

И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВАХ

Введение. В последние годы наблюдается существенный прогресс в технологии изготовления и исследовании физических свойств $a-Si$ (гидрогенизированного аморфного кремния) как нового материала для оптоэлектроники. Такие его свойства, как хорошая фотопроводимость наряду со сравнительно высоким коэффициентом оптического поглощения в области видимого света и возможность неэпитаксиального выращивания пленки на любой подложке, хорошо удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к новым источникам энергии на основе дешевых солнечных батарей. Ряд различных технологий уже получил значительное развитие в рамках национальных и международных проектов создания возобновляемых источников энергии. В результате для лабораторных образцов солнечных элементов небольшого ($6 \times 6 - 10 \times 10$ мм) размера на основе многослойных структур из $a-Si/a-SiGe$ и $a-Si/поли-c-Si$ достигнута эффективность преобразования энергии более 13% [1]. Для солнечных элементов большей площади (10×10 см) обычно приводятся значения эффективности более 9-10%, в то время как границы эффективности для промышленного производства солнечных элементов массового пользования 7-8% [2]. Аналогичные технологические достижения наблюдаются и в разработках ряда других новых устройств таких, как фотоприемники, устройства изображения, тонкопленочные светодиоды (ТПСД) и т. д.

В данном обзоре рассмотрены и объяснены уникальные с точки зрения современной технологии преимущества тетраэдрических аморфных полупроводников. Представлен ряд последних научных и инженерно-конструкторских усовершенствований в изготовлении оптоэлектронных устройств, показаны и обсуждены достигнутые уровни технологии.

Уникальные преимущества сплавов $a-Si$ как новых электронных материалов. Прежде всего рассмотрим ряд уникальных с точки зрения

физических основ и технологии свойств и преимуществ сплавов $a-Si$ как новых материалов оптоэлектроники.

Высокое значение коэффициента оптического поглощения и большая фотопроводимость в области видимого света. На рис. 1 приведены спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения $a-Si:H$, микрокристаллического $Si:H(\mu c-Si:H)$ и монокристаллического кремния ($c-Si$) [3]. Видно, что коэффициент поглощения $a-Si:H$ и $\mu c-$

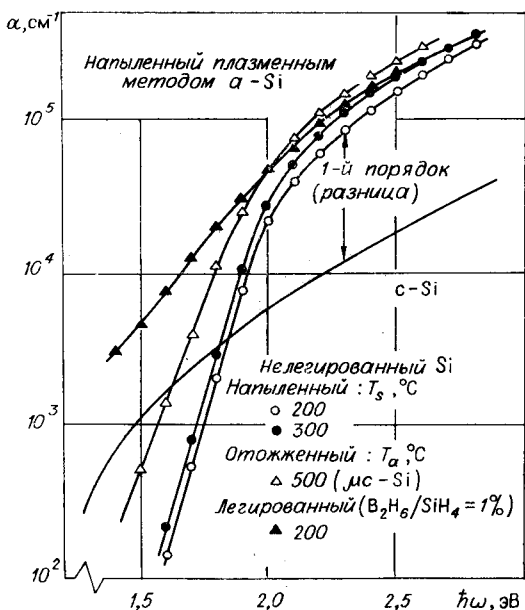


Рис. 1. Сравнение спектров оптического поглощения $a-Si$, $\mu c-Si$ и $c-Si$ вблизи края фундаментального поглощения и в области видимого света

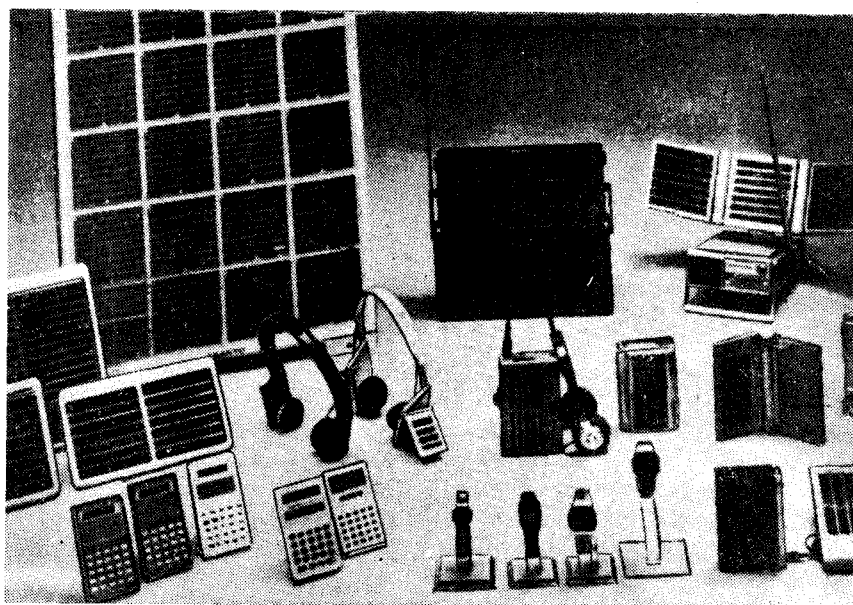


Рис. 2. Солнечные батареи различного типа на основе $a - Si$, напыленного на стекло, сталь и полимерную пленку («Fuji Electric Co. Ltd.»)

