

3. Бударных В. И., Иванченко В. А., Логвинский Л. М., Рябченко В. Э. Нелегированные пленки арсенида галлия, выращенные методом молекулярной эпитаксии.— Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, вып. 1.
4. Lusner Paul E. Crystal Growth by Molecular Beam Epitaxy.— Solid State Technol., 1977, vol. 20, N 12.
5. Sommer A. H. Cesium-Oxygen Activation of Three-Five Compound Photoemitters.— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, N 5.
6. Bradley D. J., Allenson M. B., Holeman B. R. The Transverse Energy of Electrons Emitted from GaAs Photocathodes.— J. Phys. D: Appl. Phys., 1977, vol. 10, N 1.
7. James L. W., Moll J. L. Transport Properties of GaAs Obtained from Photoemission Measurements.— Phys. Rev., 1969, vol. 183, N 3.
8. Joyce B. A., Foxon C. T. Growth and Doping of Semiconductor Films by Molecular Beam Epitaxy.— In: 6-th European Solid State Device Research Conference Held up Technische Universität München, 13—16 Sept., 1976/Ed. R. Müller and E. Lange. Bristol — London: Inst. of Physics, 1977 (Conf. Ser. N 32).

Поступила в редакцию 28 апреля 1980 г.

УДК 621.382.2

В. В. АХТЫРСКИЙ, А. И. БАЗЫК, Б. И. СУШКО,
А. М. ТУЗОВСКИЙ, Л. Г. ШЕНЕЛЬ

(Киев)

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ GaAs, ОТОЖЖЕННОГО В РАСТВОРЕ Al

Первые исследования, посвященные фотоэлектрическим преобразователям (ФЭП) на основе GaAs, показали, насколько проблематичными являются скорость поверхностной рекомбинации (СПР) и диффузионная длина этого материала при создании эффективных приборов. Хотя величина СПР специально обработанных кристаллов GaAs всего на порядок выше соответствующей величины кремния, эффект влияния СПР на эффективность преобразования (КПД) оказался значительным. Это обусловлено тем, что практически все неравновесные носители генерируются в узкой приповерхностной области.

Второй проблемой ФЭП на основе GaAs является малая величина диффузионной длины неосновных носителей в этом материале, что требует изготовления мелких *p-n*-переходов. В свою очередь, мелкий переход всегда вызывает трудности при изготовлении надежных и оптимизированных по генерируемой мощности контактов. От величины диффузионной длины зависит также коэффициент собирания во всей спектральной области.

Проблема поверхностной рекомбинации в GaAs решалась двумя путями: созданием поверхности с минимальной плотностью поверхностных состояний и созданием тянущих встроенных полей в области генерации неравновесных носителей, способствующих их эффективному собиранию на *p-n*-переходе. Использование гетеропереходов $Al_xGa_{1-x}As$ —GaAs позволило решить в некоторой мере обе указанные проблемы. Установлено, что слой $Al_xGa_{1-x}As$, выращенный на поверхности GaAs, приводит к снижению СПР до 10^4 см/с и при этом выполняет функцию оптического фильтра [1, 2]. Помимо этого, на основе данной системы разработаны методы создания плавных гетероструктур [3,4], в которых встроенное квазиэлектрическое поле, обусловленное градиентом состава твердого раствора, приводит к увеличению эффективной длины смещения неравновесных носителей, а также к уменьшению поверхностного рекомбинационного потока. Однако требование одновременного уменьшения поверхностных

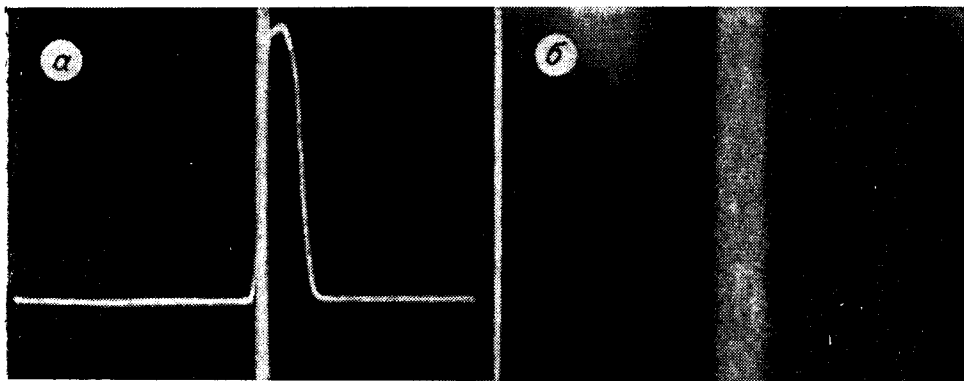


Рис. 1. Фотография скола в лучах отраженных электронов (а) и в лучах рентгеновского излучения KAl (б) пластины GaAs, отожженной в расплаве Al.

