

УДК 621.382.2/3

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОВОЛЬТНОГО
ВОЛНОВОДНОГО ФОТОДЕТЕКТОРА,
СОСТАВЛЕННОГО ИЗ ДИОДОВ ШОТТКИ,
НА СТРУКТУРЕ Ge—Si С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge
ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ТЕРМОФОТОГЕНЕРАТОРОВ***

Н. А. Паханов¹, О. П. Пчеляков¹, А. И. Якимов¹, А. В. Войцеховский²

¹*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*

²*Томский государственный университет,
634050, г. Томск, ул. Ленина, 36
E-mail: pakhanov@isp.nsc.ru*

Показана возможность создания высоковольтного волноводного фотодетектора, составленного из диодов Шоттки, на структуре Au/Ge—Si с квантовыми точками Ge, псевдоморфными к кремниевой матрице, обеспечивающая существенное увеличение внешнего квантового выхода и напряжения холостого хода. На таком фотодетекторе продемонстрировано значительное увеличение и расширение фоточувствительности вплоть до $\lambda = 2,1$ мкм, что совпадает с основным диапазоном излучения чёрного (серого) тела при практически используемых в термофотогенераторах температурах эмиттеров 1200–1700 °С. Необходимым условием получения такого состояния ансамбля квантовых точек Ge молекулярно-лучевой эпитаксией является низкая температура роста (250–300 °С). Установлено, что ниже края поглощения Si фотоответ на рассматриваемых фотодетекторах определяется двумя основными механизмами: поглощением на ансамбле квантовых точек Ge и эмиссией Фаулера. Анализ спектров комбинационного рассеяния на оптических фонах структур Ge—Si показал, что величина квантовой эффективности фотодетекторов на их основе в первом случае обуславливается степенью неоднородной релаксации напряжений в массиве квантовых точек Ge. Фотоответ, связанный именно с квантовыми точками Ge, проявляется на диодах Шоттки со сверхтонким промежуточным окисным слоем SiO₂, который устраняет второй механизм. При дальнейшей разработке предложенная архитектура фотодетектора с псевдоморфными квантовыми точками Ge может быть использована как для портативных термофотогенераторов, так и для волоконно-оптических систем передачи информации на длинах волн, отвечающих основным телекоммуникационным стандартам ($\lambda = 0,85, 1,3$ и $1,55$ мкм), на основе кремниевой технологии.

Ключевые слова: термофотовольтаика, диод Шоттки, высоковольтный фотодетектор, квантовые точки Ge—Si.

DOI: 10.15372/AUT20170213

Введение. На протяжении полувека существования термофотовольтаика уверенно занимает свою достаточно специфическую нишу в преобразовании энергии теплового излучения в электрическую [1]. Сущность и назначение термофотовольтаических генераторов (ТФГ) состоит в том, чтобы, как минимум, часть неиспользуемой бесплатной энергии можно было преобразовать в электричество. Для бытового применения такие ТФГ уже созданы [2]. В последнее время значительно вырос интерес к малоразмерным (портативным) ТФГ, которые могут широко использоваться в военных и гражданских целях [3–6].

Ключевым элементом такого ТФГ наряду с микрогорелкой (эмиттером) и селективным фильтром является фотодетектор (ФД) из полупроводника (ПП) с узкой запрещённой зоной. Теоретическое и полуэмпирическое моделирование показало, что оптимальная об-

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-12-00023).

ласть энергии запрещённой зоны ФД составляет 0,75–0,4 эВ при работе с эмиттером из чёрного (серого) тела при практически используемых в термофотогенераторах температурах 1200–1700 °С. Среди соединений III–V наиболее подходящий материал — прямозонный полупроводник GaSb с энергией фотовозбуждения $E_g = 0,69$ эВ, т. е. он является фоточувствительным начиная с $\lambda = 1,8$ мкм [7–9]. В то же время GaSb — весьма дорогой материал, что ограничивает его применение в термофотовольтаике. Поэтому следует проанализировать возможности создания ТФГ на основе кремниевых ФД, действующих в диапазоне энергий 0,75–0,4 эВ, что ниже края поглощения Si.