$Si:H$ в области длин волн ~ 500 нм (вблизи энергетического максимума спектра солнечного света) более чем на порядок превышает величину коэффициента поглощения в монокристаллическом кремнии. Эти данные показывают, что оптимальная толщина активных слоев в солнечных элементах и (или) фотоприемниках из $a - Si$ может быть значительно меньше, чем в устройствах на основе $c - Si$. Фактически в случае солнечных элементов этот выигрыш увеличивается в 500 раз. Таким образом, использование $a - Si$ более экономично по сравнению с $c - Si$ [4].

Возможность управления валентными электронами. Другим важным свойством гидрогенизированных тетраэдрических аморфных полупроводников является возможность изменения валентных электронов за счет легирования примесями замещения. Такая структурная чувствительность сплавов $a - Si$ позволила получить устройства на основе $p - i - n$ -переходов, аналогичные устройствам из $c - Si$.

Большая площадь неэпитаксиального роста на любой подложке при низкой температуре. Благодаря аморфной структуре $a - Si$ неэпитаксиально выращивается на любой недорогой подложке такой, как сталь [5], стекло [6], керамика [7], пленка [8], которая нуждается лишь в относительно небольшом ($\sim 200-300^\circ C$) нагреве. На рис. 2 приведен ряд примеров солнечных элементов из $a - Si$, напыленного на сталь, стекло или пленку.

Преимущества больших масштабов в массовом производстве. Пленки $a - Si$ могут быть выращены с помощью технологии химического осаждения. Это позволяет легко изготавливать различные структуры на очень больших и даже на искривленных поверхностях в одной рабочей камере с добавлением газа из атомов замещения к газу SiH_4 или SiF_4 . Более того, соединения отдельных элементов изготавливаются в процессе роста пленок $a - Si$ с использованием традиционных фотомаскирующих процессов изготовления интегральных схем, а также лазерной литографии. В результате линия для массового производства может быть выполнена на полностью «сухих» процессах. На рис. 3 приведены доказательства этих уникальных технологических преимуществ: стандартные солнечные элементы NEDO большой площади (40×120 см) из $a - Si$, а также солнечные элементы, используемые на крышах зданий.



Рис. 3. Стандартный модуль (40 × 120 см) солнечных батарей на основе α -Si фирмы NEDO (а); крыша, покрытая солнечными батареями на основе α -Si («Sanyo Electric Co. Ltd.») (б)

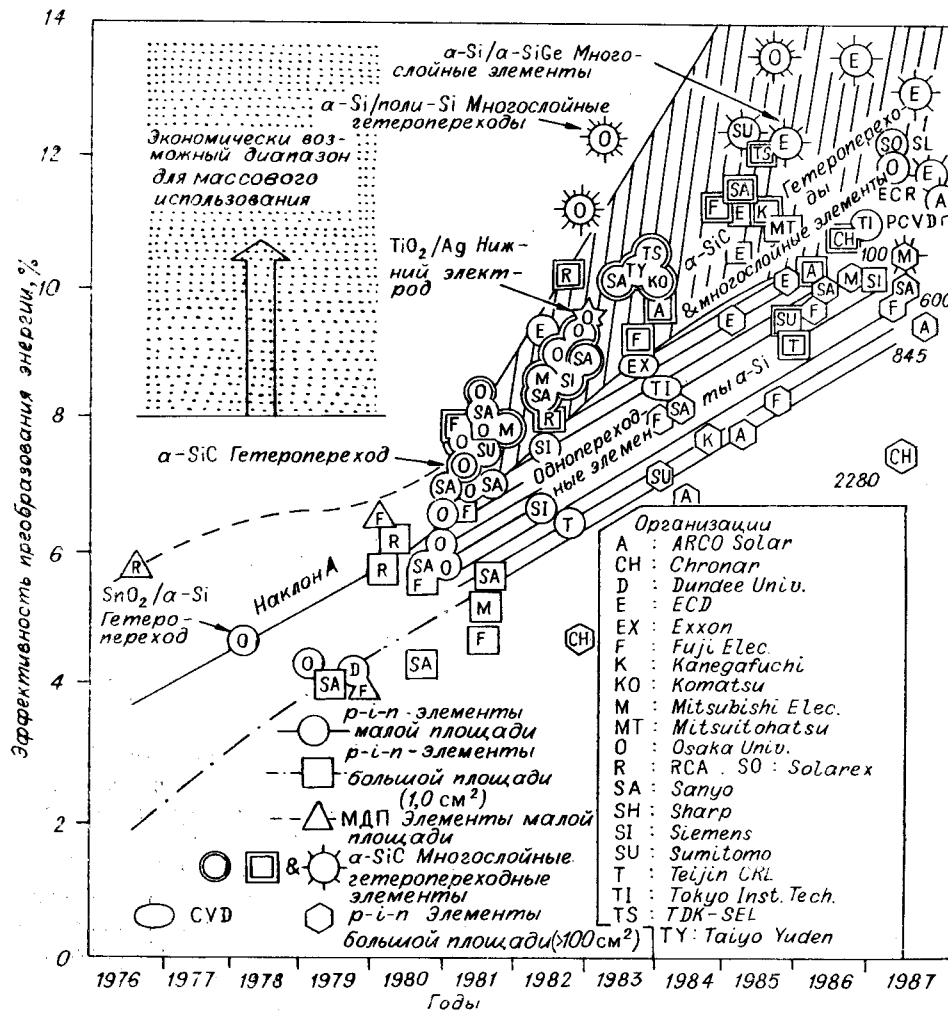
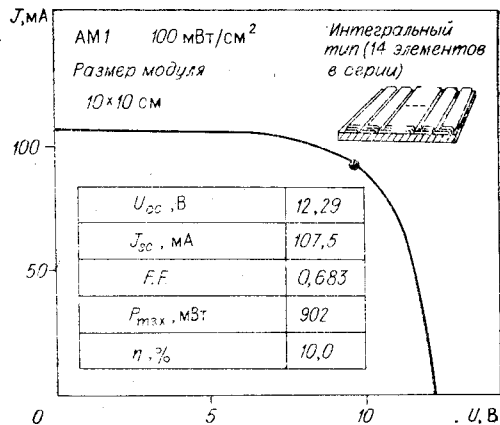


