

Е. В. АНДРОНОВА, Е. А. БАГАНОВ, А. Ю. ДАЛЕЧИН,  
А. Ю. КАРМАННЫЙ

Украина, Херсонский гос. технический университет  
E-mail: vk\_74@mail.ru

Дата поступления в редакцию  
24.05 — 06.09 2002 г.

Оппонент к. ф.-м. н. В. В. КОВАЛЬЧУК  
(Южноукраинский пед. ун-т  
им. К. Д. Ушинского, г. Одесса)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InSb В ТЕРМОФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ GaSb

*Формирование массива квантовых точек InSb позволяет значительно расширить спектральный диапазон фоточувствительности ТФВ-элементов на основе GaSb.*

В последнее время термофотовольтаика (ТФВ) — технология непосредственного преобразования энергии инфракрасного излучения в электричество — получила интенсивное развитие в связи с совершенствованием технологии полупроводниковых материалов соединений  $A^3B^5$ , в частности, GaSb и твердых растворов на ее основе.

С точки зрения достижения максимальной эффективности ТФВ-систем идеальная ширина запрещенной зоны полупроводникового материала должна составлять 0,5—0,55 эВ при температуре излучателя порядка 1500°С [1]. Однако создание качественных структур на основе объемных материалов с такой шириной запрещенной зоны сопряжено со значительными трудностями, такими как высокие температуры выращивания, большие рекомбинационные потери, широкие области несмешиваемости твердых растворов и т. п.

Один из возможных подходов к повышению эффективности ТФВ-элементов состоит в использовании низкоразмерных структур, поскольку, к примеру, формирование массива самосогласованных квантовых точек узкозонных материалов в широкозонной матрице дает возможность существенного расширения спектра фоточувствительности в длинноволновую область по сравнению с краем поглощения материала матрицы [2].

Целью данной работы является изучение влияния поглощения излучения в квантовых точках InSb на эффективность ТФВ-элементов на основе GaSb и выбор оптимальных размеров квантовых точек для достижения максимальной эффективности.

### Обоснование модели

Система InSb—GaSb характеризуется большим рассогласованием по постоянной решетки (6,1%), что обуславливает рост по механизму Странски—Красанова и, следовательно, при соответствующих технологических режимах приводит к формированию квантовых точек (КТ) InSb на подложке GaSb. Фор-

Исследования выполнены при финансовой поддержке Фонда гражданских исследований и развития США для независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF) по гранту UE2-2225/6561.

ма, размеры и плотность самосогласованных КТ зависят от материалов системы и условий роста [3—5].

Несмотря на то, что в литературе указываются КТ в форме пирамид, конусов дисков или куполов, реальная их форма пока еще полностью не выяснена. Для простоты предположим, что КТ имеют сферическую форму и характеризуются диаметром  $D$ . Такое допущение обосновано тем, что реальные формы КТ могут быть выражены через эквивалентную сферическую форму [6].

Как было сказано выше, движущими силами для спонтанного образования КТ являются механические напряжения, которые изменяют величину разрывов зон и эффективную массу электрона внутри КТ [3, 4, 7]. Хотя для детального рассмотрения напряжения обычно производится его разбиение на изотропную (гидростатическую) и анизотропную составляющие, в данном случае, благодаря сферической форме, важна только изотропная составляющая.

### Методика расчета

Изотропная деформация точки описывается выражением [6, 8]

$$I = 2f \frac{1 - 2\mu}{1 - \mu}, \quad (1)$$

где  $f$  — относительная деформация, связанная с рассогласованием постоянных решеток материалов КТ и матрицы;

$\mu$  — коэффициент Пуассона, приближенно равный 1/3 для материалов  $A^3B^5$ .

В этой связи выражение (1) можно переписать в виде

$$I = f \equiv \frac{a_T - a_M}{a_M}, \quad (2)$$

где  $a_T$  и  $a_M$  — постоянные решетки материалов точки и матрицы, соответственно.

Изменение разрывов в зоне проводимости и валентной зоне под действием деформации происходит на величину

$$\Delta E_C^{\text{напряж}} = a_C I; \quad \Delta E_V^{\text{напряж}} = a_V I, \quad (3)$$

где  $a_C$  и  $a_V$  — деформационные потенциалы зоны проводимости и валентной зоны, соответственно.