рекомбинационных потерь и увеличения эффективной длины смещения для рассматриваемой системы противоречиво [5]. Поэтому при создании таких ФЭП необходимо искать оптимальное встроенное поле, а не стремиться к максимально достижимому.

Анализ показывает, что в любом случае, будь то ФЭП с гетероокном или с варизонным передним слоем, эффективность можно повысить, если на поверхности таких приборов будет тонкий слой AlAs [6,7], обеспечивающий низкую СПР на гетерогранице и широкую полосу оптического пропускания.

Что касается повышения диффузионной длины в базовой области GaAs, то наиболее простым методом до сих пор был отжиг пластин GaAs в расплаве Ga—Al—As [8,9]. Причем для заметного увеличения диффузионной длины достаточно Al в расплаве на уровне легирования. Вудал и Ховел [8] впервые использовали этот эффект при изготовлении ФЭП. В дальнейшем ими был предложен метод изготовления солнечных элементов, заключающийся в отжиге подложки и перекристаллизации слоя с градиентом состава твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ в изотермическом ненасыщенном расплаве Al—Ga—As [10].

Выбор метода изготовления ФЭП на основе GaAs с точки зрения промышленного производства должен исходить из высокой воспроизводимости и простоты технологического процесса при достаточно больших значениях КПД. Ни один из известных нам способов не удовлетворяет в нужной мере указанным требованиям.

В настоящей работе приводятся результаты исследования возможности получения гетероструктур AlAs—GaAs при изотермическом отжиге GaAs в насыщенном расплаве Al, пригодных для ФЭП.

Исследовались кристаллы n -GaAs(Te) и n -GaAs(Sn) с равновесной концентрацией носителей $n_0 = 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, ориентированные в направлении (100). Отжиг кристаллов проводился при постоянной температуре в расплаве Al—Ga—As с большим содержанием Al (до 15 вес.%) в интервале температур 800—1000°C. Время выдержки в расплаве составляло 0,5—24 ч. С целью защиты поверхности от разложения отожженные образцы подвергались анодному окислению в безводном растворе [11] с последующей термической обработкой окисла при 400°C в течение 5 мин в водородной среде. Структура отожженных кристаллов изучалась на сканирующем электронном микроскопе, а диффузия атомов Al в кристаллы GaAs — с помощью фотолюминесценции [12]. Для фотоэлектрических измерений выкалывались образцы размером 5×5 мм, которые снабжались контактами из Al и In со стороны окисла и подложки соответственно.

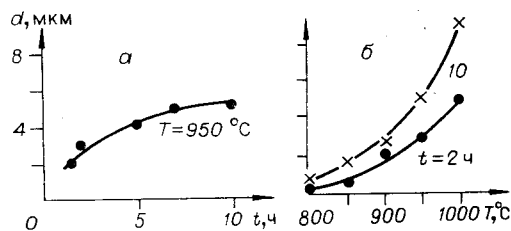


Рис. 2. Зависимость толщины слоя твердого раствора, содержащего 200 г Ga, 14,2 г Al от времени (а) и температуры (б) отжига.

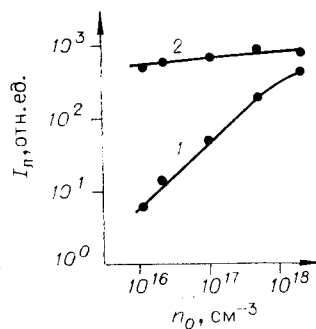


Рис. 3. Зависимость интенсивности краевой фотолюминесценции GaAs от равновесной концентрации носителей ($T=77$ K): 1 — до отжига, 2 — после отжига.

На рис. 1, а представлена типичная фотография скола в отраженных электронах, полученная на сканирующем электронном микроскопе «Самебах». Светлая кривая характеризует распределение Al по толщине образца (интенсивность характеристического α_{Al} -излучения). Как

видно из этого рисунка, после изотермического отжига пластин GaAs в расплаве Al на поверхности наблюдается слой твердого раствора AlGaAs. Толщина этого слоя для данного образца составляет 4,2 мкм. Светлая полоса соответствует слою окисла. На рис. 1, б представлена фотография этого скола в α_{Al} -лучах. Контрастный переход от светлого поля (слой, содержащий Al) к темному свидетельствует о резкой гетерогранице. Отметим, что гетерограница практически всегда была плоской. Содержание Al, усредненное по толщине твердого раствора, составляет 94%.

