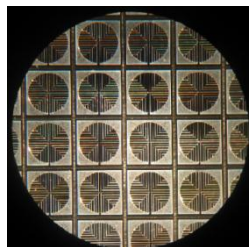


«МОС-гидридная технология фотоэлектрических преобразователей»

Н.А. Калюжный

группа МОСГФЭ, лаборатория Фотоэлектрических преобразователей
(В.М.Андреева), ФТИ им. А.Ф. Иоффе



Содержание доклада

1. Метод МОС-гидридной эпитаксиальной технологии (МОГФЭ, MOVPE, OMVPE, MOCVD).
2. Применения МОГФЭ для создания гетероструктур фотоэлектрических преобразователей различного типа. Основные результаты разработок в ФТИ им. А.Ф.Иоффе
3. Технологические и структурные особенности различных фотоэлектрических преобразователей (ФП):
 - многопереходные ФП солнечного излучения
 - ФП лазерного излучения
 - наногетероструктурные ФП



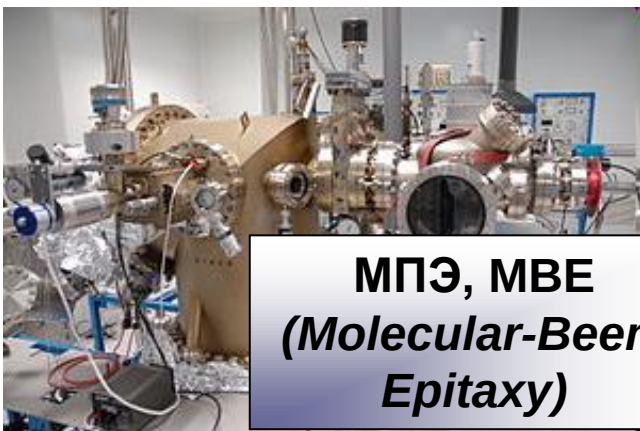
Классификация МОГФЭ среди эпитаксиальных технологий

Эпитаксия по источнику реагентов:

ЖФЭ, LPE
(Liquid-Phase Epitaxy)



ГФЭ, VPE
(Vapor-Phase Epitaxy)



МПЭ, МВЕ
(Molecular-Beam Epitaxy)

ГФЭ по типу реагентов:

В основе газофазных методов лежат процессы переноса осаждаемых материалов в виде летучих соединений к поверхности подложки, на которой происходит разложение этих соединений с выделением необходимого продукта.



МОГФЭ, МОСVD, MOVPE,
(Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy)

ХГЭ, HVPE
(Hydride Vapor Phase Epitaxy)



СВЕ
(Chemical-Beam Epitaxy)



Источники МОГФЭ:

синтезирован широкий диапазон устойчивых химических соединений практически всех элементов с различными органическими радикалами и различными физическими свойствами



Испаритель с МО

($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, Cr_2Mg и пр.)

Резервуар, с внутренней электрополированной поверхностью.

Устанавливается в термостат с незамерзающей жидкостью.

Термостат обеспечивает точность поддержания температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$ в требуемом температурном диапазоне ($-30 \div +50^\circ\text{C}$)

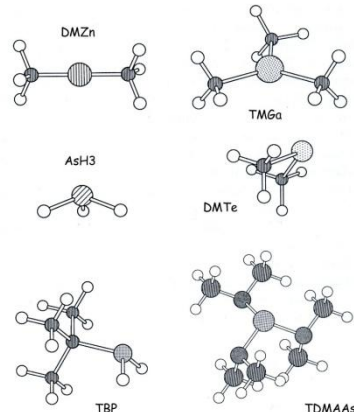
Баллоны с гидридными газами.

(AsH_3 , PH_3 , SiH_4 , NH_4 и пр.)

Специальные баллоны из нержавеющей стали разработаны для работы с особо чистыми веществами с внутренней гладкой поверхностью

Размещаются в газобаллонных шкафах.

Примеры МО



Класс материалов	Материал	МО-соединения	Гидриды	Температурный интервал ($^\circ\text{C}$)
A^3B^5	GaAs	Me_3Ga , Et_3Ga	AsH_3	600-750
	AlGaAs	Me_3Ga , Me_3Al $\text{AlH}_3:\text{NMe}_3$, Bu^iAl $\text{AlH}_3:\text{NMe}_2\text{Et}$	AsH_3	600-800
	InP	Me_3In	PH_3 , Bu^iPH_2	650
	InGaAs	Me_3In , Me_3Ga	AsH_3 , Bu^iAsH_2	650
	InGaAlP	Me_3In , Me_3Ga , Me_3Al	PH_3	750
	GaSb	Me_3Ga	Me_3Sb	520
A^2B^6	ZnSe	Me_2Zn	H_2Se	250-350
	ZnSSe	Me_2Zn	H_2S , H_2Se	250-350
	CdSe	Me_2Cd	H_2Se	250-350
	CdTe	Me_2Cd	$\text{Pr}_2^{\text{I}}\text{Te}$	350-400
	CdHgTe	Me_2Cd , Hg	$\text{Pr}_2^{\text{I}}\text{Te}$	350-400



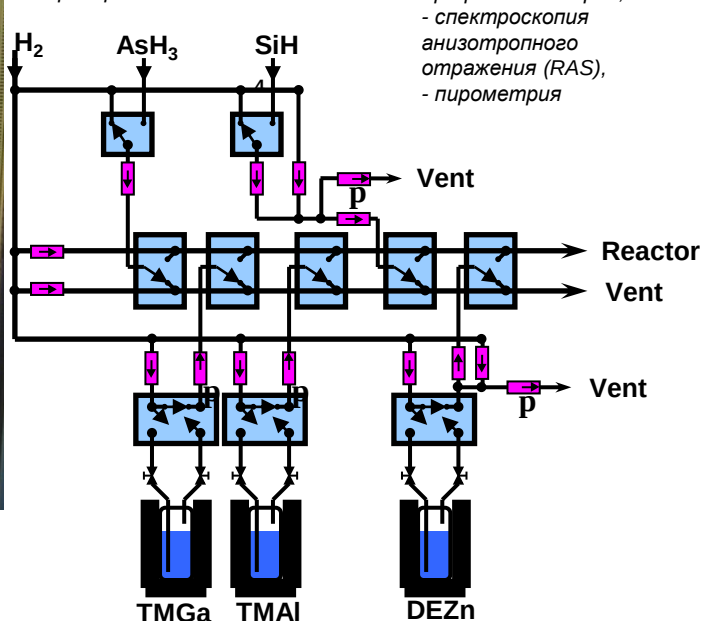
Аппаратная реализация метода МОГФЭ

Источники (МО и гидриды) присоединяются к газораспределительной системе, состоящей из бесшовных электрополированных труб и сложной запорно-регулирующей арматуры (регуляторы потока, регуляторы давления), посредством которой создается газовая смесь заданного состава, которая подается в реакционную камеру.

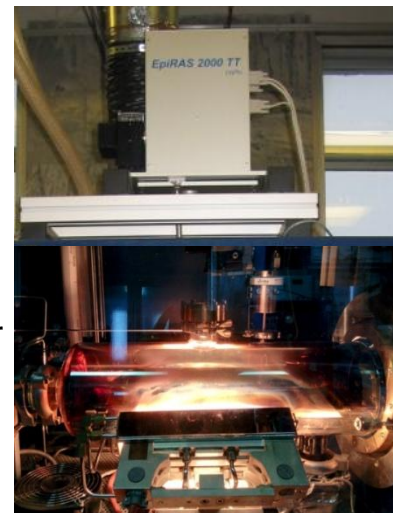


Газораспределительная система AIX2600 G3 и AIX200/4

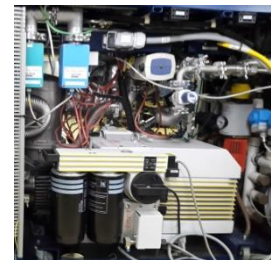
Газораспределительная схема



Система in-situ измерений EpiRAS 200TT:
- рефлектометрия,
- спектроскопия
анизотропного
отражения (RAS),
- пирометрия



Кварцевый реактор AIX200/4 с IR нагревателем

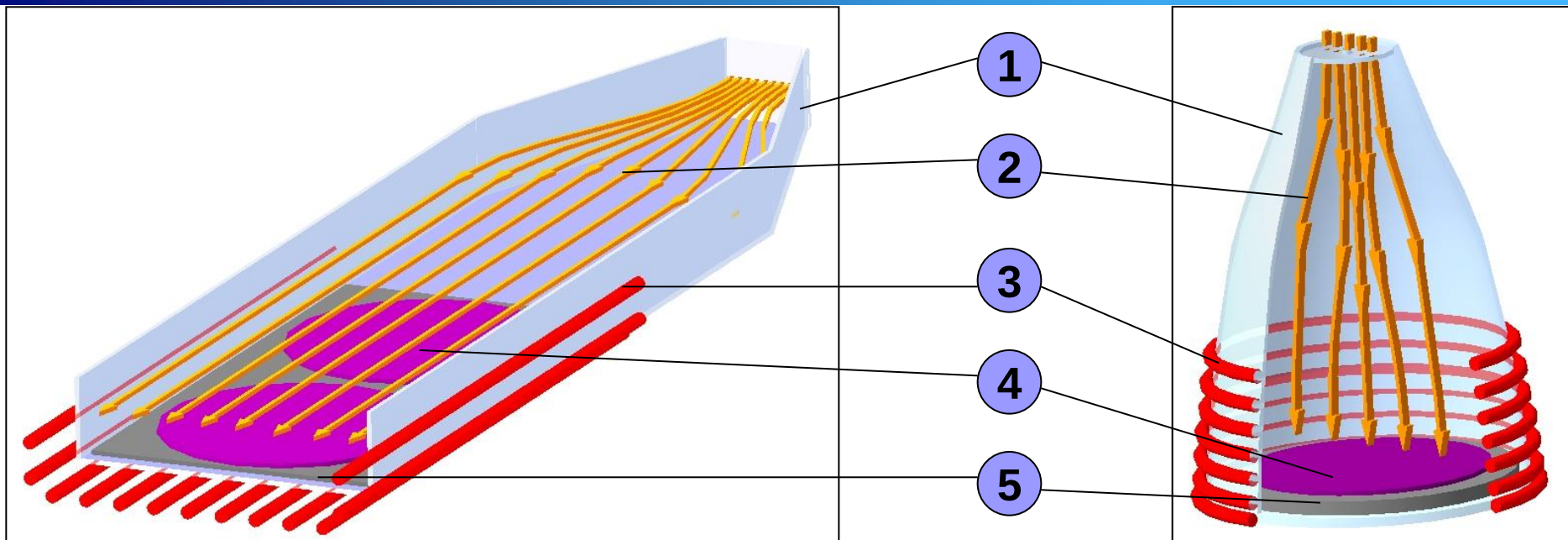


Система пониженного давления для установки AIX200/4

Общие элементы аппаратуры МОГФЭ:

- Реакционная камера и система нагрева,
- Газораспределительная система,
- Система газосброса и система создания пониженного давления,
- Система in-situ измерений.