Поэтому реальная величина потенциальных барьеров в гетеросистеме с КТ для электронов и дырок соответственно будет составлять:

$$V_e = \Delta E_C + \Delta E_C^{\text{напряж}}; \quad V_h = \Delta E_V + \Delta E_V^{\text{напряж}}, \quad (4)$$

где  $\Delta E_C$  и  $\Delta E_V$  — разрывы в зоне проводимости и валентной зоне в ненапряженной гетероструктуре, соответственно.

Расчет уровней квантования производился из решения стационарного уравнения Шредингера для сферической потенциальной ямы с прямоугольными конечными стенками [6]:

$$k \operatorname{tg} \left( \frac{kD}{2} - \frac{n\pi}{2} \right) = q, \quad (5)$$

где  $k$  — квазиволновой вектор носителя заряда в квантовой точке,  $k = \sqrt{2m_{1e,h}E(k)/\hbar^2}$ ;  
 $m_{1e,h}$ ,  $m_{2e,h}$  — эффективные массы носителей заряда в квантовой точке и матрице, соответственно;  
 $E(k)$  — энергия носителя заряда, зависящая от квазиволнового вектора  $k$ ;  
 $\hbar$  — постоянная Планка;  
 $D$  — диаметр квантовой точки;  
 $n = 2m - 1$ ;  
 $m$  — номер квантового уровня;  
 $q$  — параметр спада волновой функции за пределами квантовой точки,  $q = [2m_{2e,h}/\hbar^2][V_{e,h} - E(k)]$ .

Предельная термодинамическая эффективность ТФВ-элементов на основе гетерокомпозиций с КТ оценивалась с учетом следующих допущений:

1) массив КТ создает дополнительную зону (ДЗ), расположенную в запрещенной зоне материала матрицы (рис. 1) [8];

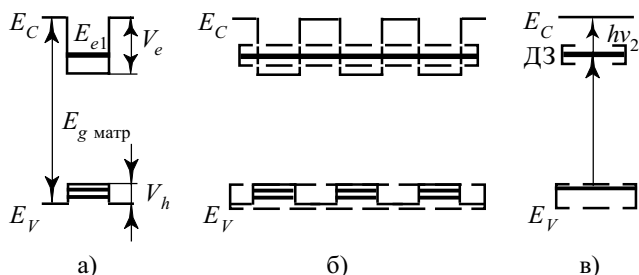


Рис. 1. Схема образования дополнительной зоны (ДЗ) в запрещенной зоне материала матрицы ( $E_{g \text{ матр}}$ ): а — зонная диаграмма отдельной КТ в матрице; б — зонная диаграмма массива КТ; в — результирующая зонная диаграмма гетеросистемы с КТ

2) в результате поглощения фотона образуется только одна электронно-дырочная пара;

3) имеет место только излучательная рекомбинация;

4) все фотоны с энергией, большей ширины запрещенной зоны материала матрицы, поглощаются матрицей;

5) фотоны с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны матрицы, могут вызывать оптические переходы как с валентной зоны на ДЗ, так и с ДЗ в зону проводимости материала матрицы.

Предполагалось, что распределение интенсивности излучения источника, имеющего температуру  $T$ , по частоте  $\nu$  определяется распределением Планка:

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_0T}\right) - 1}, \quad (6)$$

где  $c$  — скорость света в вакууме;  
 $h = 2\pi\hbar$ ;  
 $k_0$  — постоянная Больцмана.

При этом поток фотонов определяется выражением

$$\dot{N}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon(\nu, T)}{h\nu}, \quad (7)$$

а вероятность поглощения фотона в приближении прямых переходов —

$$p \sim \frac{\sqrt{(h\nu - \Delta E)}}{h\nu}, \quad (8)$$

где  $\Delta E$  — энергия возбуждения оптического перехода.

Поглощение излучения в массиве КТ приводит к выделению на выходе ТФВ-элемента дополнительной мощности:

$$\Delta P_{\text{вых}} = JU_{\text{xx}}, \quad (9)$$

где  $J$  — плотность тока носителей, генерируемых в результате фотоактивного поглощения излучения массивом КТ;  
 $U_{\text{xx}}$  — напряжение холостого хода.

Тогда прирост эффективности ТФВ-элемента определяется соотношением

$$\Delta \eta = \Delta P_{\text{вых}} / \sigma T^4, \quad (10)$$

где  $\sigma$  — постоянная Стефана—Больцмана.