Рис. 4. Изменение эффективности солнечных элементов различного типа на основе переходов α -Si до мая 1987 г. Резкое изменение наклона (1980 г.), связанное с появлением новых материалов — сплавов α -Si типа α -SiC, μ s-Si и α -SiGe

Рис. 5. Вольт-амперные характеристики освещенных солнечных батарей размером 10×10 см интегральных гетеропереходов $a - SiC/a - Si$ [11]



Прогресс в области технологии солнечных элементов на основе $a - Si$. В проектах солнечных батарей наиболее важной задачей является снижение стоимости изготовления солнечных элементов для того, чтобы достичь уровня стоимости традиционных методов генерации электричества. Приведенные в предыдущем разделе аргументы не оставляют сомнений в возможности производства $a - Si$ низкой стоимости. Следующая проблема, на решение которой в последние годы были направлены огромные научные и инженерно-конструкторские силы, состоит в повышении эффективности элементов. Оно шло по пути улучшения качества пленок и поиска новых структурных соединений таких, как $a - SiC/a - Si$ гетеропереходов, многослойных структур [9].

На рис. 4 показана динамика изменений эффективности различного типа солнечных элементов на основе $a - Si$. Начиная с 1981 г. наблюдается резкое увеличение эффективности элементов. В то время как наклон А до 1981 г. соответствовал улучшению качества пленок и прогрессу в изготовлении самих элементов, резкое изменение наклона от А к В, возникшее с 1981 г., явилось следствием развития технологии изготовления солнечных элементов на основе гетеропереходов $a - SiC : H$ [10]. С момента этого изобретения широкозонные окна из $a - Si$ стали обычной технологией для высокоэффективных элементов. Достигнута эффективность 10 % в элементах 10×10 см, изготовленных фирмой «Sanyo» [11] (рис. 5), и 11,8 % в элементах, изготовленных в Университете Осака на пленках SiC p -типа, напыленных плазменным методом [12] (рис. 6, а). На рис. 6, б приведено сравнение значений темновой проводимости σ_D в этих пленках и в пленках $a - SiC$, напыленных традиционным методом тлеющего разряда.

Другим заметным событием, сопроводившим рождение в 1980 г. $a - SiC$, было открытие эпохи сплавов $a - Si$, т. е. фактически успешное изготовление и изучение группы новых материалов таких, как $a - SiGe$, $\mu c - Si$, $a - SiN$ и $a - SiSn$ [13]. Сочетание концепции многослойных элементов [14] с прогрессом физических основ и технологий новых сплавов $a - Si$ [15] инициировало в 1982 г. изучение многослойных солнечных элементов на основе $a - Si$ [16]. Сегодня максимально достигнутая эффективность в этой категории составляет 13,2 % для малых элементов на основе $a - Si/a - SiGe$ -структуры [17], 10,6 % для элементов размером 10×10 см (Mitsubishi Electric Co.) [18] и 13,5 % с многослойными элементами на основе $a - Si/поли - c - Si$ (Университет Осака) [19] (рис. 7).