Аппаратная реализация метода МОГФЭ: схемы реакционной камеры



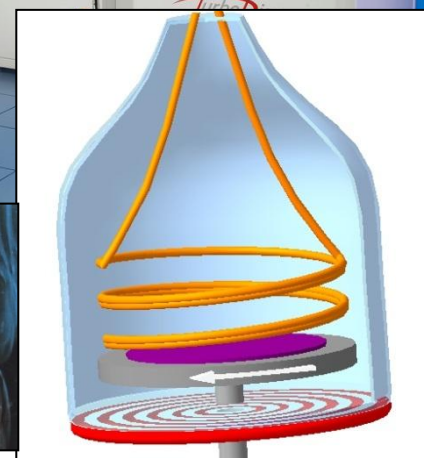
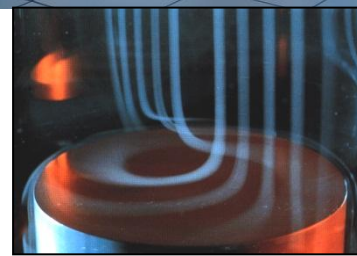
1. реакционная камера (кварц, нержавеющей сталь);
 2. газовая смесь, на входе в реактор содержащая источники (реагенты, precursors) материалов, проходящая в реакционную зону, в которой происходит эпитаксиальный рост, и на выходе содержащая продукты реакций;
 3. нагреватель (резистивный, индукционный и др.);
 4. Подложки(а);
 5. подложкодержатель (конфигурация и управление зависят от типа реактора).
- возможна in-situ аппаратура, зависящая от вида реактора



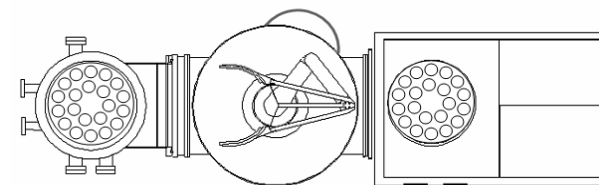
Производители аппаратуры для МОГФЭ: AIXTRON и VEECO



AIX 2600 G3
AIX 2800 G4



E- 450
E- 475



Особенности МОГФЭ технологии

синтезирован широкий диапазон устойчивых химических соединений практически всех элементов с различными органическими радикалами, обладающих различными физическими свойствами (давление паров, термическое разложение и т.д.). Поэтому метод МОГФЭ позволяет успешно выращивать практически любые полупроводниковые соединения A^3B^5 ;

простота контроля и расхода реагентов, позволяющая выращивать эпитаксиальные слои и структуры в широком диапазоне скоростей и составов (в том числе квантоворазмерные структуры); формирование как стабильных так и метастабильных твердых растворов;

возможность использования высоких температур роста; достаточно хорошая равномерность роста ($\pm 1\%$ по площади для промышленных установок);

измерения ряда параметров во время роста структуры, за счет оптических систем in-situ мониторинга (измерения отражения, анизотропного отражения (RAS), пирометрия);

большие площади для эпитаксиального роста;

невозможность осуществления субмонослойного роста (как в МПЭ) и сложность получения резких профилей легирования в некоторых случаях;

опасные источники (требующие сложных систем безопасности и утилизации продуктов химических реакций);

сложное (и дорогостоящее) аппаратное оформление как эпитаксиальных установок так и систем безопасности и утилизации продуктов химических реакций



Области применения МОС-гидридной эпитаксии (МОГФЭ, MOVPE, MOCVD)

Эпитаксиальные структуры, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии, используются, например, в следующих областях:

<u>Основной материал</u>	<u>Устройство</u>	<u>Область применения</u>
AlGaInP	светодиоды, лазеры	автостроение, светофоры, DVD, дисплеи
InGaN	синие светодиоды	дисплеи, CD, автостроение
AlGaAs	лазеры	CD, телекоммуникации
GaInP	транзисторы, интегральные микросхемы	сотовые телефоны, радары
GaAs, GaInP	(каскадные) солнечные элементы	спутники, бытовая техника, электростанции
	Фотопреобразователи, в.т.ч. лазерные	системы передачи информации и энергии



Содержание доклада

1. Метод МОС-гидридной эпитаксиальной технологии (МОГФЭ, MOVPE, OMVPE, MOCVD).
2. **Применения МОГФЭ для создания гетероструктур фотоэлектрических преобразователей различного типа. Основные результаты разработок в ФТИ им. А.Ф.Иоффе**
3. Технологические и структурные особенности различных фотоэлектрических преобразователей (ФП):
 - многопереходные ФП солнечного излучения
 - ФП лазерного излучения
 - наногетероструктурные ФП



Актуальность использования каскадных СЭ

Наземные условия



Рекордная эффективность

Перспективы значительного снижения стоимости в концентраторных установках

Космическое применение

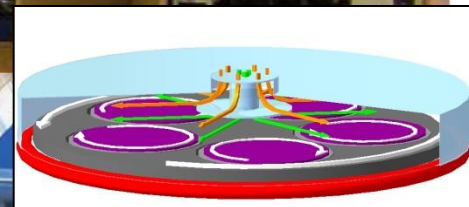
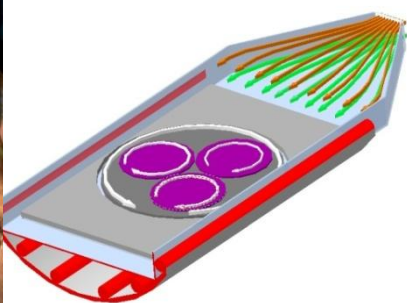
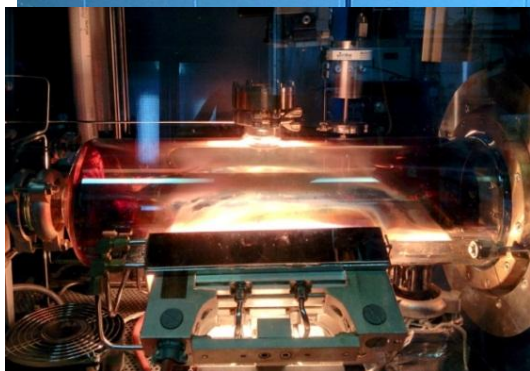


Высокий КПД, температурная стабильность и радиационная стойкость.

Двукратное снижение затрат, благодаря увеличению удельного энергопотребления и срока эксплуатации (до 15 лет на геосинхронной орбите) уменьшению веса и размеров солнечных батарей.



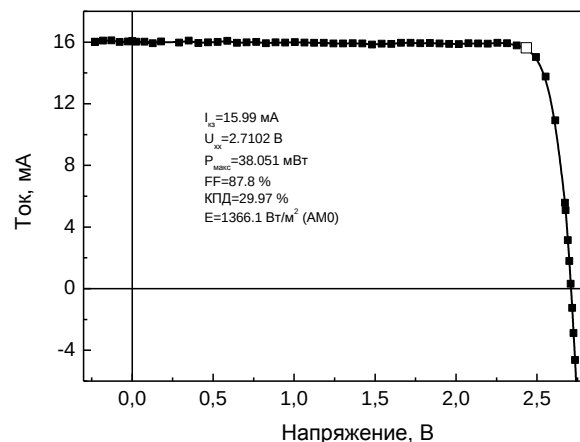
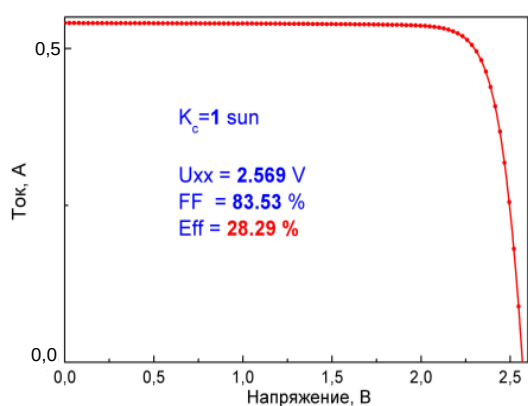
Разработка технологии ФТИ космических каскадных ФЭП велась на установках МОСVD: AIX 200/4 (ФТИ, СПб) и AIX2600G3 (“Сатурн”, Краснодар) (технология разработана в 2007- 2012)



Установки оснащены системой in-situ диагностики, в которой реализованы оптические методы рефлектометрии и спектроскопии анизотропного отражения (RAS)



Промышленное освоение технологии для производства космических каскадных СЭ с КПД >27-28% (AM0, 1x) на ОАО «Сатурн» (Краснодар), 2012 г.



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

САТУРН

350072, Краснодар, ул. Солнечная, д. 6,
Тел.: (861) 252-39-90,
Факс: (861) 252-39-73, 252-39-43

Член-корреспонденту РАН
Директору ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН
А.Г. Забродскому

Уважаемый Андрей Георгиевич!

В марте завершился этап не многим более 10 летнего договора с ФТИ им. А.Ф. Иоффе, лаборатория В.М. Андреева по разработке отечественной технологии изготовления трехкаскадных солнечных элементов космического назначения на основе твердых растворов соединений АЗВ5.

Сегодня, в знаменательный для России день, мы с удовлетворением сообщаем, что с непосредственным участием ФТИ им. А.Ф. Иоффе, лаборатории В.М. Андреева получены солнечные элементы с КПД 27% и создано производство отечественных трехкаскадных солнечных элементов космического назначения с объемом выпуска до 250 м² в год. Основу производства составляют две установки (Aix2600G31C и Aix2800G4R) МOCVD эпитаксии компании Aixtron. В декабре 2011 г. первое изделие, укомплектованное отечественными трехкаскадными солнечными элементами, площадью 38 кв.м. отгружено в ЦСКБ Прогресс, г. Самара.