Из выражений (6)—(10) получаем:

$$\Delta \eta \sim \int \frac{\Delta E_{i+1}}{\Delta E_i} \frac{E\sqrt{E - \Delta E}}{\exp\left(\frac{E}{k_0T}\right) - 1} dE, \quad (11)$$

где  $\Delta E_i$ ,  $\Delta E_{i+1}$  — соответственно энергия возбуждения рассматриваемого и следующего по  $\Delta E$  оптического перехода, определяемая диаметром КТ;

$E = h\nu$  — энергия фотона.

### Результаты и обсуждение

Учет механических напряжений для гетеросистемы InSb—GaSb с КТ InSb показал, что в случае помещения КТ в матрицу GaSb, легированную донорной примесью, потенциальные барьеры в квантовой яме обеспечивают только локализацию дырок (рис. 2, а,  $F$  — энергия уровня Ферми). Если же матрица GaSb легирована акцепторной примесью, то в потенциальной яме возможна локализация только электронов (рис. 2, б).

В табл. 1 представлены результаты расчетов энергии оптических переходов в зависимости от диаметра КТ InSb при различных уровнях легирования матрицы  $n$ -GaSb, а в табл. 2 — для КТ InSb, сформированных в матрице  $p$ -GaSb.

Анализ таблиц показывает, что энергия оптического перехода с первого квантового уровня дырок на уровень, соответствующий дну зоны проводимости матрицы,  $(1h - E_C)$  слабо зависит от уровня легирования матрицы  $n$ -GaSb. Что же касается перехода с участием второго квантового уровня  $2h - E_C$ , то его энергия практически не зависит от концентрации легирующей примеси в матрице. При изменении типа проводимости материала матрицы на дырочный спектр состояний для дырок в КТ становится квазинепрерывным. В этом случае возможными являются переходы с энергетических уровней, расположенных вблизи потолка валентной зоны, на квантовые уровни электронов ( $E_V - 1e$ ,  $E_V - 2e$ ). При этом наблюдает-

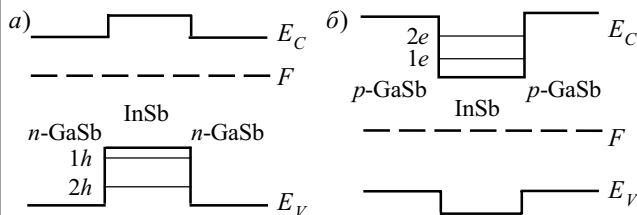


Рис. 2. Зонные диаграммы гетеросистем с квантовыми точками InSb в матрице n-GaSb (а) и p-GaSb (б)

Таблица 1

Энергии возможных оптических переходов в КТ InSb в матрице n-GaSb

D, нм	Энергия оптических переходов, эВ					
	1h—Ec		2h—Ec		1h—Ec	
	n=10 <sup>15</sup> см <sup>-3</sup>		n=10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>		n=10 <sup>17</sup> см <sup>-3</sup>	
5	0,500	0,548	0,501	0,548	0,502	0,548
7	0,463	0,482	0,464	0,482	0,465	0,482
10	0,440	0,447	0,440	0,447	0,441	0,447
15	0,427	0,429	0,427	0,429	0,427	0,429
20	0,421	0,422	0,421	0,422	0,421	0,422

Таблица 2

Энергии возможных оптических переходов в КТ InSb в матрице p-GaSb

D, нм	Энергия оптических переходов, эВ					
	Ev—1e		Ev—2e		Ev—1e	
	p=10 <sup>15</sup> см <sup>-3</sup>		p=10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>		p=10 <sup>17</sup> см <sup>-3</sup>	
7	0,405	—	0,424	—	0,439	—
10	0,351	—	0,359	—	0,365	—
15	0,276	0,345	0,279	0,345	0,281	0,345
20	0,237	0,267	0,238	0,267	0,239	0,267

ся сильная зависимость энергии оптического перехода  $E_V-1e$  от концентрации акцепторов в матрице GaSb.

На рис. 3 представлены зависимости прироста эффективности ТФВ-элементов от диаметра КТ InSb в матрице n-GaSb и p-GaSb для наиболее распространенного уровня легирования базовой области  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температуре источника излучения  $1500^\circ\text{C}$  (за единицу по оси ординат принят максимальный прирост эффективности для КТ в матрице n-GaSb).