В предлагаемой работе такая возможность показана для структур Si–Ge с псевдоморфным массивом квантовых точек (КТ) Ge, полученных на Si с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [10]. Энергетический спектр КТ Ge в данных структурах и связанные с ним возможные оптические переходы в указанной спектральной области рассмотрены в [11]. В этой же работе на структурах Si–Ge с КТ наблюдалась фотопроводимость, связанная с прямыми оптическими переходами между дырочными уровнями КТ Ge и электронными состояниями Si. Эксперименты, проведённые ранее (например, [12–15]), даже на структурах со многими слоями КТ, продемонстрировали величину фототовета (ФО), недостаточную для эффективной работы ТФГ при нормальном падении излучения. Данный факт связан со слабым поглощением длинноволновых фотонов из-за малой плотности квантовых точек или недостаточной толщины многослойной структуры. Отметим, что количество слоёв квантовых точек, разделённых слоями базового материала (спейсерами), доведённое до 100 и выше, технологически затруднительно и практически нецелесообразно, поскольку ухудшается качество p – n -перехода. При изготовлении многослойной структуры используются материалы, характеризующиеся разными постоянными кристаллической решётки, что обуславливает наличие встроенных механических напряжений и в конечном счёте при большой суммарной толщине введение структурных дефектов — дислокаций несоответствия. Чтобы обойти эти проблемы, была предложена конструкция ФД [16] в виде диода Шоттки (ДШ), основанная на многократном отражении света от внешних металлических зеркал-электродов на структуре Au/Ge–Si с КТ Ge, показанная на рис. 1.

Устройство работает следующим образом: свет вводится под углом к плоскости зеркальных контактов, частично поглощается в слое базового ПП, слоях КТ, практически не поглощается в тонких n^+ - и p^+ -слоях и далее многократно зеркально отражается от верхнего, нижнего и торцевого зеркальных контактов. Наиболее длинный оптический путь при этом проходят поглощаемые в слоях КТ фотоны, что и обеспечивает их дополнительное

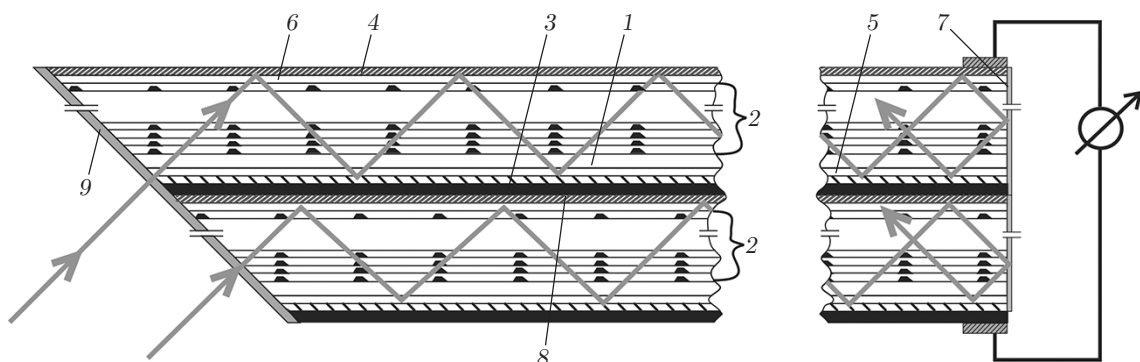


Рис. 1. Идентичные структуры ДШ с КТ, склеенные проводящим клеем (1 — слой базового ПП, 2 — многослойная структура квантовых точек, 3, 4 — омический и выпрямляющий зеркальные контакты, 5 — Si (p^+), 6 — Si (n^+), 7 — торцевое зеркало, 8 — проводящий клей, 9 — просветляющее покрытие)

поглощение по сравнению со случаем нормального падения света. Поглощённые в слоях КТ и базовом слое ПП фотоны генерируют свободные электроны и дырки, которые за счёт встроенного тянущего электрического поля и/или диффузии достигают n^+ - и p^+ -областей соответственно и таким образом генерируют ЭДС. В перспективе может быть создана составная структура из склеенных проводящим клеем (соединённых последовательно) идентичных волноводных ДШ, как показано на рис. 1. Понятно, что составной ФД может содержать значительно большее число ДШ и обеспечить повышение напряжения холостого хода, которое равно сумме напряжений составляющих его ДШ. Поскольку излучение одновременно падает на все ДШ, входящие в пакет, каждый из них вносит свой вклад в формирование ЭДС.