Открытие возможностей создания сплавов $a - Si$ послужило толчком к изучению сверхрешеток. Активно исследовались сверхрешетки типа $a - Si/a - SiN$ [20], $a - SiC/a - Si$ [21] и $a - Si/a - SiGe$ [22]. Концепция широкозонного «окна» распространена и на сверхрешетки. Использование «окна» на основе $a - SiC/a - SiC$ -сверхрешетки позволило фирме «Solarex» получить эффективность 10,6 % [23], и 11,2 % было достигнуто фирмой «Sanyo» на сверхрешетке $a - SiC/a - Si$ [11].

В последние несколько лет широкое развитие и быстрое распространение получили разнообразные системы энергоснабжения, в частности, в электронных устройствах широкого пользования, в системах перезарядки аккумуляторов, водяных насосов, на крышах автомобилей (рис. 8)

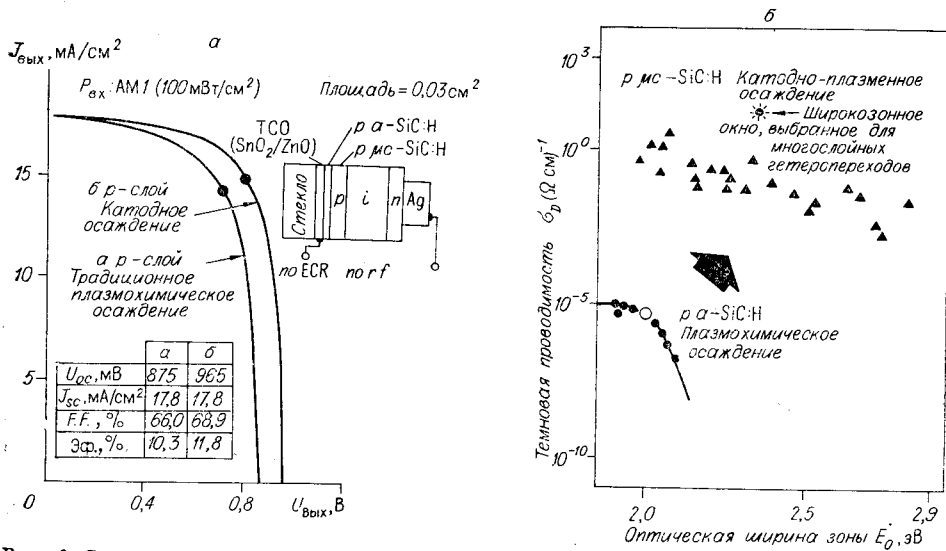


Рис. 6. Сравнение характеристик пленок SiC p-типа с высокой проводимостью, полученных методом катодно-плазменного осаждения и традиционным плазмохимическим осаждением (а); выходные характеристики солнечных элементов на основе гетеропереходов с катодно-плазменным осаждением пропускающего слоя p-SiC и слоя p-Si, приготовленного традиционным плазмохимическим методом [12] (б)

[24]. С другой стороны, использование таких источников энергии все еще остается на стадии эксперимента. Для демонстрации последних достижений в этой области на рис. 9 приведены здание, покрытое фотогальваническими элементами фирмы «Sanyo Electric Co. Ltd.» (а), и станция искусственного климата фирмы NEDO/CRIEPI (б).

Интегральные фотоприемники и системы изображений. В начале 1982 г. группа Куано из фирмы «Sanyo Electric Co. Ltd.» разработала интегральный цветочувствительный приемник на основе a-Si [25]. Потенциальная необходимость в таких устройствах для автоматического распознавания цветов и их идентификации возникла в широком ряде прикладных направлений таких, как медицина, пищевая и сельскохозяйственная промышленность.

Преимущества однородного роста пленок на больших площадях в процессе напыления a-Si:H в плазме тлеющего разряда полностью используются в развитии интегральных фоточувствительных элементов. Пионерские работы по созданию линейных фотоприемников без хранения сигнала выполнены группой из фирмы «Musashino ECL» в 1980 г.