На рис. 2 приведены результаты исследования зависимости толщины слоя твердого раствора от температуры и времени отжига. Как видно из рисунка, толщина слоя увеличивается с ростом температуры и продолжительности отжига. Причем скорость образования этого слоя уменьшается в процессе отжига (см. рис. 2, а).

Проведены люминесцентные исследования диффузии атомов Al в *n*-GaAs в процессе отжига в расплаве Al. Спектры излучения исследуемых образцов до отжига содержали краевую и примесные полосы с $h\nu_{\text{max}} \sim 1,2$ эВ. Отжиг образцов с различной концентрацией носителей приводил к увеличению интенсивности краевой полосы фотолюминесценции (ФЛ) на поверхности образцов, причем чем ниже была концентрация носителей в образцах до термообработки, тем значительнее увеличение интенсивности излучения. При этом концентрация носителей заряда, измеренная вольт-фарадным методом, не изменялась в пределах точности измерения. На рис. 3 представлено изменение интенсивности краевого излучения в спектрах ФЛ объемных кристаллов в исследуемом диапазоне концентраций электронов до и после отжига в растворе 3 вес. % Al в расплаве Ga при 950°C в течение 1,5 ч.

С увеличением содержания Al в расплаве Ga интенсивность краевого излучения в спектрах ФЛ этих образцов возрастала. Например, после отжига кристаллов с $n_0 = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в растворе 1,5 и 4 вес. % Al в расплаве Ga при 950°C в течение 0,5 ч интенсивность краевого излучения в спектрах, измеренных на поверхности образцов, увеличивалась соответственно в 100 и 400 раз. Интенсивность длинноволновой полосы с $h\nu \sim 1,2$ эВ уменьшалась после термообработки.

Более высокая интенсивность краевого излучения после отжига наблюдалась не только на поверхности, но и в приповерхностной области кристаллов. Толщина этой области увеличивалась с повышением температуры, времени отжига и содержания Al в растворе-расплаве.

Интенсивность краевого излучения в спектрах этой области образцов уменьшалась по мере удаления от поверхности, и в объеме кристаллов с

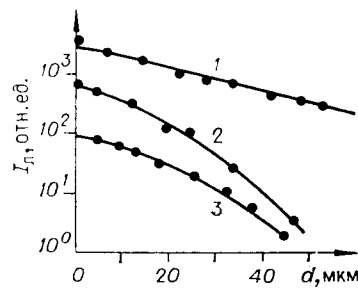


Рис. 4. Распределение интенсивности краевой фотолуминесценции по толщине образцов ($T=77$ К).

Отжиг с $n=3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ (1, 2) и $n=6,4 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ (3) в растворе 3 вес. % алюминия в расплаве галлия в течение 1,5 ч при 950 (1, 3) и 850°C (2).

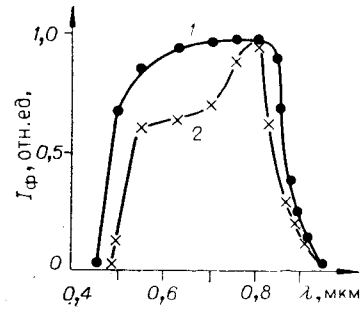


Рис. 5. Спектральная чувствительность n - n -гетероструктур при умеренном (1) и длинном (более 24 ч) (2) отжиге в расплаве алюминия.

$n_0 < 2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ она становилась равной величине интенсивности в исходных образцах (рис. 4, кривые 2, 3). Концентрация носителей в приповерхностной области и в объеме таких образцов была такой же, как и до термообработки.

После отжига интенсивность краевого излучения в спектрах объема образцов с $n_0 > 2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ становилась ниже по сравнению с исходной величиной. Это понижение сопровождалось незначительным (до 7—10%) уменьшением концентрации электронов.

Термообработка аналогичных кристаллов в расплаве и вакууме при тех же режимах не приводила к увеличению интенсивности краевого излучения в приповерхностной области кристалла.

Таким образом, полученные результаты показывают, что эффект увеличения интенсивности краевого излучения обусловлен наличием Al в расплаве Ga. Аналогичный эффект наблюдался при эпитаксии GaAs из расплава Ga, содержащего Al на уровне легирования [13].