В [17] установлено, что одной из основных причин слабого поглощения света массивом КТ Ge в Si является неоднородная релаксация напряжений. Напряжения, возникающие в структурах Si—Ge из-за значительной разницы постоянных решёток Si и Ge ($\Delta a/a \approx 0,04$), могут релаксировать в результате образования дислокаций несоответствия, диффузионного перемешивания Si с Ge [18] и образования различного рода точечных дефектов [19]. Этот негативный фактор неоднородности устраняется в массиве КТ Ge, псевдоморфных к матрице Si, т. е. КТ Ge когерентны подложке Si [17].

Эксперимент. В данной работе изучается возможность использования структур Si—Ge с массивом квантовых точек германия, псевдоморфных к матрице Si, для архитектуры фотодетектора в виде диода Шоттки. С этой целью исследовались спектры фотоЭДС многослойных (17 периодов) структур Si—Ge с КТ, полученных методом МЛЭ. Технология выращивания и микроструктурный анализ подробно описаны в [19].

В [11] на аналогичных структурах измерялся спектр латеральной фотопроводимости при температуре $T = 78$ К, показавший заметный ФО в области 1,2–0,3 эВ, обусловленный оптическими переходами между дырочными уровнями КТ и электронными состояниями в Si. Приведена также энергетическая схема структуры Ge—Si с квантовыми точками Ge. Для измерений фотоЭДС в случае нормального падения света на структуры напылялся полупрозрачный слой золота. Перед напылением на поверхности формировался сверхтонкий окисный слой в 68 % HNO_3 по технологии NAOS (Nitric Acid Oxidation of Si) [20]. В отличие от исследований [12, 14, 15–21] слои КТ выращивались при низкой температуре

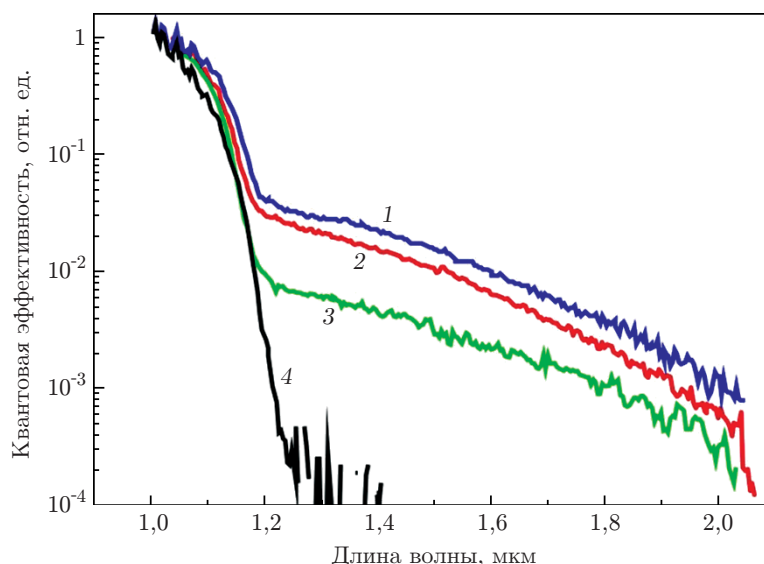


Рис. 2. Типичные спектры КЭ диодов Шоттки (1 и 2 — спектры образца ДШ-1 при латеральной и нормальной засветках, 3 и 4 — спектры аналогичных образцов ДШ-2 и ДШ-3 при нормальной засветке)

($T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$), что примерно в 20 % случаев позволяло получать структуры с высокой долей КТ, псевдоморфных к матрице Si. Спектры квантовой эффективности (КЭ) типичных ДШ на таких структурах показаны на рис. 2.

Квантовая эффективность соответствует нормированным на единицу спектрам фото-ЭДС при $\lambda = 1 \text{ мкм}$, когда ФО определяется собственным поглощением Si и должен быть эквивалентным для одинаково приготовленных ДШ. Ниже края поглощения Si на этих ДШ наблюдается ярко выраженное плечо КЭ, рекордное по величине и протяжённости (до энергии 0,6 эВ, т. е. до длины волны света 2,1 мкм). Так, квантовая эффективность при длине волны 1,4 мкм для ДШ-1 (кривая 2) составляет 2 % относительно края собственного поглощения Si, что, видимо, является лучшим результатом, полученным на таких структурах в настоящее время. В этом спектральном диапазоне КЭ связана с оптическими переходами между дырочными уровнями КТ и электронными уровнями в Si. Величина и протяжённость КЭ ниже края поглощения Si критически менялись от образца к образцу вплоть до полного исчезновения КЭ (ДШ-3, кривая 4).