[26], сотрудники фирм «Fuji-Xerox» [27], «Fuji Electric» [28] и «Fujitsu» [29] разработали линейные фотоприемники с запоминанием на основе a-Si. На рис. 10 показан линейный фотоприемник, состоящий из 1728 бит интегральных элементов на основе a-Si. Недавно группа из фирмы «Fuji-Xerox» разработала 21,6-сантиметровый, 118 точек/см управляемый тонкопленочными транзисторами линейный приемник

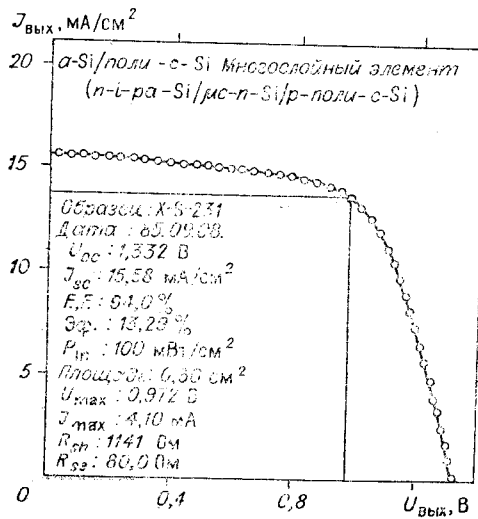


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика освещенного солнечного элемента тандемного типа: a-Si/поли-si AM-1

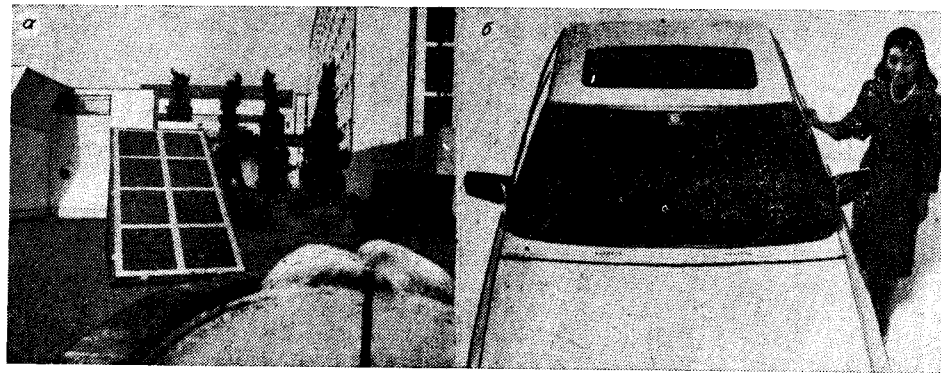


Рис. 8. Области применения солнечных источников питания на основе $a-Si$: а — солнечная батарея для питания водяных насосов («Sharp-ECD Solar Inc.»); б — панель солнечных элементов на крыше автомобиля («Sanyo Electric Co. Ltd.»)

изображений, гибридный с новой БИС, который работает на частоте 2 МГц [30].

Твердотельное устройство цветного изображения на основе фоточувствительных слоев $a-Si$ было также разработано группой из «Hitachi» в 1981 г. [31]. Устройство элемента этого приемника показано на рис. 11, а. Фоточувствительный слой из $a-Si$ размещен прямо на сигнальной МОП-структуре. Создано устройство, состоящее из 485×384 элемента. Его внешний вид приведен на рис. 11, б. Сигнал, накапливаемый в виде заряда на $p-n$ -переходе, считывается через n -МОП-транзистор и тонкий n^+ -слой $a-Si$. На такой слоистой структуре достигается эффективность заполнения фокальной площади 73 %, в то время как обычные устройства изображения на базе приборов с зарядовой связью имеют эффективную апертуру, меньшую 47 % [32]. Освещенность может быть в 250 раз выше, чем уровень насыщения фототока. Благодаря высокой фотопроводимости $a-Si$ разработанные устройства имеют значительно более высокую чувствительность без «расплывания» изображения по сравнению с обычными устройствами.

Применение $a-Si$ в электрофотографии. Стремясь к полному использованию возможности однородного напыления $a-Si$ на больших площадях, в 1979 г. было инициировано развитие электрофотографических слоев $a-Si$ и более 10 групп в мире начали работать в этой области [33]. Принципиально фотослой состоит из четырех функционально разделенных слоев: а) пассивный поверхностный слой (ППС); б) слой,

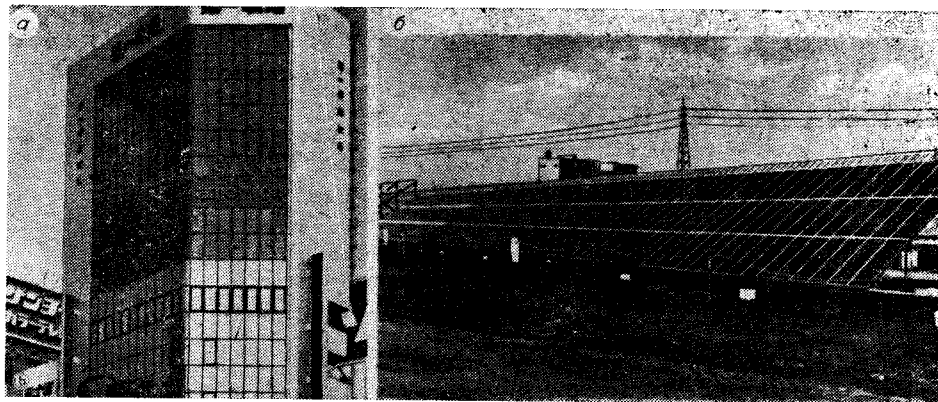


Рис. 9. Примеры солнечного источника питания на основе $a-Si$, размещенного на стенде здания в Токио (а), и солнечных батарей установки искусственного климата NEDO (б)