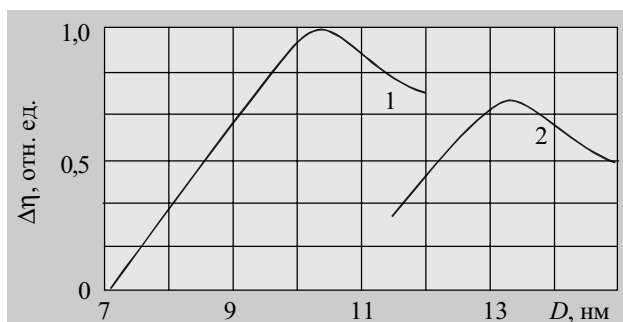


Рис. 3. Зависимость прироста эффективности ТФВ-элементов от диаметра квантовых точек InSb в матрице GaSb: 1 — матрица n-GaSb; 2 — матрица p-GaSb

Из рисунка следует, что оптимальный диаметр КТ, при котором эффективность ТФВ-элемента достигает максимума, составляет порядка 10 нм для матрицы электронного типа проводимости и 13 нм для матри-

цы p-GaSb. Кроме того, при равных прочих условиях формирование массива КТ в матрице n-GaSb позволяет достичь большей эффективности преобразования по сравнению с матрицей дырочного типа проводимости. Это связано с тем, что использование гетеросистем с КТ InSb в матрице n-GaSb обеспечивает оптимальные для ТФВ-элементов энергии оптических переходов в диапазоне 0,5—0,55 эВ (см. табл. 1).

Следует также отметить, что рассчитанные оптимальные размеры КТ являются реально достижимыми как для стандартных технологий получения квантоворазмерных структур (молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение из паров металлоорганических соединений), так и для методов жидкофазной эпитаксии, например, метода импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава [9].

### Выводы

Таким образом, формирование массива квантовых точек InSb позволяет значительно расширить спектральный диапазон fotocувствительности ТФВ-элементов на основе GaSb, что приводит к увеличению их эффективности. С точки зрения достижения оптимального для ТФВ-элементов диапазона энергий оптических переходов (0,5—0,55 эВ) предпочтительным является создание системы КТ в базовой области структуры, легированной донорной примесью, на расстоянии порядка диффузионной длины неосновных носителей заряда.

Расчет термодинамической эффективности ТФВ-элемента с КТ показал, что при уровне легирования материала матрицы  $n=1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и температуре источника излучения  $1500^\circ\text{C}$  оптимальный диаметр КТ составляет порядка 10 нм.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Coutts T. J., Wanlass M. W., Ward J. S., Johnson S. A review of recent advances in thermophotovoltaics / Proc. of 25th PVSC, Washington, May 13—17, 1996.— P. 25—30.
2. Rohr C., Connolly J. P., Barnham K. W. J. et al. InGaAsP quantum well cells for thermophotovoltaics / Pre-print copy of Proc. of 2nd Word Conf. and Exhibition on PV Solar Energy Conversion.— Vienna, July 6—10, 1998.
3. Bimberg D., Grundmann M., Ledenstov N. N. Quantum dot heterostructures.— London: John Wiley & Sons, 1999.
4. Sugawara M. Self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots.— London: Academic Press, 1999.
5. Bimberg D., Ledenstov N. N., Grundmann M. et al. InAs—GaAs quantum pyramide lasers: in situ growth, radiative lifetimes and polarizations properties // Jpn. J. Appl. Phys.— 1996.— Vol. 35, part 1, N 2B.— P. 1311—1319.
6. Евтихийев В. П., Константинов О. В., Матвеевцев А. В., Романов А. Е. Излучение света полупроводниковой структурой с квантовой ямой и массивом квантовых точек // ФТП.— 2002.— Т. 36, вып. 1.— С. 79—86.
7. Grundmann M., Stier O., Bimberg D. InAs/GaAs pyramidal quantum dots: strain distribution, optical phonons and electronic structure // Physical Review B.— 1995.— Vol. 52, N 16.— P. 11969—11981.
8. Cuadra L., Marti A., Luque A. et al. Strain considerations for the design of the quantum dot intermediate band solar cell in the  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  material system / Pre-print copy of Proc. of 17th European PV Solar Energy Conf. and Exhibition.— Munich, October 22—26, 2001.
9. Кулоткина Ф., Марончук И. Е., Шорохов А. В. Выращивание субмикронных слоев при импульсном охлаждении насыщенного раствора-расплава // Письма в ЖТФ.— 1995.— Т. 21, вып. 20.— С. 1—5.