Выражаем надежду на дальнейшее продолжение работ и успешное сотрудничество по улучшению эффективности и эксплуатационных параметров космических солнечных элементов.

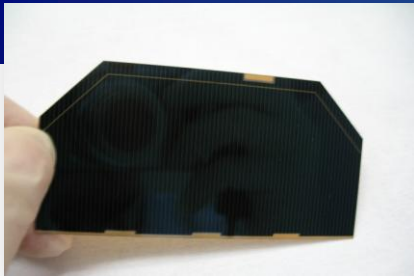
С уважением и наилучшими пожеланиями,

А.Н. Скурский
Генеральный директор

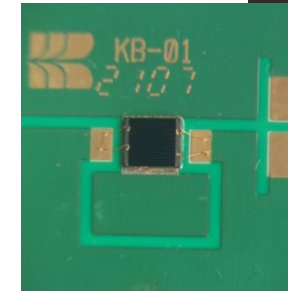
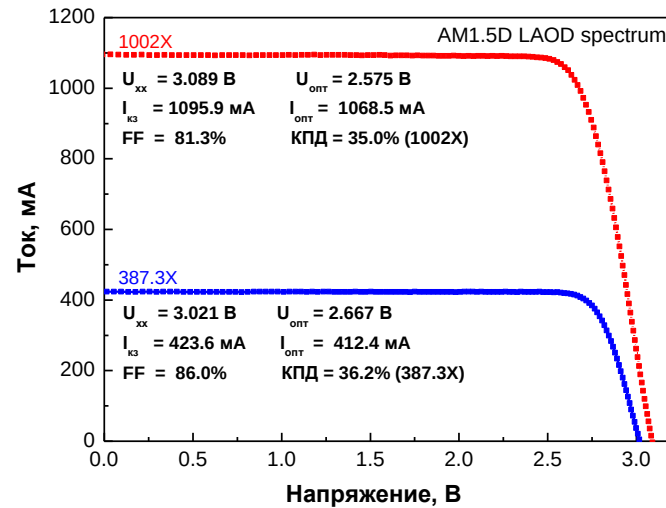
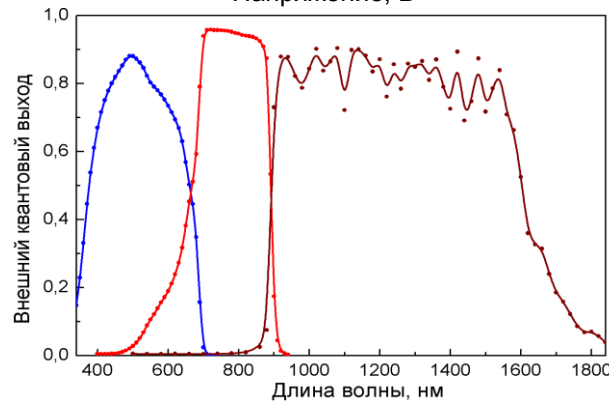
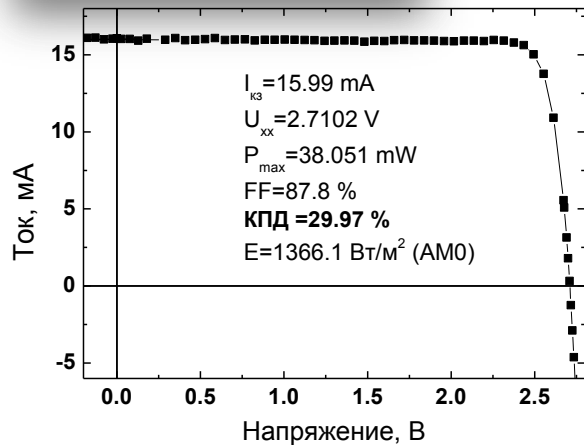
Космическая солнечная батарея полностью изготовленная из отечественных каскадных фотопреобразователей в ОАО «Сатурн» по технологии ФТИ им.А.Ф.Иоффе (S=38 м²)

Объем производства 250 кв.м в год.

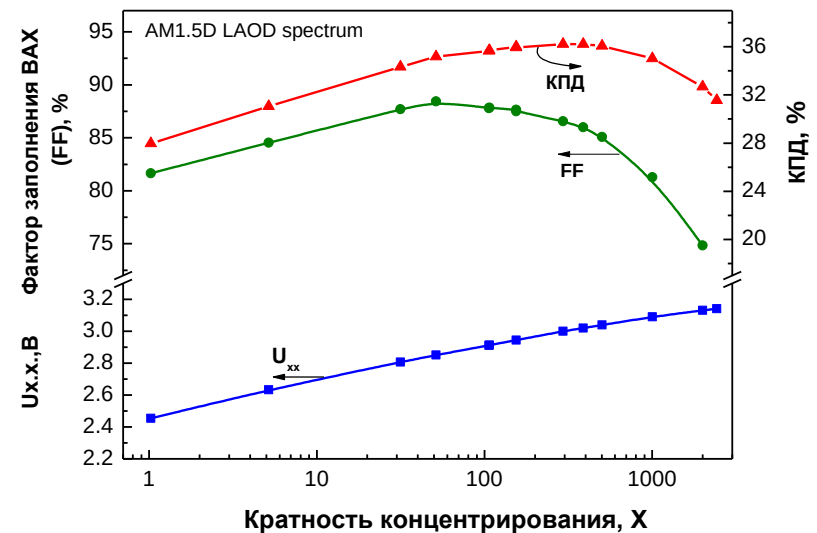
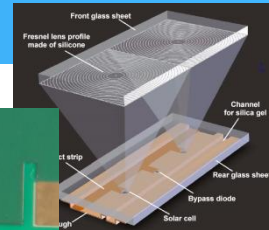
Разработка концентраторных ФП на основе GaInP/GaInAs/Ge гетероструктуры



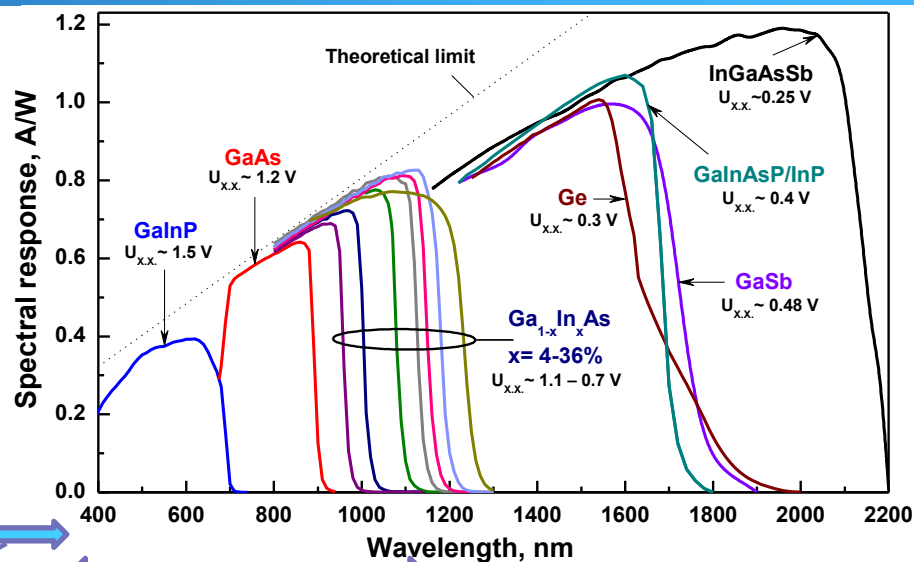
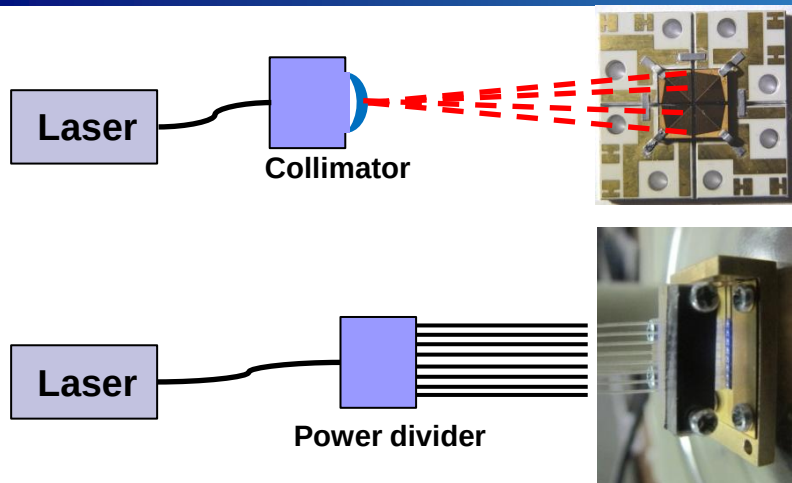
30% (AM0)



36-39% (AM1.5D)
200-400X



Актуальность различных ФП лазерного излучения для передачи информации и энергии

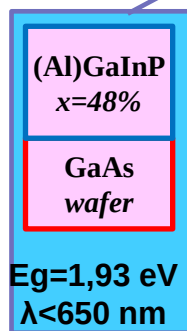


Основные результаты по Энергоэффективности ФП ЛИ

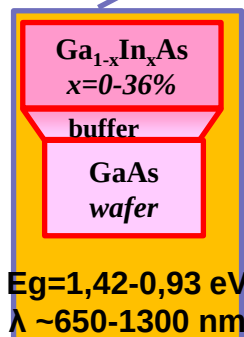
GaAs LPC: 60% (850 nm)

Ga_{1-x}In_xAs LPC ($x=0.18$):
~52% (1064 nm)
~55% (1020 nm)

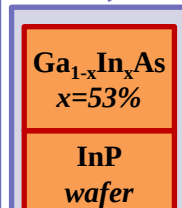
GaSb LPC: ~45% (1550 nm)



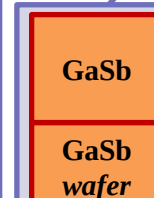
$E_g = 1.93$ eV
 $\lambda < 650$ nm



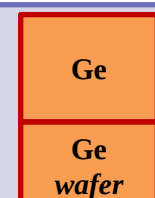
$E_g = 1.42-0.93$ eV
 $\lambda \sim 650-1300$ nm