73

- Коппо М., Okamoto H., Hamakawa Y. // Sol. Energy Mat.—1982.— V. 6.— P. 237.
11. Tsuda S., Nakano S., Kuwano Y. // Proc. MRS Spring Meeting.— Anaheim, California, 1987.— P. E6 — 3.
 12. Hattori Y., Kruangam D., Kato K. e. a. // Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.— New Orleans, 1987.
 13. Hamakawa Y. Current topics in photovoltaics/Ed. T. J. Coutts, J. D. Meakin.— Academic Press Inc., 1985.— Chapt. 3.— P. 111.
 14. Hamakawa Y., Okamoto H., Nitta Y. // Appl. Phys. Lett.— 1979.— V. 35.— P. 187.
 15. Hamakawa Y., Okamoto H. Amorphous Semiconductor— Technologies and Devices.— OHM/North-Holland, 1984.— V. 16.— Chapt. 5.2.— P. 200.

75

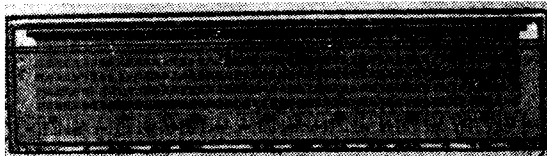


Рис. 10. Внешний вид считывающего устройства из 1728 элементов интегральных $a-Si$ фотодиодов, содержащих 8 бит/мм (размер А4) («Fuji Electric Co. Ltd.») [28]

систему $a-SiN$ (ППС)/ $c-Si$ ($C13-C15$)/ $a-Si$ (BC), а совместно с сотрудниками использовал $a-SiC$ -слои для ППС-BC комбинаций [34]. Существует значительная потребность в развитии ИК-чувствительных высокоскоростных фотопластин для лазерных принтеров малого размера и нового типа устройств информационного копирования. На основе базовых исследований в университете фирма «Kyocera Co.» в ноябре 1981 г. сообщила о первом успешном массовом производстве светочувствительных барабанов из $a-Si$ для электрофотографии, разработанных совместно с группой Кавамуры [35]. Сообщение об устройствах такого типа получено и из «Stanley Electric Co. Ltd.» в мае 1982 г. Значительными преимуществами барабанов на основе $a-Si$ являются: а) длительный срок службы за счет высокой поверхностной твердости; б) высокая чувствительность даже в ИК-области; в) большая температурная стабильность, что позволяет производить операции с высокой скоростью; г) «двухзарядовость» — свойство, которое может быть использовано в новых функциональных устройствах. В 1984 г. фирма «Sanyo» продала копирующие машины с барабанами из $a-SiC/a-Si$. Внешний вид ее представлен на рис. 12. Предприняты попытки создания устройств копирования, использующих фоточувствительный слой $a-Si$, в комбинации с полупроводниковым лазерным диодом и микрокомпьютером [36].

Тонкопленочные светодиоды видимого света. С момента первого наблюдения Панковым [37] инфракрасного излучения из перехода $a-Si$ в 1978 г. изучение электролюминесценции $a-Si$ и его сплавов проводилось несколькими группами. Недавно Круанг с сотрудниками добился успеха в производстве излучателей видимого света на основе $a-SiC$ $p-i-n$ -перехода [38] и разработал, изменяя содержание углерода, многоцветный светодиод с излучением от красного до зеленого цвета. На рис. 13 показаны структура и пример поверхностного свечения светодиода на основе $a-SiC$. Хотя до сих пор яркость таких диодов ниже 10 свечей/м², эти ТПСД имеют ряд заметных преимуществ перед традиционными кристаллическими светодиодами: большую площадь, возможность получить цвет излучения в любой части видимого спектра,