Известно, что интенсивность излучения зависит прежде всего от соотношения излучательного и объемного времен жизни (предполагается, что объемное время жизни определяется безызлучательным рекомбинационным каналом). Так как излучательное время жизни собственной ФЛ при неизменности концентрации основных носителей — величина постоянная, то можно предположить, что основной причиной наблюдаемого эффекта является уменьшение концентрации центров безызлучательной рекомбинации при отжиге в Al. Об этом свидетельствуют также результаты измерения длины диффузионного смещения неравновесных носителей заряда. Наиболее вероятная причина уменьшения концентрации безызлучательных центров — диффузия атомов Al в отжигаемые кристаллы. Алюминий, будучи изовалентной примесью, при диффузии замещает вакансии Ga, которые согласно [14] являются центром безызлучательной рекомбинации. Подтверждением данного предположения служит тот факт, что в спектрах ФЛ кристаллов с $n_0 > 10^{17}$ см $^{-3}$ после отжига у поверхности наблюдается уменьшение интенсивности полосы с $h\nu_{\max} \sim 1,2$ эВ. Наиболее распространенной моделью комплекса, ответственного за излучение этой полосы, является центр, включающий вакансию Ga и один или несколько атомов элементов VI группы.

В пользу предположения о диффузии Al в кристаллы свидетельствует также то, что профили распределения интенсивности краевой полосы для образцов с $n_0 < 2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ удовлетворительно описываются erf-функцией (см. кривые 1—3 на рис. 4).

Используя метод определения коэффициентов диффузии примесей по спектру ФЛ [12], из полученных профилей распределения интенсивности краевого излучения были сделаны оценки величины коэффициента диффузии. Для GaAs с $n_0 < 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 850°C он оказался равным $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. С повышением температуры отжига коэффициент диффузии атомов Al увеличивается и при $T = 1000^\circ\text{C}$ составляет $1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

На основании вышеизложенного естественным является допущение о том, что атомы Ga при диффузии в GaAs должны приводить к такому же эффекту. Однако этого не наблюдалось, что могло быть связано с очень низким коэффициентом диффузии атомов Ga в твердую фазу GaAs. Существует и другой механизм возрастания интенсивности ФЛ в присутствии Al. В работе [17] отмечалось, что полоса ФЛ $h\nu \sim 1,2 \text{ эВ}$ может обуславливаться рекомбинацией через комплекс, содержащий элемент IV или VI группы периодической системы и атом внедренного кислорода. Тогда введение Al способно вызвать разрушение комплекса и привести к связи кислорода с Al. При этом данная полоса должна гаситься. Кроме того, допустима диффузия кислорода из кристалла в расплав. Однако эта модель механизма уменьшения концентрации центров безызлучательной рекомбинации кажется менее вероятной по сравнению с предыдущей, так как извлечение кислорода или другой электрически активной примеси привело бы к изменению электрических свойств отжигаемых кристаллов, чего на самом деле не наблюдалось.

Приведенные результаты позволяют сделать предположение о механизме образования слоя твердого раствора при изотермическом отжиге GaAs в расплаве Al. Как показано в работах Мильвидского [10], жидкая фаза AlGaAs является неравновесной при помещении на GaAs. Поэтому система расплав — твердая фаза стремится к минимуму свободной энергии путем образования на поверхности GaAs твердого раствора AlGaAs соответствующего состава. При большом содержании Al в растворе равновесный состав будет соответствовать AlAs. Так как растворимость Ga в растворе не ограничена, а As практически равен нулю, то из твердой фазы в раствор-расплав будет идти диффузионный поток в основном атомов Ga. В твердую фазу, естественно, должен диффундировать Al. Причем уход атомов Ga с поверхности GaAs сразу же приведет к образованию в этой области AlAs, так как связь Al с As более прочная, чем Ga с As. AlAs — более высокотемпературное соединение по сравнению с GaAs. Таким образом, происходит конверсия приповерхностного слоя GaAs в AlAs (или твердый раствор с большим содержанием Al). В дальнейшем конверсия может происходить двумя путями, которые определяются соотношением скоростей диффузии из твердой фазы GaAs и из расплава через слой AlAs. Подтверждением преобладающей диффузии Al через AlAs могут быть данные, полученные по диффузии Al в твердую фазу GaAs.

Нами были измерены спектральные характеристики образцов полученных гетероструктур (рис. 5). Для обоих типов образцов характерен резкий спад фоточувствительности, соответствующий границам поглощения твердого раствора и GaAs.

Неравномерность плоской вершины, а также меньшая чувствительность в длинноволновой области (кривая 2) свидетельствуют об ухудшении гетерограницы и приграничного слоя при длинновременном отжиге.

