

Nanodrutu InP do zastosowań w fotowoltaice

Ewa Dumiszewska¹, Kacper Grodecki², Aleksandra Krajewska¹, Iwona Józwik¹,
Włodzimierz Strupiński¹

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa
e-mail: ewa.dumiszewska@itme.edu.pl,
tel.: (+48) 22 8353041 wew. 436

² Wojskowa Akademia Techniczna,
Wydział Nowych Technologii i Chemii,
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: kacper.grodecki@wat.edu.pl,
tel.: +48 261 839 374

Streszczenie: W pracy zaprezentowano technologię wytwarzania nanodrutów InP na podłożach InP o orientacji (100) oraz (111)B oraz nanodrutów GaAs na podłożach GaAs o orientacji (100) i (111). Nanodrutu zostały wykonane za pomocą metody Epitaksji z Fazy Gazowej z Użyciem Związków Metaloorganicznych (MOVPE). Jako katalizator wzrostu wykorzystano nanocząstki złota o średnicy ~ 30 nm. Wszystkie prace zostały wykonane w zakładzie Epitaksji i Charakteryzacji Związków Półprzewodnikowych ITME.

Słowa kluczowe: epitaksja, nanodrutu, InP, ogniwa słoneczne

InP nanowires for photovoltaic applications

Abstract: In this work the production methods of InP nanowires on InP (100) and (111)B substrates and GaAs nanowires on (100) and (100) substrates are presented. The nanowires were grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE). Gold nanoparticles having a diameter of around 30 nm were used as a growth catalyst. All growth processes were carried out in the Department of Epitaxy and Characterization of ITME.

Key words: epitaxy, nanowires, InP, solar cell

1. Wstęp

Zakłada się, że globalne zużycie energii ma po roku 2050 przekroczyć 30 TW, czyli prawie podwoić wartość obecną [1]. Ta kłopotliwa sytuacja spowodowała dużo większe zainteresowanie odnawialnymi źródłami energii. Jednym z najbardziej obiecujących jest fotowoltaika (PV), która pozwala przekształcić energię słoneczną bezpośrednio w elektryczną. Pomimo olbrzymiego potencjału fotowoltaiki, jej zastosowanie ogranicza się obecnie tylko do 1% globalnego dostarczania energii [2]. Jednym z głównych czynników powodujących szerokie rozpowszechnianie się fotowoltaiki są jej niska gęstość energii, mała wydajność oraz stosunkowo wysoki koszt w porównaniu do innych źródeł energii. Oznacza to, że obecnie technologia PV może jedynie rywalizować na obszarach o wysokim nasłonecznieniu, albo dzięki dopłatom rządowym.

Jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących ogniwa słoneczne jest ich wydajność konwersji (PCE), to znaczy wydajność z jaką światło słoneczne może być przetwarzane na energię elektryczną. W branży PV największy nacisk kładzie się na zwiększenie PCE zmniejszając jednocześnie koszty produkcji. Większa

część rynku PV to ogniwa słoneczne składające się ze złącza p-n wytworzonego w mono lub polikrystalicznym podłożu Si. Fotowoltaika drugiej generacji to fotowoltaika cienkowarstwowa mająca na celu zredukowanie kosztów wytworzenia przez zmniejszenie ilości zużytego materiału oraz osadzania złącz na niedrogich podłożach takich jak plastik, szkło i folie metaliczne [3]. W celu ograniczenia wyżej wspomnianych limitów, wiele ośrodków na świecie próbuje wytwarzać ogniwa o sprawności przekraczającej limit Shokleya-Queissera, tj. powyżej 30% (mierzone w warunkach bez koncentrowania światła) dla pojedynczego złącza p-n, jednocześnie nie powodując podniesienia kosztów [4]. Najwyższe sprawności w tej kategorii otrzymuje się dla wielozłączowych ogniw słonecznych wykonanych z materiałów A^{III}B^V [5]. Dzięki zaabsorbowaniu szerszego spektrum przez kolejne złącza, ogniwa wielozłączowe uzyskały najwyższą sprawność w technologii PV, rekord sprawności wynosi 44,7% przy skoncentrowanym słońcu [6]. Niestety, cena zarówno materiałów jak i technologii wytwarzania wielozłączowych ogniw słonecznych jest niezwykle wysoka (>\$10 za cm² powierzchni ogniwa). Z tego też powodu technologia ta stosowana jest jedynie w połączeniu z koncentratorami światła, które typowo redukują potrzebną powierzchnię ogniwa o kilkaset razy, wysoki koszt materiału zostaje

zastąpiony niskim kosztem optyki koncentrującej (soczewki i lustro) [7]. Od 2010 roku ITME uczestniczyło w projekcie strategicznym POIG 01.01.02-00-015/09-00 pt. "Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania", którego jednym z celów było opracowanie technologii materiałów fotowoltaicznych wykorzystywanych w wysokowydajnych ogniwach wielozłączowych (Ge/GaAs/InGaP). Dzięki wspomnianemu finansowaniu udało się wytworzyć ogniwa słoneczne Ge/GaAs/InGaP charakteryzujące się sprawnością $\sim 14\%$ [8 - 10]. W dalszej kolejności, oprócz doskonalenia struktury wytworzonego już ogniwa trójzłączowego, Zakład Epitaksji oraz Charakteryzacji Związków Półprzewodnikowych ITME koncentruje się na obniżaniu kosztów wytwarzanych ogniw.