Обсуждение результатов. По нашему мнению, в данном случае величина КЭ прежде всего зависит от степени неоднородной релаксации напряжений в массиве КТ Ge. Утверждение следует из анализа спектров комбинационного рассеяния на оптических фонах в разрешённой и запрещённой поляризациях (рис. 3) таких структур [19]. Этот метод позволяет выделить два типа островков Ge: первый тип соответствует КТ, псевдоморфным к матрице Si, второй тип — дефектным островкам, в которых напряжения неоднородно релаксировали. Отношение интегральных интенсивностей фоновых линий в разных поляризациях даёт возможность рассчитать количество двух типов островков в массиве КТ

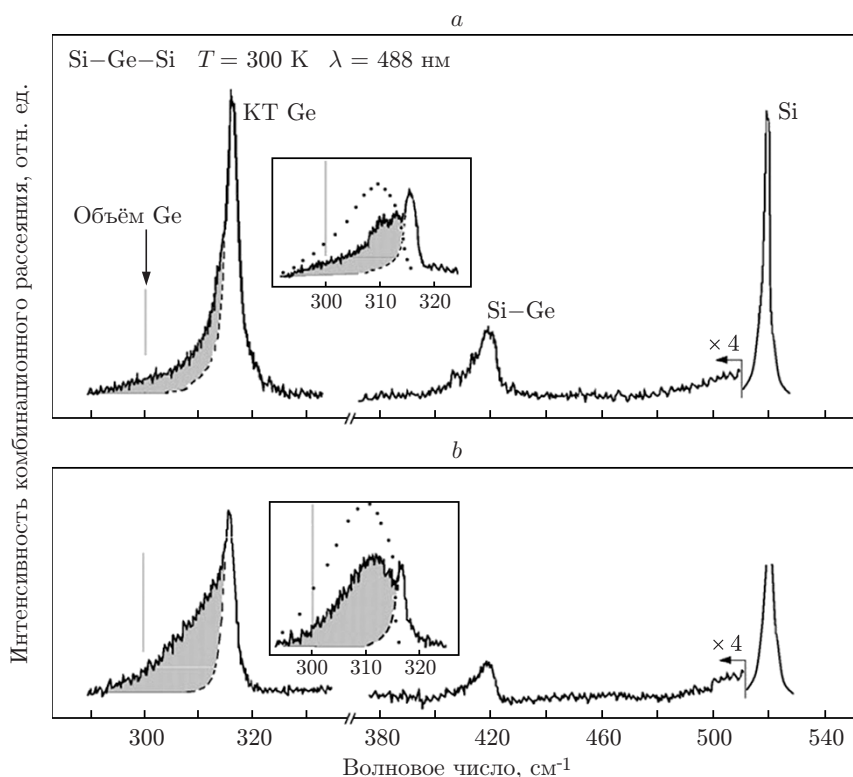


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния многослойных образцов Si—Ge с КТ Ge, измеренные в разрешённой поляризации: для ДШ-1 (a) и ДШ-2 (b). На вставках показаны фоновые линии образцов Ge, полученные в геометрии запрещённой поляризации

Ge [19]. Так, относительное количество дефектных островков в образце ДШ-1 (рис. 3, *a*) составляет 30–35 %, а в образце ДШ-2 (рис. 3, *b*) — 70–80 %. Численное значение этого параметра можно рассматривать как степень однородности массива квантовых точек. Из рисунка видно, что КЭ образца ДШ-1 при $\lambda = 1,4$ мкм в 3–4 раза превышает эффективность образца ДШ-2. Из чего следует, что КЭ рассматриваемых образцов ДШ значительно возрастает с увеличением относительного количества псевдоморфных квантовых точек. Это связано с тем, что дискретные уровни дырок в отдельной КТ Ge возникают из-за их локализации в потенциальной яме, обусловленной разрывом валентной зоны E_v между Ge и Si. Для псевдоморфного состояния $E_v = 0,84$ эВ, и разрыв уменьшается до 0,3 эВ при полной релаксации напряжения. В результате этой зависимости интегральный спектр дырок в массиве КТ из-за неоднородности остаточных напряжений получает дисперсию в интервале энергий, сравнимых с E_v [19], что приводит к уменьшению плотности состояний и уменьшению коэффициента поглощения света. Именно такой случай реализуется в образце ДШ-2, в котором напряжения основной части островков Ge релаксировали неоднородно. В образце ДШ-1 большая часть островков в массиве КТ псевдоморфны к Si, соответственно выше плотность состояний, коэффициент поглощения света и, следовательно, квантовая эффективность, которая, таким образом, определяется степенью неоднородной релаксации напряжений в массиве КТ Ge.

