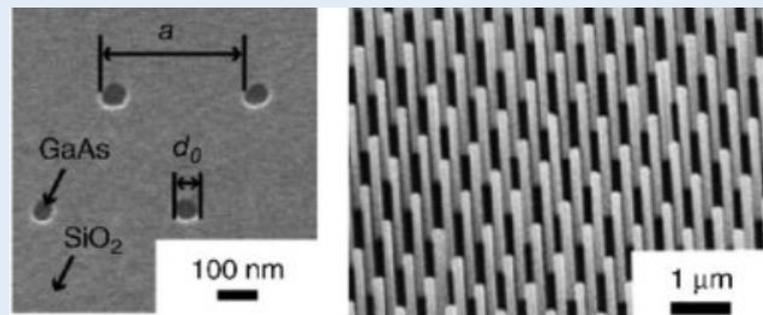
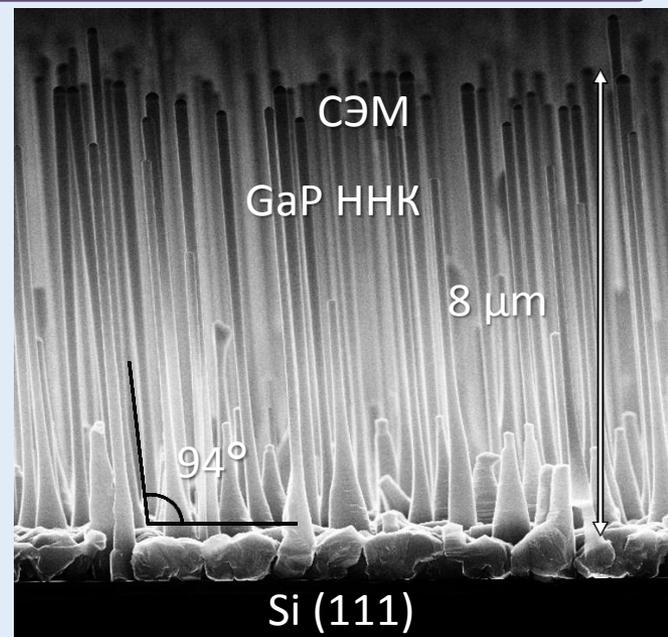


Эпитаксиальные нано-гетероструктуры А3В5 как материал СЭ

- GaAs, InP ННК max $\eta \sim 15-17\%$
- Концентрация 12x ННК $d \sim 380$ nm (nphoton.2013.32)
- Методы селективного эпитаксиального роста получения упорядоченных массивов
- Гибкие СЭ на основе ННК отделенных в полимерную матрицу \rightarrow гибридные СЭ

“-” ННК как материала СЭ

- Развитая поверхность \rightarrow поверхностная рекомбинация
- Au-каталитические ННК \rightarrow Au-глубокий дефектный уровень
- Дефекты упаковки - рост вдоль [111]
- Дисперсия размеров самоорганизованных массивов ННК





Заключение:

- На настоящий момент эффективные солнечные элементы создаются как с использованием методов, как **МОГФЭ (Sharp, Fraunhofer ISE)**, так и **МПЭ (Solar Junction)**. *InGaP – МОГФЭ*
- Молекулярно-пучковая эпитаксия является хорошим и универсальным инструментом для синтеза **многокомпонентных растворов с сложным составом, оптимизации метаморфных слоев (*in-situ* контроль), совмещения A2B6/A3B5/Si-Ge технологий**
- Перспективно применение **МПЭ** для высокоэффективных СЭ на основе интеграции (сращивания) **азотсодержащих нижних каскадов**, полученных МПЭ с «классическими» верхними каскадами, полученными **МОГФЭ**
- Перспективной системой для синтеза решеточно-согласованных СЭ на кремнии методом МПЭ является система **GaPNAs**
- Метод МПЭ позволяет синтезировать перспективные для СЭ **нано-гетероструктуры – гетероструктурированные ННК**



Спасибо за внимание!