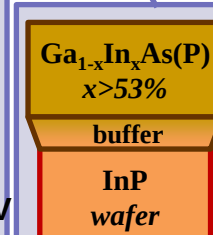
$E_g = 0.73$ eV
 $\lambda < 1700$ nm



$E_g = 0.73$ eV
 $\lambda < 1700$ nm



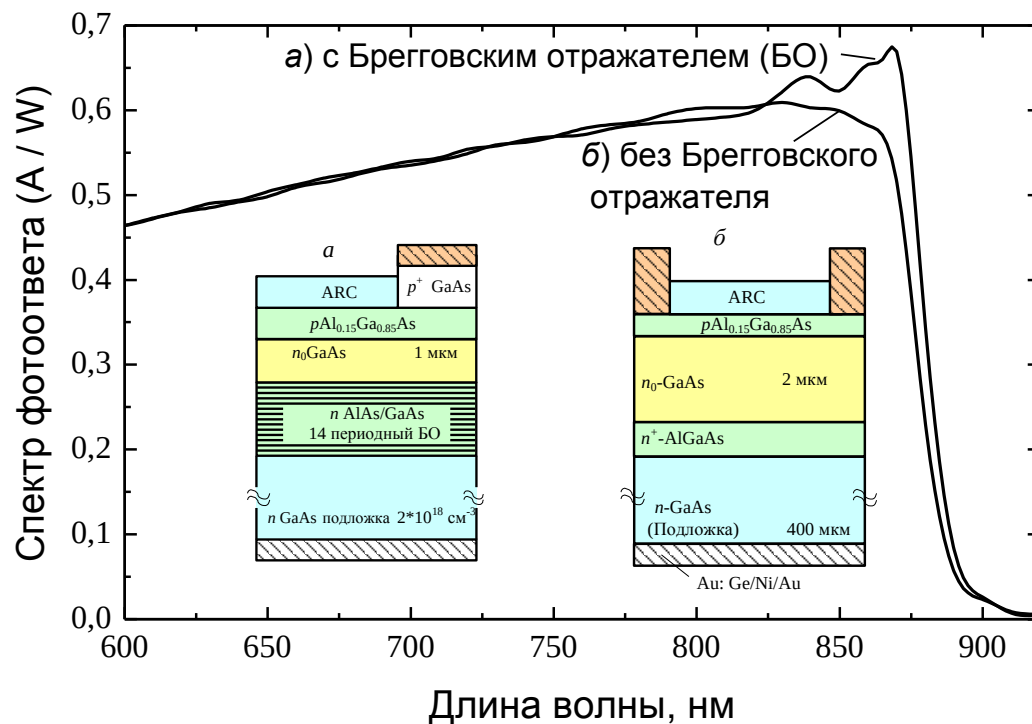
$E_g = 0.66$ eV
 $\lambda < 1650$ nm



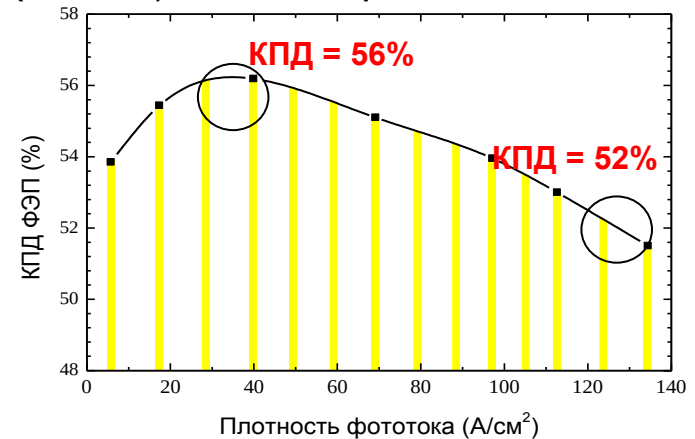
$E_g < 0.7$ eV
 $\lambda > 1700$ nm

AlGaAs/GaAs ФП ЛИ с КПД до 60% (при длинах волн 809, 840 нм)

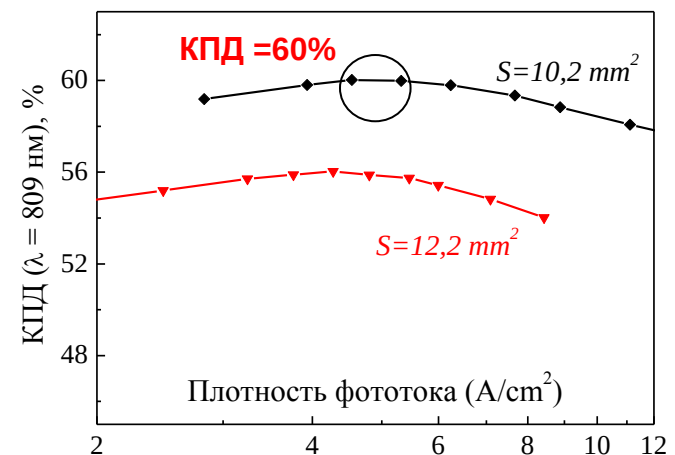
Фотоответ в AlGaAs/GaAs лазерных фотопреобразователях с БО и без БО



Зависимость КПД преобразования лазерного излучения ($\lambda = 840 \text{ нм}$) от плотности фототока в AlGaAs/GaAs ФЭП

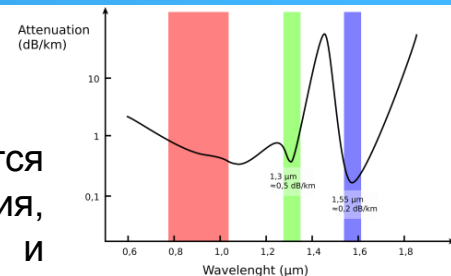


Зависимость КПД преобразования лазерного излучения ($\lambda = 809 \text{ нм}$) от плотности фототока в AlGaAs/GaAs ФЭП



ФП ЛИ на основе метаморфных (ММ) гетероструктур охватывают широкий спектральный диапазон, включая атмосферное окно прозрачности ($\lambda = 1-1,1 \text{ мкм}$)

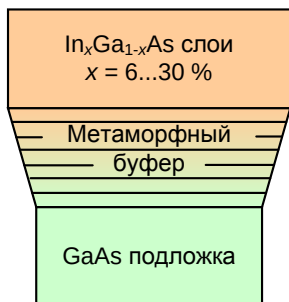
Гетероструктуры AlGaAs / GaAs с эффективностью до 60% при $\lambda = 809 \text{ нм}$ могут использоваться только в локальных сетях, вследствие сильного затухания в волокне.



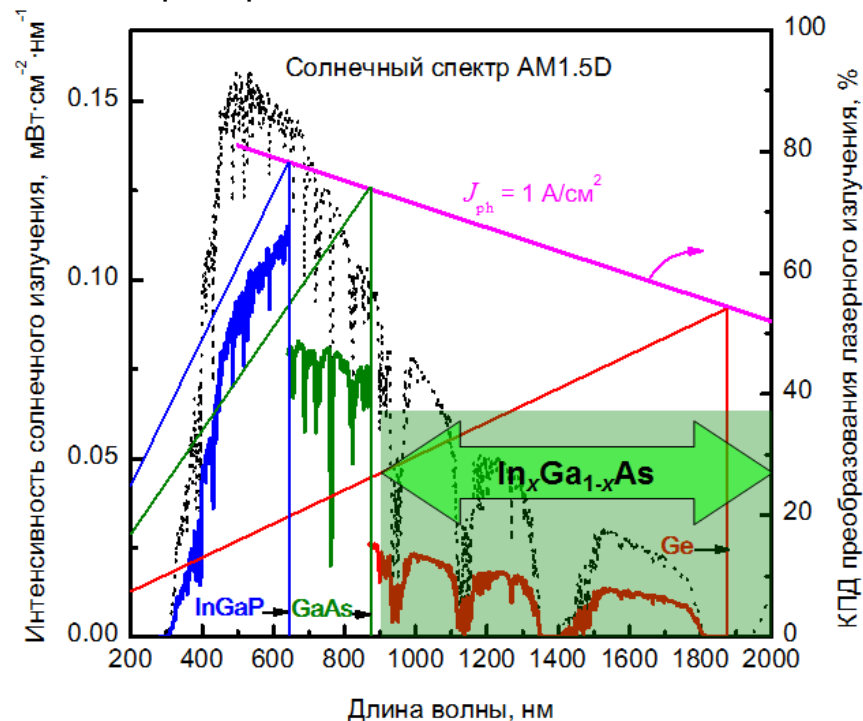
Для систем беспроводной передачи энергии требуется эффективный и надежный источник излучения, обеспечивающий большую плотность мощности и малую расходимость луча, а также ФП с максимальным КПД для обратного преобразования в электричество передаваемой энергии.