Проведённый анализ [19] может рассматриваться как метод определения однородности массива КТ Ge и применимости структур Si–Ge для создания эффективных фотодетекторов. Кроме того, в структурах Si–Ge с КТ Ge, находящимися в псевдоморфном состоянии, значительно меньше дислокаций и различного рода дефектов, что, в свою очередь, сохраняет время жизни и эффективность собирания носителей заряда, которые обуславливают величину ФО.

Для сопоставления эффективности обычной и волноводной архитектур ФД были измерены спектры квантовой эффективности образца ДШ-1 при латеральной и нормальной засветках, показанные на рис. 2 (1 и 2). Кривая 1 измерена при вводе излучения в торец образца. Видно значительное возрастание КЭ за счёт многократного отражения от зеркальных контактов, которое при $\lambda = 1,4$ мкм составляет примерно 2,5 раза. Понятно, что при сплошных выпрямляющем и тыльном зеркальных контактах увеличение должно быть значительно больше. Оценки показывают, что при реальном значении коэффициента отражения $R = 0,98$ для обоих зеркальных контактов, величине квантовой эффективности от 1 до 4 % (при нормальном падении света (см. рис. 2)) на одном ДШ толщиной 100 мкм и длиной 5 мм латеральная КЭ должна составлять от 40 до 85 %.

Отметим, однако, что существует альтернативный механизм формирования спектров ФО структур металл–полупроводник ниже края собственного поглощения Si. Это может быть эмиссия Фаулера, т. е. надбарьерное прохождение фотовозбуждённого электрона из металла в полупроводник (рис. 4, вставка) при энергии фотонов меньше края собственного поглощения кремния. Высота барьера на границе Au — Si близка к 0,8 эВ, что соответствует энергии фотона с длиной волны 1,55 мкм. Для выявления возможного вклада данного механизма в ФО исследуемых структур были проведены контрольные эксперименты с ДШ без КТ. Установлено, что их вклад в ФО определяется состоянием поверхности кремния непосредственно перед напылением металла. Эмиссия Фаулера наблюдалась при напылении полупрозрачного слоя Au на свежетравленную поверхность, т. е. пока не успевал вырасти окисный слой заметной толщины. Типичные спектры КЭ ДШ, приготовленного таким образом, в том числе и при обратном смещении, показаны на рис. 4.

Вид спектра и длинноволновый порог эффекта явно указывают на его фаулеровскую природу. При напылении полупрозрачного слоя Au на поверхность со сверхтонким окисным слоем, приготовленным по технологии NAOS, длинноволновое плечо в спектрах ФО

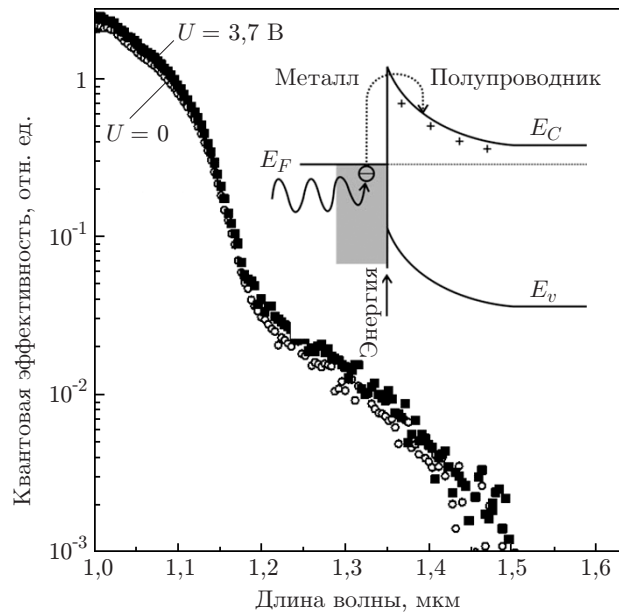


Рис. 4. Спектры квантовой эффективности ДШ без КТ при напылении Au на свежетравленную поверхность Si при различных напряжениях