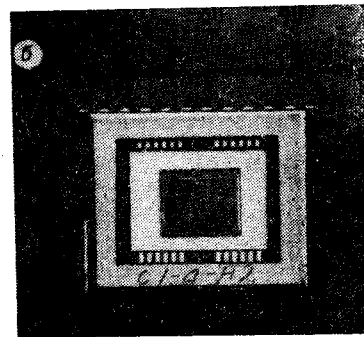
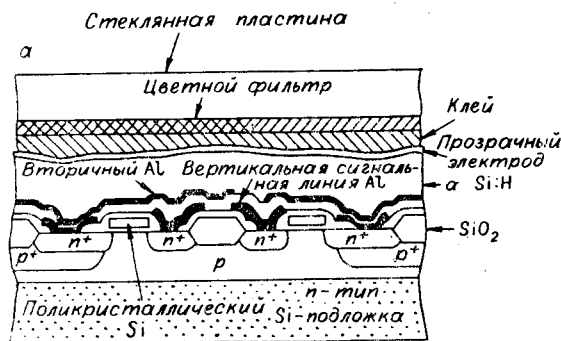
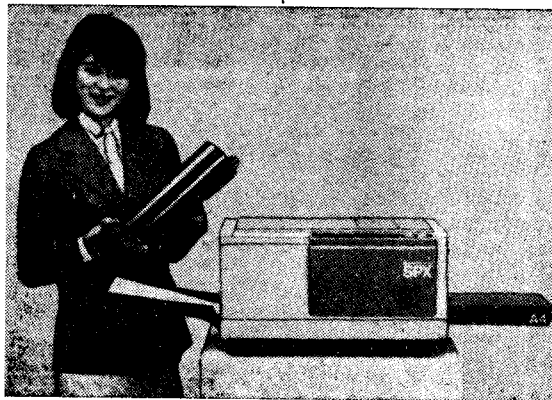


Рис. 11. Твердотельное устройство приема цветных изображений на основе $a-Si$: а — схема устройства; б — внешний вид интегрального приемника («Hitachi Central Research Labs»)

Рис. 12. Высокоскоростная копировальная машина и ее фоточувствительный барабан («Sanyo Electric Co. Ltd.»)



изменения цвета за счет смешения различных цветов в интегральной многослойной структуре. Сочетание интегральных фотоприемников на основе α -Si с такими ТПСД позволит создать новые типы оптоэлектронных интегральных диодов [39]. Проводится серия экспериментальных исследований возможности улучшить эффективность излучения за счет использования широкозонной инжекции носителей, электродов из сверхрешеток и т. д. [40].

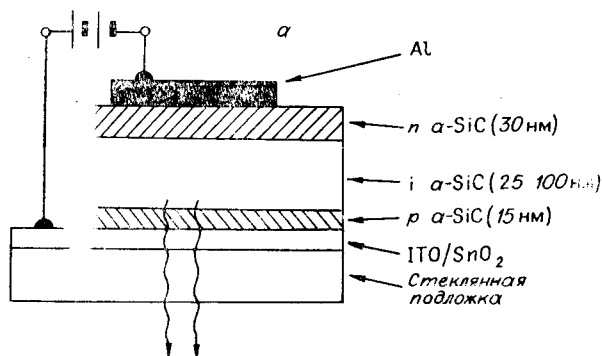


Рис. 13. Схематическая иллюстрация ТПСД на основе переходной структуры из α -SiC (а) и пример его работы в устройстве (б) [40]

ЛИТЕРАТУРА

1. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.—New Orleans, 1987.
2. Hamakawa Y. // Proc. JSPS Committee Meeting.—1986.—N 147.—P. 1.
3. Hamakawa Y. // J. IECE.—Japan, 1985.—V. 68.—P. 109.
4. Review is Given in JARECT./Ed. Y. Hamakawa; Amorphous Semiconductor — Technologies and Devices.—Ohm-North Holland, 1983.—V. 6.
5. Uchida Y., Haruki H. // The 3rd New Energy Industrial Symposium, NEF. Ses 2A-3, 1983.—P. 24.
6. Nakano S., Tarui H., Haku H. e. a. // Proc. 19th IEEE PV Specialists Conf.—New Orleans, 1987.—P. 9E—4.
7. Ishibitsu K., Nitta Y., Kimura K. // J. P. S. Spring Meeting, 1984.
8. Okaniwa H., Asano M., Natatani K. e. a. // J. Appl. Phys.—1982.—V. 21.—Suppl. 21—2.—P. 239.
9. Hamakawa Y. // Scientific American.—1987.—P. 86; Amorphous Semiconductor — Technologies and Devices./Ed. Y. Hamakawa.—OHM/North-Holland, 1984.—V. 16.—P. 1.
10. Hamakawa Y. // International J. Solar Energy.—1982.—V. 1.—P. 125; Tawada Y., Kondo M., Okamoto H., Hamakawa Y. // Sol. Energy Mat.—1982.—V. 6.—P. 237.
11. Tsuda S., Nakano S., Kuwano Y. // Proc. MRS Spring Meeting.—Anaheim, California, 1987.—P. E6—3.
12. Hattori Y., Kruangam D., Kato K. e. a. // Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.—New Orleans, 1987.
13. Hamakawa Y. Current topics in photovoltaics/Ed. T. J. Coutts, J. D. Meakin.—Academic Press Inc., 1985.—Chapt. 3.—P. 111.
14. Hamakawa Y., Okamoto H., Nitta Y. // Appl. Phys. Lett.—1979.—V. 35.—P. 187.
15. Hamakawa Y., Okamoto H. Amorphous Semiconductor — Technologies and Devices.—OHM/North-Holland, 1984.—V. 16.—Chapt. 5.2.—P. 200.