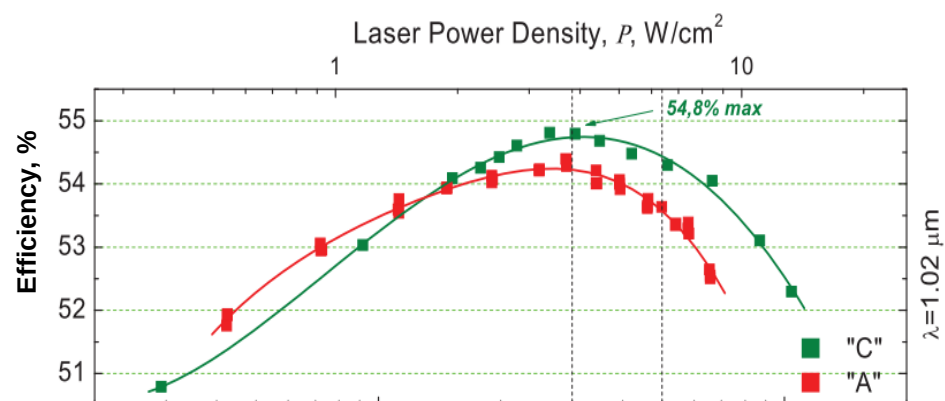
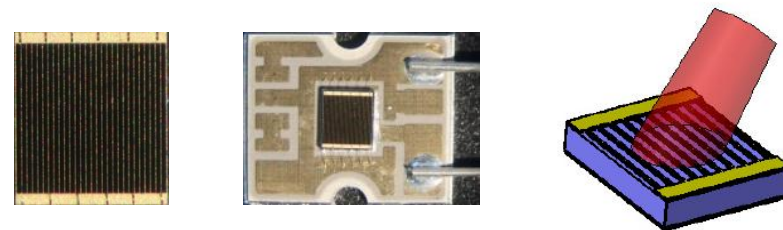
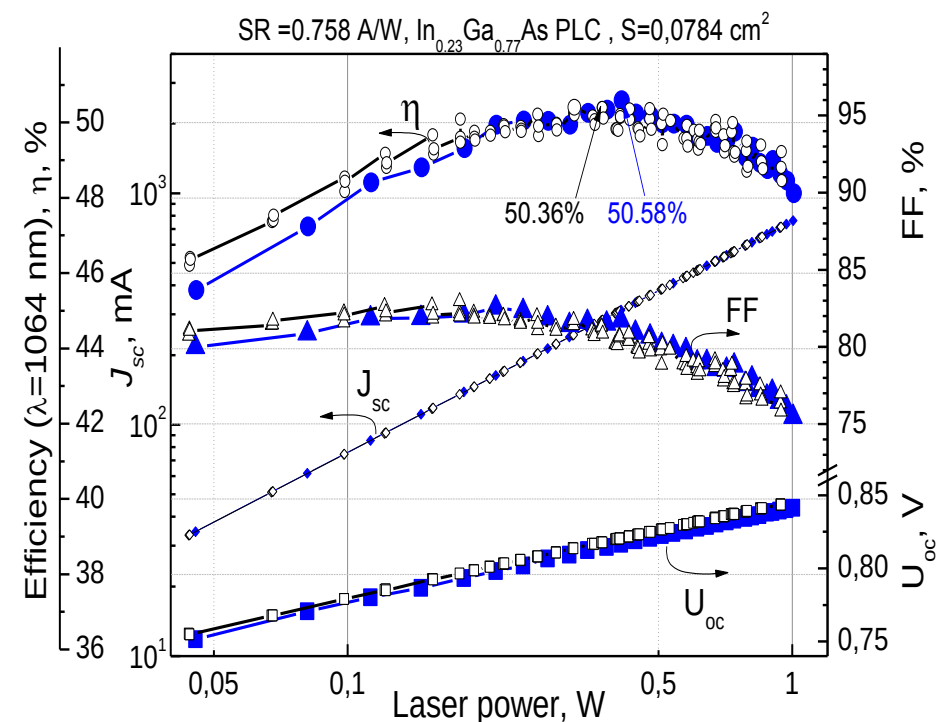
Для лазеров с $\lambda = 1064 \text{ нм}$ (YAG: Nd) на километре лазерный луч дает пятно диаметром всего 3 см (в 20 раз меньше расходимости лазерного луча с $\lambda = 810 \text{ нм}$).



GaInAs/GaAs ФП селективно настраиваются на заданную λ и могут быть использованы для беспроводных систем передачи энергии.



ФП с кпд более 50% * при импульсном режиме подачи ЛИ 1064 нм * и порядка 55% ** - 1020 нм



* N.A. Kalyuzhnyy, V.M. Emelyanov, V.V. Evstropov, S.A. Mintairov, M.A. Mintairov, M.V. Nahimovich, R.A. Salii, M.Z. Shvarts, "Optimization of photoelectric parameters of InGaAs metamorphic laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) power converters with over 50% efficiency" // 2020, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, v.217 ArtNo: #110710, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110710>,

** Nikolay A. Kalyuzhnyy, Viktor M. Emelyanov, Sergey A. Mintairov, Mariia V. Nahimovich, Roman A. Salii, Maxim Z. Shvarts, "InGaAs metamorphic laser power converters with distributed Bragg reflector for wavelength range $\lambda = 1 - 1.1 \mu\text{m}$ " // AIP Conference Proceedings 2298, 030001 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0032903>



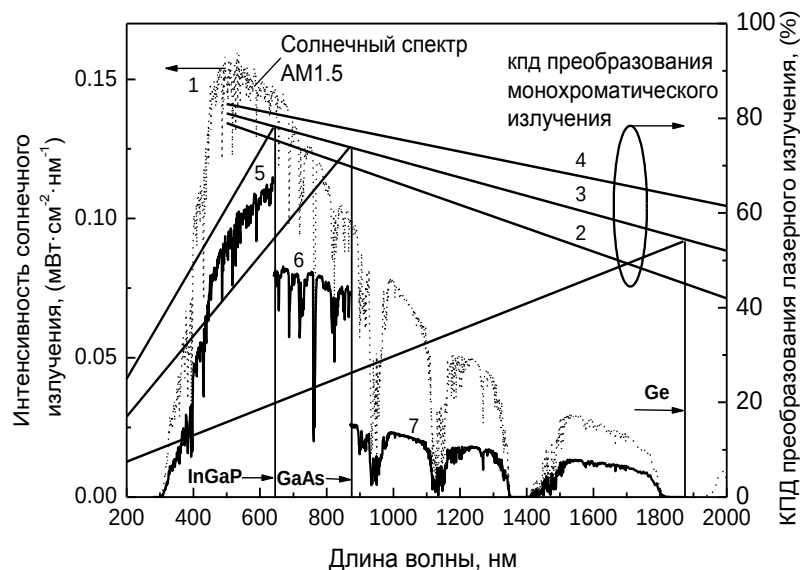
Содержание доклада

1. Метод МОС-гидридной эпитаксиальной технологии (МОГФЭ, MOVPE, OMVPE, MOCVD).
2. Применения МОГФЭ для создания гетероструктур фотоэлектрических преобразователей различного типа в ФТИ им. А.Ф.Иоффе
3. Технологические и структурные особенности различных фотоэлектрических преобразователей (ФП):
 - многопереходные ФП
 - ФП лазерного излучения
 - наногетероструктурные ФП



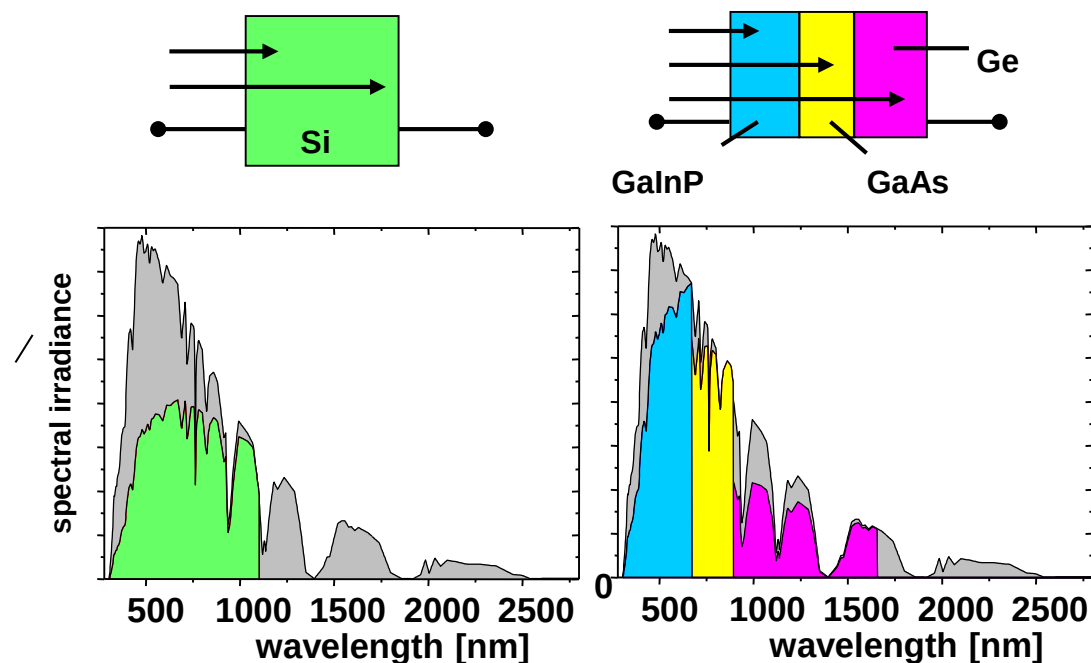
Энергоэффективность фотоэлектрических преобразователей монохроматического(лазерного) и солнечного излучения

Монохроматическое излучение



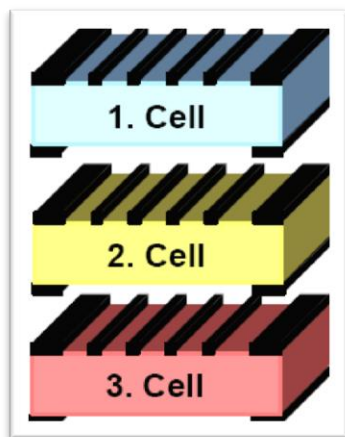
Максимальные теоретические значения монохроматического КПД фотоэлектрических преобразователей для величин фототока $I_{ph} = 0,1; 1,0$ и $10 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (линии 2, 3, 4 соответственно) в зависимости от длины волны излучения.

Излучение с широким спектром

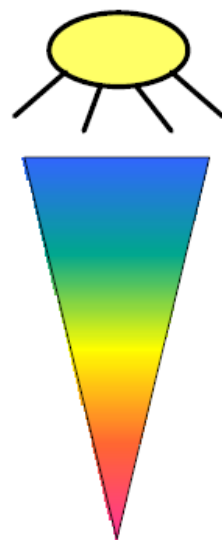


Каскадные ФЭП позволяют уменьшить два вида фундаментальных потерь: потери на неполное поглощение и потери на термализацию носителей

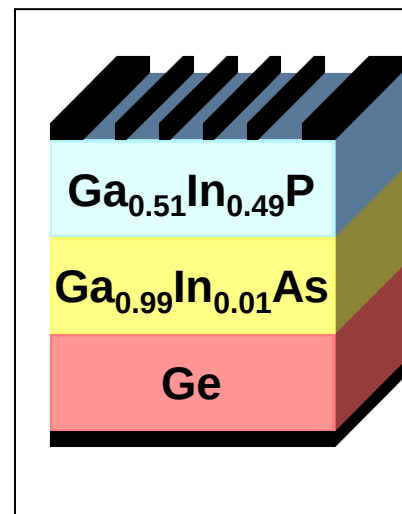
Соединение субэлементов в Многослойных ФП