Для создания ФЭП на основе полученных структур необходимо формировать *p-n*-переходы. При этом переход можно создавать либо одновременно с отжигом, т. е. в расплав Al добавлять соответствующую легирующую примесь, либо диффузией легирующей примеси в готовую гетероструктуру через слой твердого раствора. Необходимо указать на предпочтительность второго способа создания перехода, так как при такой диффузии в распределении легирующей примеси должен отсутствовать скачок в приповерхностной области, приводящий к ухудшению качества *p-n*-перехода.

В заключение хотелось бы отметить, что предоставленная схема изготовления ФЭП обладает рядом преимуществ, прежде всего, низким расходом раствора-расплава, высокой производительностью и простотой технологического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алферов Ж. И. и др. Солнечные преобразователи на основе гетеропереходов $p\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - n\text{GaAs}$.— ФТП, 1970, т. 4, № 12.
2. Ettenberg M., Kressel H. Interfacial Recombination at (AlGa)As/GaAs Heterojunction Structures.— J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, N 4.
3. Алферов Ж. И. и др. Рекомбинационное излучение в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с переменной шириной запрещенной зоны.— ФТП, 1969, т. 3, № 4.
4. Царенков Б. В., Данилова Т. Н., Именков А. Н., Яковлев Ю. П. Селективные фотоэлементы из варизонных $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}:\text{Si}$ p - n структур.— ФТП, 1973, т. 7, № 7.
5. Кесаманлы Ф. П. и др. Исследование диффузионной длины в варизонных твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.— ФТП, 1978, т. 12, № 7.
6. Алферов Ж. И. и др. Фотоэлементы на основе гетероструктур AlGaAs с «переходным» слоем.— Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, вып. 6.
7. Алферов Ж. И. и др. Фотоэлементы с расширенной областью спектральной чувствительности на основе плавных гетероструктур AlGaAs—GaAs.— Письма в ЖТФ, 1977, т. 3, вып. 15.
8. Hovel H. J., Woodall J. M. Technique for Producing "Good" GaAs Solar Cells Using Poor-Quality Substrates.— Appl. Phys. Lett., 1975, vol. 27, N 8.
9. Кесаманлы Ф. П., Коваленко В. Ф., Лисовенко В. Д., Марончук И. Е. Фотолуминесценция гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$.— ФТП, 1975, т. 9, № 10.
10. Woodall J. M., Hovel H. J. An Isothermal Etchbackregrowth Method for High-Efficiency $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x - \text{GaAs}$ Solar Cells.— Appl. Phys. Lett., 1977, vol. 30, N 9.
11. Johnston W. D., Callahan W. M. Vapor-Phase-Epitaxial Growth and Performance of AlAs—GaAs Heterojunction Solar Cells.— In: Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference — 1976. Baton Rouge. La. Nov. 15—18, 1976. Conf. Rec. N. Y., 1976.
12. Vorobkalo F. M., Glinchuk K. D., Prochorovich A. V. Effect of Heat Treatment on the 0,93 eV Luminescence Band in p -GaAs.— Phys. Stat. Sol. (a), 1972, vol. 10, N 2.
13. Абдулаев А. и др. Эффективность излучательной рекомбинации в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, легированных германием.— ФТП, 1977, т. 11, № 2.
14. Queisser H. J., Panish M. B. Luminescence of Zinc Doped Solution Grown Gallium Arsenide.— J. Phys. and Chem. Solids, 1967, vol. 28, N 7.
15. Колесов Б. А., Аккерман З. Л., Борисова Л. А. О природе люминесцентной полосы 1,2 эВ в арсениде галлия.— ФТП, 1974, т. 8, № 4.
16. Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А. Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. М.: Металлургия, 1974.

Поступила в редакцию 25 ноября 1979 г.

УДК 621.382.3

В. М. АНДРЕЕВ, Ю. М. ЗАДИРАНОВ, В. И. КОРОЛЬКОВ,
Т. С. ТАБАРОВ, В. С. ЮФЕРЕВ

(Ленинград)

ФОТОЭФФЕКТ В ПЛАВНЫХ ИЗОТИПНЫХ И АНИЗОТИПНЫХ AlGaAs-ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ОСВЕЩЕННОСТИ

В настоящее время наибольший коэффициент полезного действия как при обычном, так и при концентрированном солнечном освещении имеют преобразователи солнечной энергии на основе гетероструктур в системе GaAs—AlAs. Тем не менее вопросам повышения их КПД по-прежнему уделяется большое внимание. Определенные надежды на дальнейшее увеличение КПД связаны с использованием плавных гетероструктур, в кото-