практически не проявлялось. Типичные спектры КЭ таких образцов при нормальном падении света (нормальная геометрия) показаны на рис. 5. Отсутствие плеча связано с тем, что широкозонный окисел (SiO_2), несмотря на небольшую толщину (10–15 Å) [20], не позволяет электронам при энергии фотовозбуждения меньше E_g кремния проникать из металла в ПП из-за большой высоты потенциального барьера (см. вставку на рис. 5).

Для увеличения (и дополнительной проверки) возможного вклада механизма Фаулера в длинноволновое плечо ФО ДШ с промежуточным окисным слоем были измерены спектры образцов в волноводном варианте. При торцевой засветке вклад данного механизма должен был бы усилиться за счёт многократного отражения длинноволнового света внутри ПП

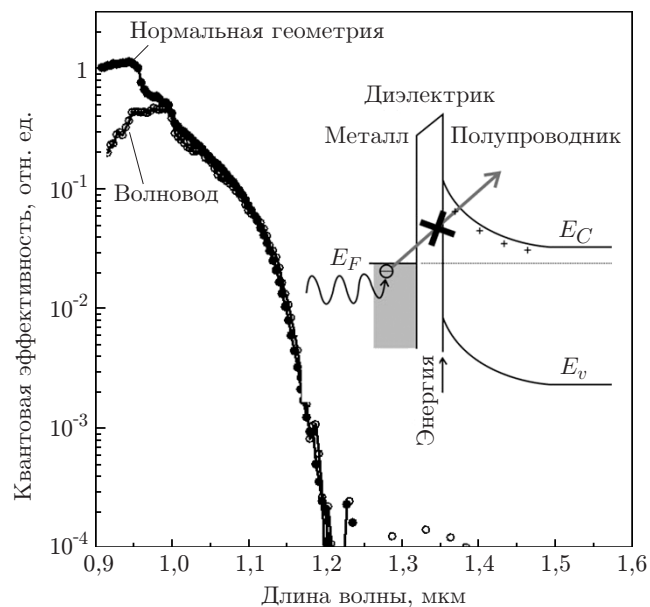


Рис. 5. Спектры квантовой эффективности ДШ без КТ при напылении Au на поверхность Si с окисным слоем SiO_2 , приготовленным по технологии NAOS

от металлических контактов-зеркал. Однако, как видно из рис. 5, «хвост» даже в этом случае не наблюдается.