**Механически стыкованные
субэлементы ***

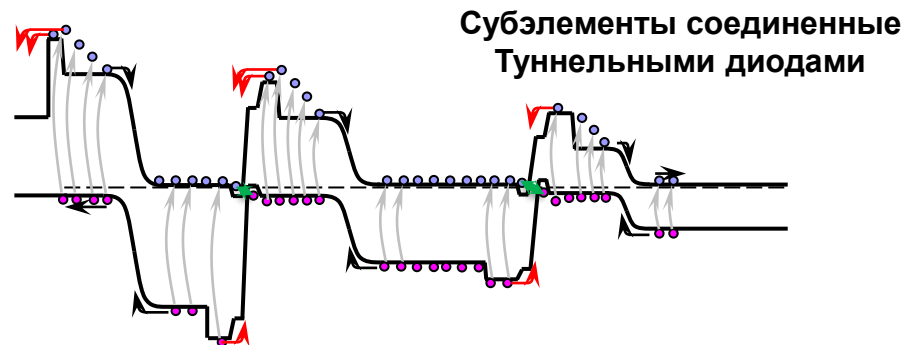


снижение E_g



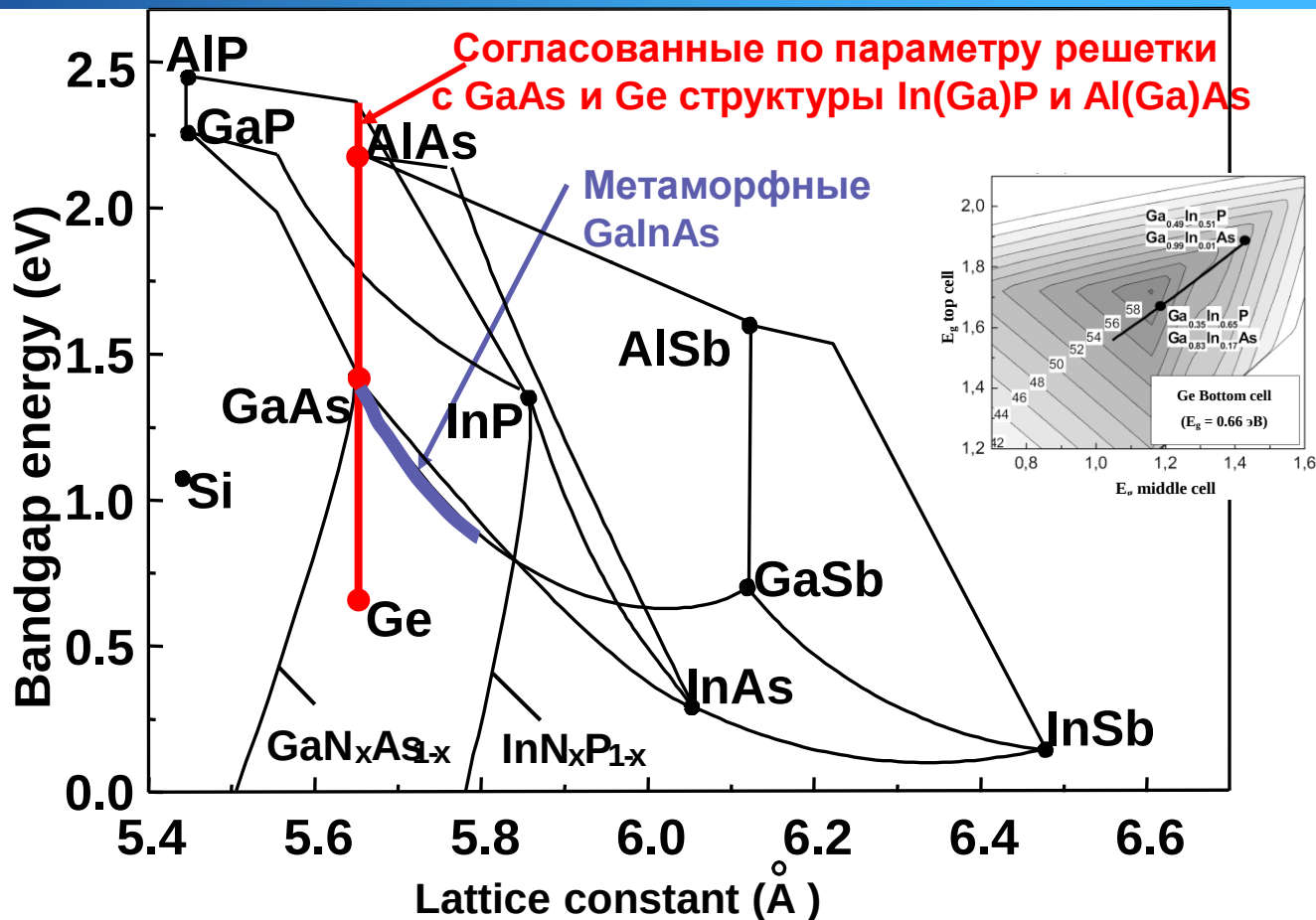
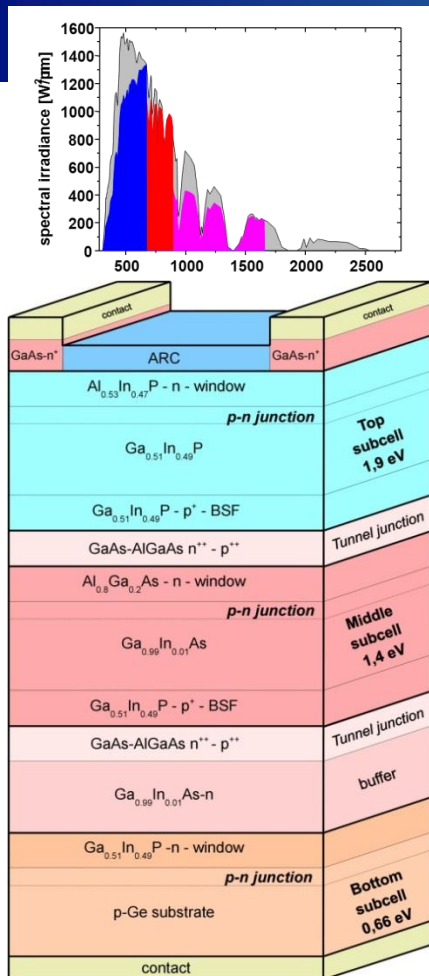
**Монолитная гетероструктура, выращенная в
одном эпитаксиальном процессе.**

* M.Z.Shvarts, P.Y.Gazaryan, N.A.Kaluzhniy, V.P.Khvostikov, V.M.Lantratov, S.A.Mintairov, S.V.Sorokina, N.K.Timoshina, «InGaP/GaAs-GaSb and InGaP/GaAs/Ge-InGaAsSb Hybrid Monolithic/Stacked Tandem Concentrator Solar Cells», Proceedings of the 21st European PVSEC, Dresden, Germany, 2006, pp133-136.



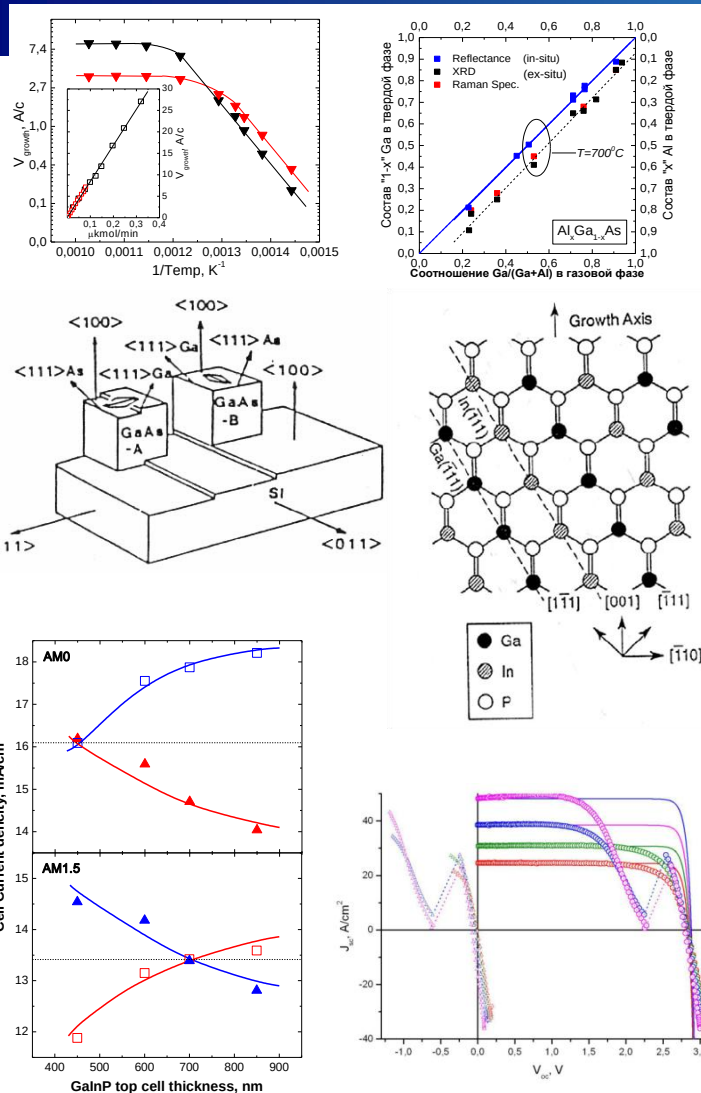
**Субэлементы соединенные
Туннельными диодами**

Каскадные ФП на основе псевдоморфных GaInP/GaInAs/Ge гетероструктур и метаморфный подход



- ✓ Псевдоморфные гетероструктуры перспективны для промышленного производства, имеют стабильные параметры и, в случае КСЭ космического назначения, долгое «время жизни» с сохранением высокой эффективности.

Некоторые технологические проблемы, которые необходимо решить при создании КСЭ методом МОГФЭ



Технологические проблемы:

Разработка технологии роста A^3B^5 систем $Al-Ga-In-P$ и $Al-Ga-In-As$. Технология зависит от типа и особенностей реактора.).

Рост полярных A^3B^5 материалов на неполярной Ge подложке. Из-за более низкой симметрии структуры цинковой обманки по сравнению с алмазной может происходить доменный рост A^3B^5 .

Формирование p-n перехода в p-Ge в процессе роста $GaInP$ нуклеационного слоя. Фотовольтаический p-n переход создается за счет диффузии P – процесс, в отличие от эпитаксиальных p-n переходов, наименее контролируемый.

Упорядочение атомов в $GaInP$. Технология снижения упорядочения требуется для увеличения рабочего напряжения

Проблемы структурного дизайна:

Согласование фотогенерированных токов субэлементов.