16. Mitchell K., Potter R., Gay R. // 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.—New Orleans, 1987.— P. 1p — 2.
17. Yang J., Ross R., Mohr R., Fournier J. // Ibid.— P. 3c — 8.
18. Iihara T., Takezono S., Sasaki H. e. a. // Ibid.— P. 10p — 3.
19. Hamakawa Y., Matsumoto Y., Zhang-Yang Xu e. a. // Proc. MRS Symposium.— 1986.— V. 70.— P. 481.
20. Hirose M., Naruyama N., Miyazaki S., Ihara Y. // Proc. MRS Spring Meeting.— Palo Alto, 1986.— P. 405.
21. Tsuda S., Haku H., Tarui H. e. a. // MRS Spring Meeting.— Anaheim, 1987.— P. E6 — 3.
22. Cond J. P., Aljishi S., Shen D-S. e. a. // Ibid.— P. E7 — 3.
23. Fortmann C. M., Lange S., O'Dowd J. // Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.— New Orleans, 1987.— P. 3c — 1.
24. Hamakawa Y. // Bussiness Japan.— 1986.— N 6.— P. 28.
25. Nakanø S., Fukatsu T., Takeuchi M. e. a. // Proc. 3rd Sensor Symposium.— 1983.— P. 97.
26. Kagawa T., Matsumoto N., Kumabe K. // Proc. 13th Conf. on Solid State Devices.— Tokyo, 1981.— P. 251.
27. Ozawa K., Takagi N., Hiranaka K. // Spring Meeting JSAPE.— 1982.— P. 4a — z — 5.
28. Nishiura M., Ueno M., Kato T. e. a. // Fuji Electric Reviews.— 1987.— V. 33.— P. 13.
29. Matsumura M., Hayama H., Nara Y., Ishibashi K. // Proc. 13th Conf. on Solid State Devices.— Tokyo, 1981.— P. 311.
30. Ito H., Suzuki T., Nobue M. e. a. // Proc. MRS Spring Meeting.— Anaheim, 1987.— P. E9—3.
31. Baji T., Shimomoto Y., Matsumaru H. e. a. // Proc. 13th Conf. on Solid State Devices.— Tokyo, 1981.— P. 269.
32. Ishioka S., Imamura Y., Takasaki Y. e. a. // Proc. 14th Conf. on Solid State Devices.— Tokyo, 1982.— P. 461.
33. Kawamura T., Yamamoto N. // Ibid.— P. 311.
34. Shimizu I., Oda S., Saitø K. e. a. // J. Phys., Paris, 1981.— V. 42.— P. C4—1123.
35. Nakayama Y., Natsuhara T., Nkano M. e. a. // Proc. 14th Conf. on Solid State Devices.— Tokyo, 1982.— P. 453.
36. Fukatsu T., Kuwano Y. // Proc. of JSPS.— N125. Committee Meeting. 113 the Conf., 1985.— P. 433.
37. Pankove J. D., Carlson D. E. // Appl. Phys. Lett.— 1976.— V. 29.— P. 620.
38. Kruangam D., Endo T., Deguchi M. e. a. // Optoelectronics — Device and Technologies.— 1986.— V. 1.— P. 67; Extended Abstracts of 1986 International Conf. on SSDM.— Tokyo, 1986.— P. 683.
39. Hamakawa Y., Kruangam D., Okamoto H., Takakura H. // Proc. ESSDERC'87.— Bologna, Italy, Sept., 1987.
40. Kruangam D., Deguchi M., Endo T. e. a. // Proc. MRS Spring Meeting.— Anaheim, 1987.— P. 64.

Поступила в редакцию 5 января 1988 г.

УДК 621.315.5/61 : 537.311.33

В. Д. АНЦЫГИН, Р. С. МАДОЯН, А. А. СОКОЛОВ, О. А. ХАЧАТУРЯН
(Ереван — Новосибирск)

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НИОБАТА — ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

Введение. Современный уровень развития интегральной оптики, наряду с дальнейшей разработкой ее элементной базы, характеризуется стремлением к созданию монолитных и гибридных оптических интегральных схем, которые найдут применение в различных системах оптической обработки информации, а также в волоконно-оптических линиях связи.

Анализ тенденций развития новых направлений электроники показывает возрастание роли диэлектрических материалов, в первую очередь нецентросимметричных пьезо- и сегнетоэлектриков [1—4]. Расширение числа тонкопленочных структур на основе сегнетоэлектриков, вовлекаемых в сферу практического использования, сопровождается детальным изучением комплекса разнообразных физико-химических свойств веществ, совершенствованием технологии их получения. Это позволяет в дальнейшем создавать материалы с заранее заданными физическими