Заключение. Проведённые в данной работе исследования продемонстрировали возможность создания на структурах Ge—Si с псевдоморфным массивом квантовых точек Ge к кремниевой матрице высоковольтных фотодетекторов для портативных термофотогенераторов на основе кремниевой технологии. Предложена эффективная архитектура фотодетектора на основе диода Шоттки, обеспечивающая повышение напряжения холостого хода, кратного числу идентичных волноводных ДШ. Показано, что для увеличения КЭ и расширения спектральной чувствительности ФД следует использовать структуры, выращенные МЛЭ при низких температурах (250–300 °С). Установлено, что КЭ в ДШ на структурах Ge—Si с квантовыми точками Ge определяется степенью неоднородной релаксации напряжений в массиве Ge КТ и эмиссией Фаулера, которая может быть удалена за счёт создания в ДШ промежуточного окисного слоя по технологии NAOS. При дальнейшей разработке фотоприёмника предложенной архитектуры он может быть использован как для портативных ТФГ, так и для волоконно-оптических систем передачи информации на длинах волн, отвечающих основным телекоммуникационным стандартам ($\lambda = 0,85, 1,3$ и $1,55$ мкм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Nelson R. E.** A brief history of thermophotovoltaic development // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. **18**, N 5. P. S141–S143.
2. **Fraas L. M., Avery J. E., Huang H. X.** Thermophotovoltaic furnace-generator for the home using low bandgap GaSb cells // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. **18**, N 5. P. S247–S253.
3. **Yang W., Chou S.-K., Shu C. et al.** Development of a prototype micro-thermophotovoltaic power generator // *Journ. Phys. D: Appl. Phys.* 2004. **37**, N 7. P. 1017–1020.
4. **Xue H., Yang W., Chou S.-K. et al.** Microthermophotovoltaics power system for portable MEMS devices // *Microscale Thermophysical Eng.* 2005. **9**, Is. 1. P. 85–97.
5. **Li J., Chou S.-K., Yang W., Li Z. W.** Experimental and numerical study of the wall temperature of cylindrical micro combustors // *Journ. Micromech. and Microeng.* 2009. **19**, N 1. 015019.
6. **Li Y.-H., Lien Y.-S., Chao Y.-C., Dunn-Rankin D.** Performance of a mesoscale liquid fuel-film combustion-driven TPV power system // *Progress in Photovoltaics: Res. and Appl.* 2009. **17**, Is. 5. P. 327–336.
7. **Andreev V. M., Khvostikov V. P., Paleeva E. V. et al.** GaAs and GaSb based solar cells for concentrator and thermophotovoltaic applications // *Proc. of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.* Washington, USA, 1996. P. 143–146.
8. **Хвостиков В. П., Хвостикова О. А., Газарян П. Ю. и др.** Термофотозлектрические преобразователи теплового и концентрированного солнечного излучения // *Физ. и техн. полупроводников.* 2004. **38**, вып. 8. С. 988–993.
9. **Andreev V. M., Khvostikov V. P., Larionov V. R. et al.** Tandem GaSb/InGaAsSb thermophotovoltaic cells // *Proc. of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.* Anaheim, USA, 1997. P. 935–938.
10. **Mo Y.-W., Savage D. E., Swartzentruber B. S., Lagally M. G.** Kinetic pathway in Stranski—Krastanov growth of Ge on Si(001) // *Phys. Rev. Lett.* 1990. **65**, Is. 8. P. 1020–1023.
11. **Talochkin A. B., Chistokhin I. B., Markov V. A.** An electron-hole spectrum of Ge/Si structures with Ge quantum dots: Photoconductivity measurements // *Nanotechnology.* 2009. **20**, N 17. 175401.

12. **Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Proskuryakov Yu. Yu. et al.** Normal-incidence infrared photoconductivity in Si $p-i-n$ diode with embedded Ge self-assembled quantum dots // Appl. Phys. Lett. 1999. **75**, Is. 10. P. 1413–1415.
13. **Tong S., Liu J. L., Wan J., Wang K. L.** Normal-incidence Ge quantum-dot photodetectors at 1.5 μm based on Si substrate // Appl. Phys. Lett. 2002. **80**, Is. 7. 1189.
14. **Vakulenko O. V., Kondratenko S. V., Nikolenko A. S. et al.** Photoconductivity spectra of Ge/Si heterostructures with Ge QDs // Nanotechnology. 2007. **18**, N 18. 185401.
15. **Valakh M. Ya., Dzhagan V. M., Yukhymchuk V. O. et al.** Optical and photoelectrical properties of GeSi nanoislands // Semicond. Sci. Technol. 2007. **22**, N 4. P. 326–329.
16. **Пат. 2383083 РФ.** Солнечный элемент (варианты) /Н. А. Паханов, А. И. Никифоров, О. П. Пчеляков и др. Оpubл. 27.02.2010, Бюл. № 6.
17. **Talochkin A. B., Markov V. A., Mashanov V. I.** Inelastic strain relaxation in the Ge quantum dot array // Appl. Phys. Lett. 2007. **91**, Is. 9. 093127.
18. **Capellini G., de Seta M., Evangelisti F.** SiGe intermixing in Ge/Si(100) islands // Appl. Phys. Lett. 2001. **78**, Is. 3. P. 303–305.
19. **Talochkin A. B., Cherkov A. G.** Raman determination of uniformity of multilayer Si/Ge structures with Ge quantum dots // Nanotechnology. 2009. **20**, N 34. 345702.
20. **Kobayashi H., Maida O., Takahashi M., Iwasa H.** Nitric acid oxidation of Si to form ultrathin silicon dioxide layers with a low leakage current density // Journ. Appl. Phys. 2003. **94**, Is. 11. P. 7328–7335.
21. **Kondratenko S. V., Nikolenko A. S., Vakulenko O. V. et al.** Band offsets and photocurrent spectroscopy of Si/Ge heterostructures with quantum dots // Nanotechnology. 2008. **19**, N 14. 145703.

Поступила в редакцию 11 ноября 2016 г.