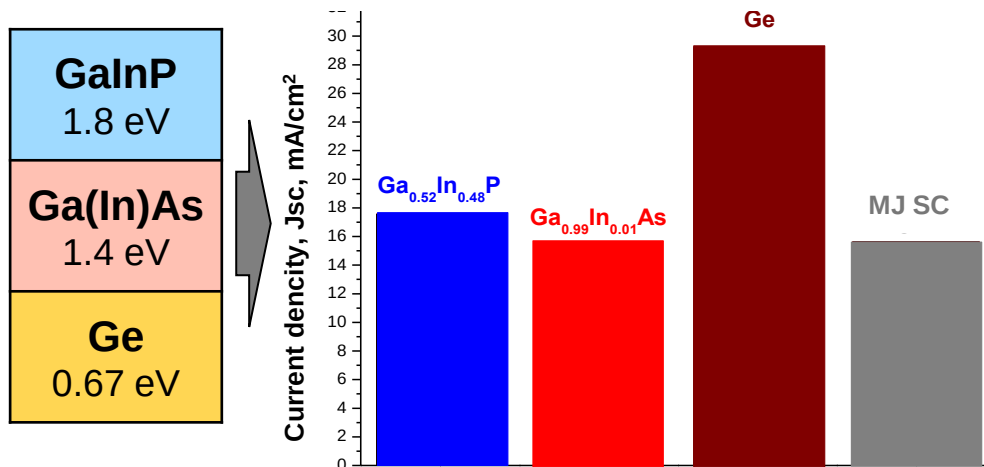
Для космического и наземного спектров солнечного излучения требуются разные параметры структуры КСЭ

Создание ТД с низкими оптическими и резистивными потерями оптимизация для космических и наземных гетеро-структур

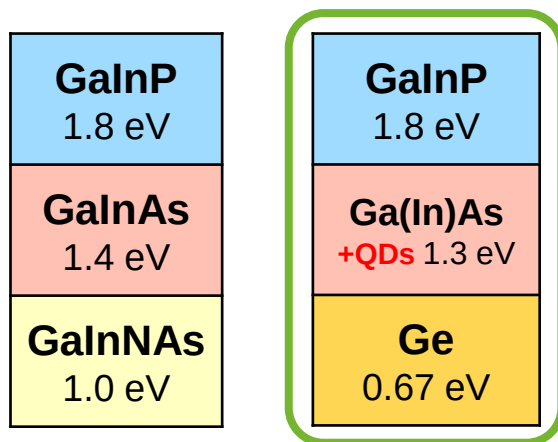
Максимизация сбора фотогенерированных носителей и минимизация потерь в нефотоактивных слоях оптимизация толщин, уровне легирования, повышение диффузионных длин слоев

Направления развития каскадных ФЭП

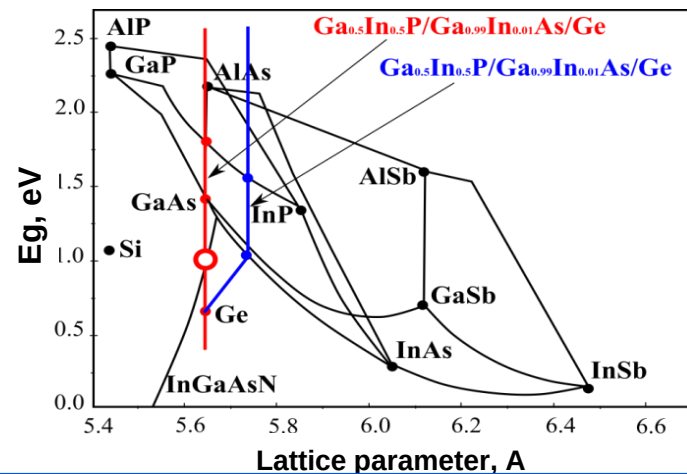
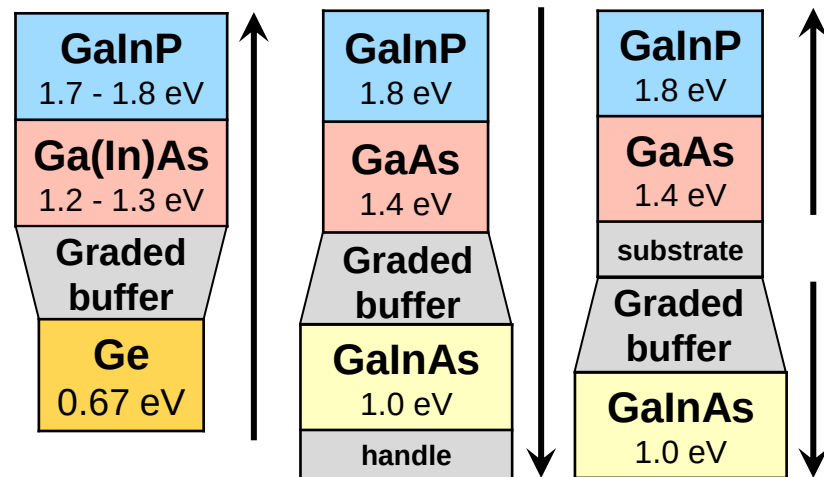
Lattice-matched approaches



Alternatives:

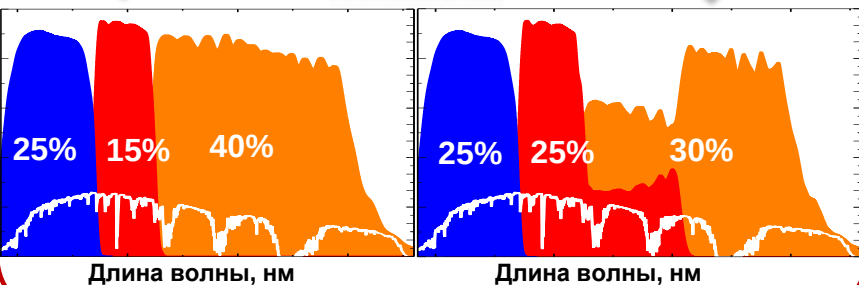
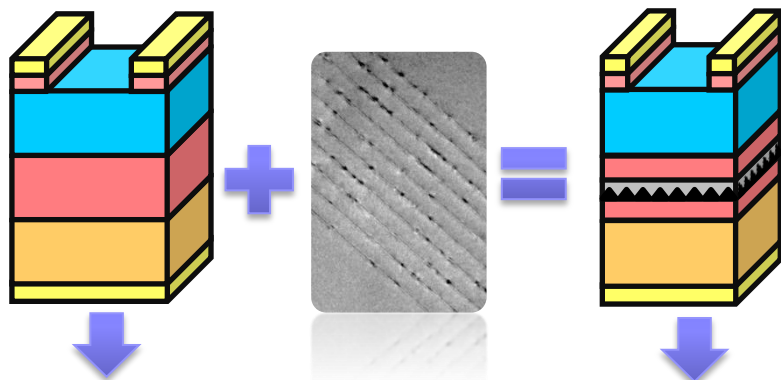


Metamorphic approaches



GaAs ФЭП с InAs (InGaAs) КТ: рекордные значения фототока от подзонных фотонов

Баланс тока с КТ

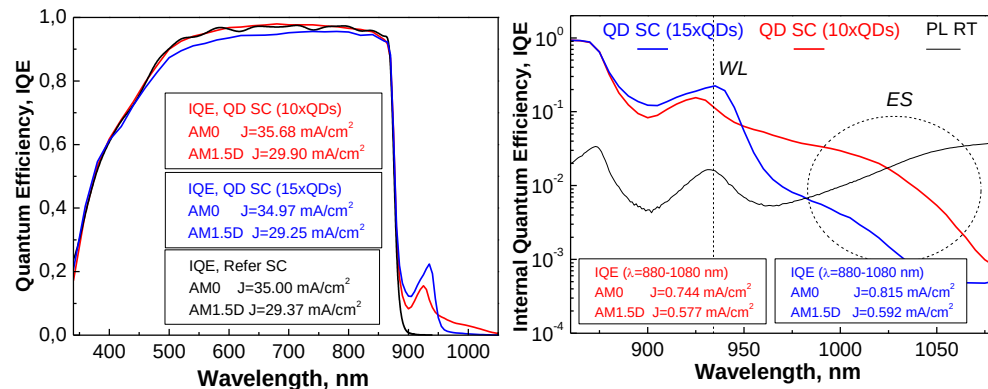


Публикации:

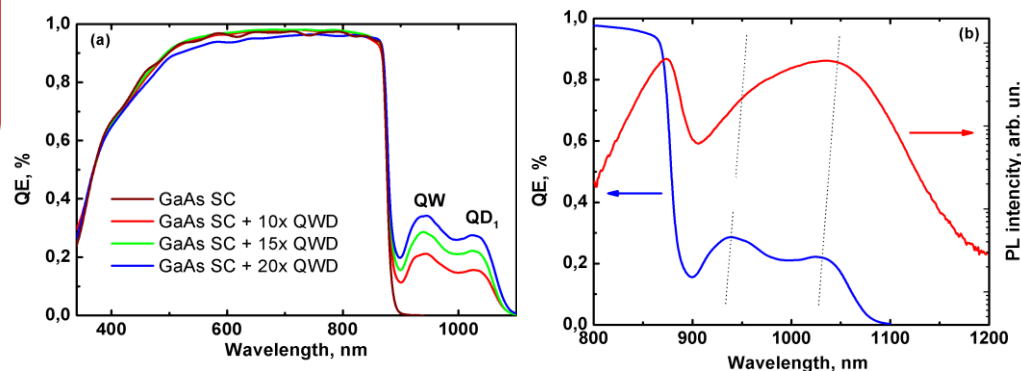
Nikolay A. Kalyuzhnyy, Sergey A. Mintairov, Roman A. Salii, et. al., "Increasing the quantum efficiency of InAs/GaAs QD arrays for Solar Cells grown by MOVPE without using strain-balance technology" // 2016, Progress in Photovoltaics, v.24, 9 pp.: 1261-1271., SJR Q1

S A Mintairov, N A Kalyuzhnyy, V M Lantratov, et. al., "Hybrid InGaAs quantum well-dots nanostructures for light-emitting and photovoltaic applications" // Nanotechnology 26 (2015) 385202 (6pp)

InAs КТ

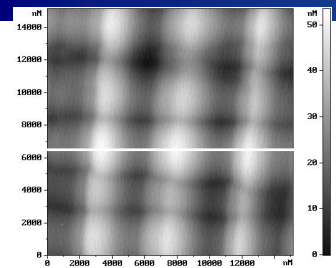


InGaAs КТ

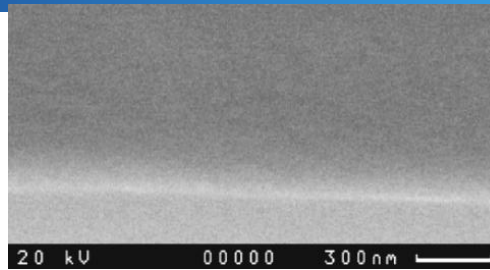
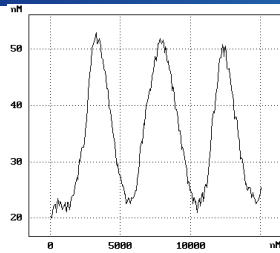


Photocurrents of the QWD media as high as 3.7 and 4.1 mA/cm² under AM1.5 and AM0 irradiations have been demonstrated

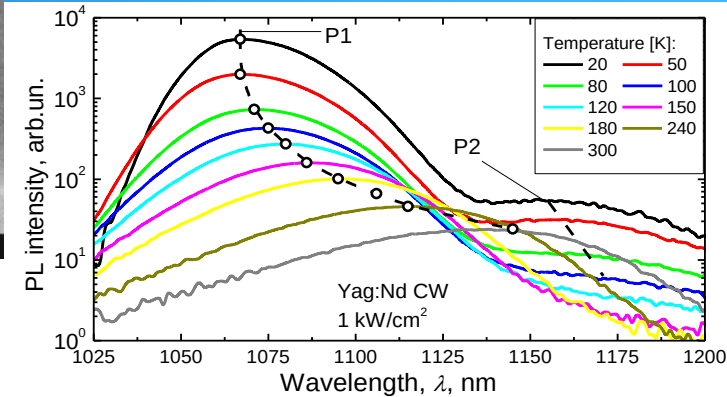
Технология метаморфного роста (гетероструктурные исследования)



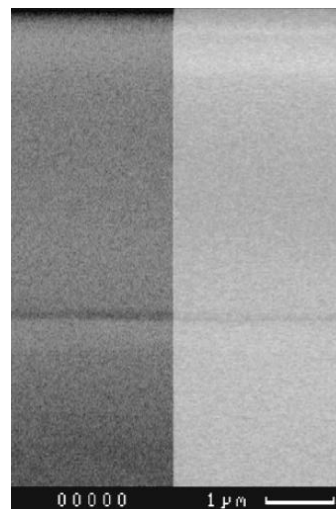
Поверхность по AFM



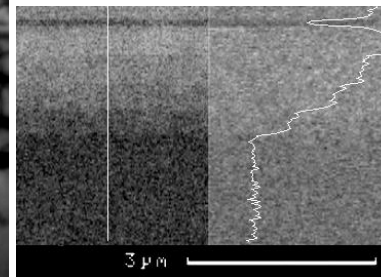
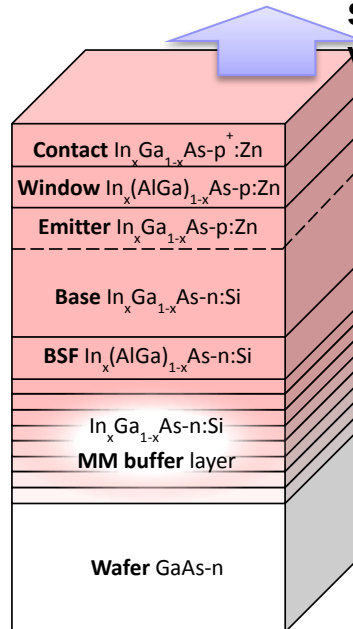
SEM Plane-view



Температурная ФЛ от структуры ММ буфера



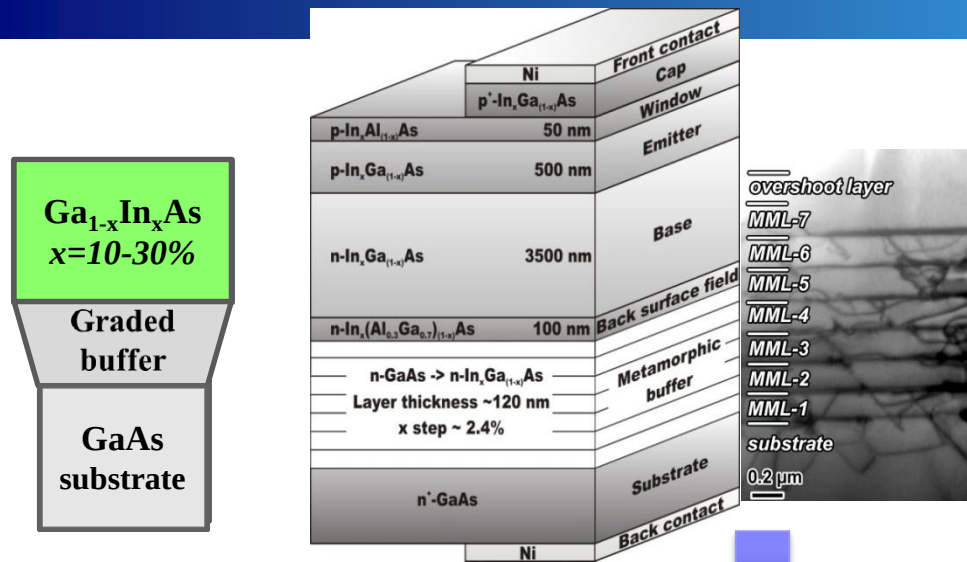
SEM cross-section



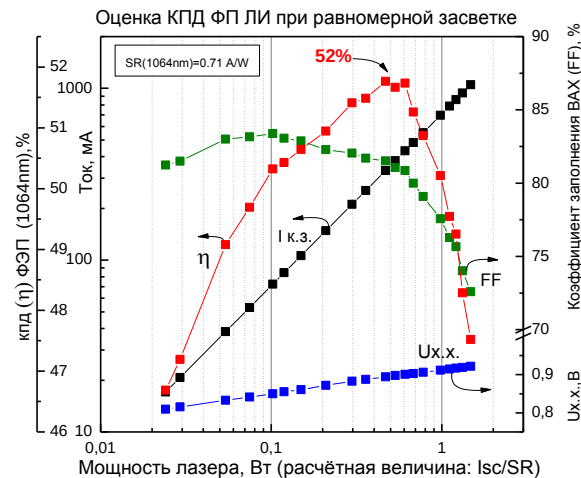
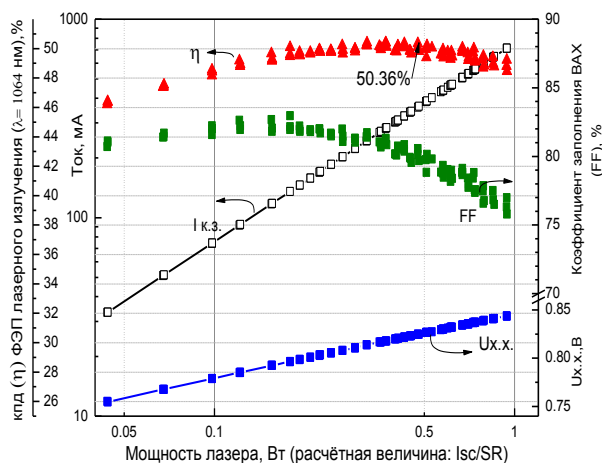
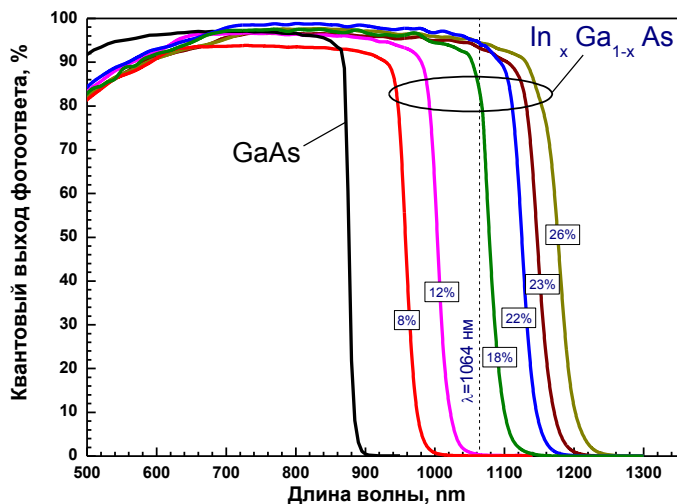
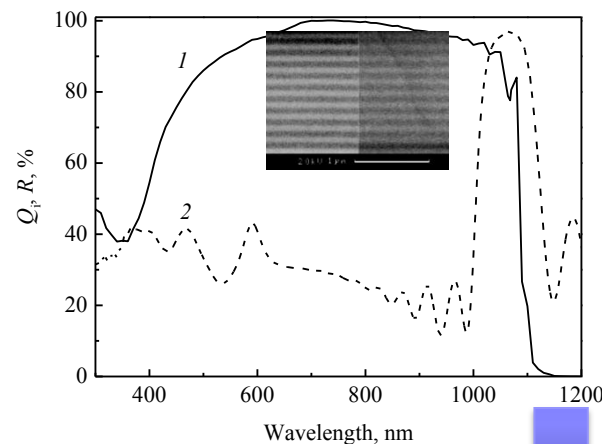
SEM cross-section от структуры ММ буфера

$\text{In}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As-n}$ ПЕМ-изображение (светльное) поперечного сечения структуры ММ буфера: ступенчатая технология с «перекомпенсирующим слоем» позволяет подавлять пронизывающие дислокации, которые проходят под 45гр. через буферные слои, по крайней мере, на уровне $<1 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ в фотоактивной области

Метаморфные InGaAs/GaAs структуры для преобразования лазерного излучения



+ БО



Спасибо за внимание !

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Лаб. фотоэлектрических преобразователей

В.М. Андреева

□ MOCVD Group

- *Н.А. Калюжный,*
- *С.А. Минтаиров,*
- *Р.А. Салий*



- **Характеризация ФЭП:** *Шварц М.З., Нахимович М.В., Гудовских А.С. и др.*
- **Математическое моделирование:** *Евстропов В.В., Минтаиров М.А., Емельянов В.М.*
- **Пост-ростовые операции в ФТИ им. А.Ф.Иоффе:** *Ильинская Н.Д., Усикова А.А. и др.*
- **Структурные исследования:** ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