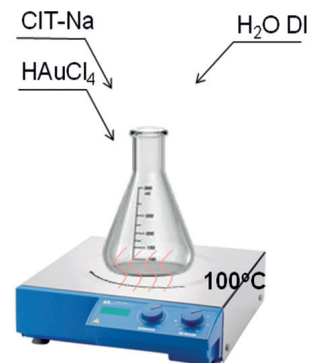
W celu pokonania wspomnianych ograniczeń typowych ogniw wielozłączowych (między innymi obniżanie kosztów), wiele grup na świecie próbuje wytworzyć ogniwa słoneczne złożone z nanodrutów wykonanych z materiałów $A^{III}B^V$. W takich ogniwach słonecznych materiałem absorbującym jest „las” drutów mających typową długość około kilku mikronów oraz średnicę od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. Jak do tej pory udało się wytworzyć w formie nanodrutów wiele różnych materiałów takich jak: Si, Ge, GaAs, InP, GaN, CdSe i ZnO [11].

Najczęściej stosowaną metodą wytwarzania nanodrutów jest metoda VLS (*Vapor Liquid Solid*), w której nanocząstka metalu służy jako katalizator wzrostu w metodzie MOVPE (Epitaksja z Fazy Gazowej z Użyciem Związków Metalooorganicznych) lub MBE (Epitaksja z Wiązek Molekularnych), powodując powstawanie nanodruta [12]. W większości przypadków jako metalu katalizującego proces osadzania, w materiałach $A^{III}B^V$, używa się złota, które nie podlega utlenianiu i jest stabilnym katalizatorem przy rozmiarach nanocząstek osiagających nawet kilka nanometrów średnicy [13]. Niestety, atomy złota najprawdopodobniej wbudowują się do sieci krystalicznej półprzewodników takich jak krzem i german, stając się centrami rozpraszającymi nośniki [14]. Mimo, że efekt ten nie jest jeszcze do końca sprawdzony, poszukuje się nowych metod wytwarzania nanodrutów, w celu uniknięcia zastosowania metalicznego katalizatora.

2. Eksperyment

2.1. Przygotowanie koloidów

Tak jak wspomniano we wstępie, wzrost nanodrutów wykonanych z materiałów $A^{III}B^V$ może rozpoczynać się od użycia katalizatora. Najczęściej w tym celu używa się nanocząstek złota. Średnica otrzymanego w ten sposób nanodruta ściśle koreluje się ze średnicą użytego do wzrostu koloidu. Długość jego kontrolowana jest czasem procesu wzrostu.



Rys. 1. Schemat procesu wytwarzania nanocząstek złota.
Fig. 1. Scheme of the preparation process of gold colloids.

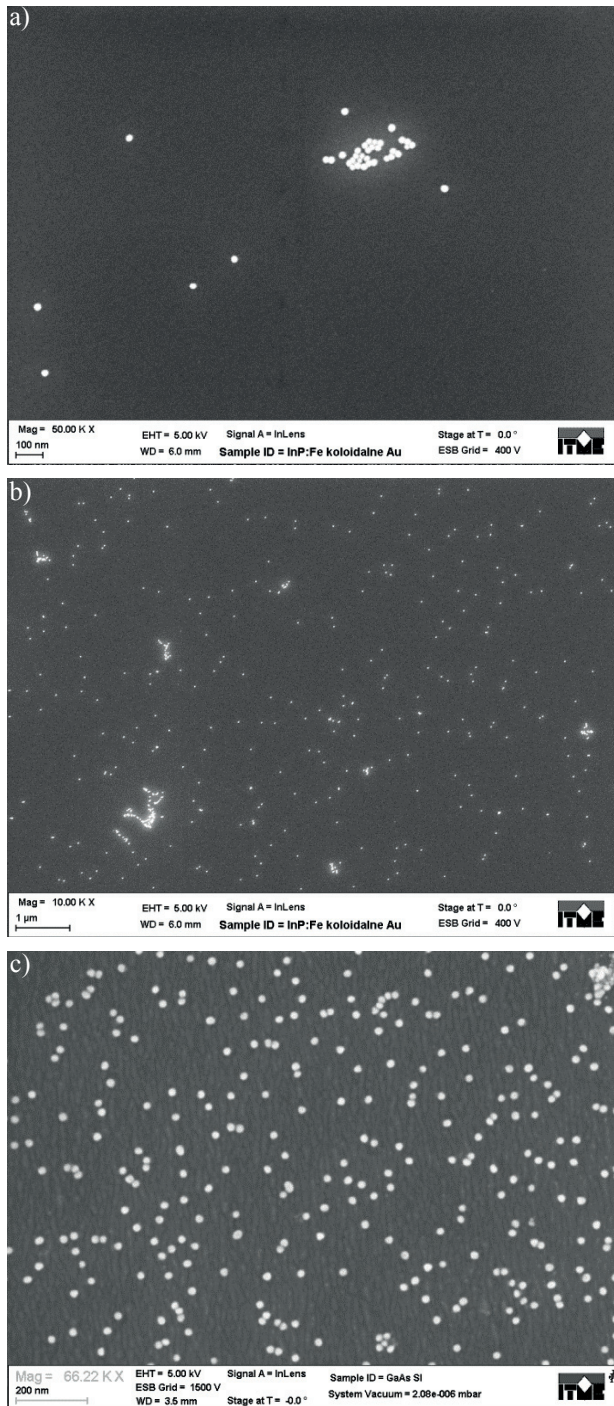
Aby wzrost nanodrutów odbywał się w sposób jednorodny na całej powierzchni, należy w pierwszej kolejności zoptymalizować proces otrzymywania oraz rozwirowywania koloidów w sposób jak najbardziej jednorodny na jak największej powierzchni podłoża.

Nanocząstki złota przygotowuje się przy użyciu metody Turkevicha. Kwas tetrachlorozłotowy podgrzewa się do temperatury $\sim 100^\circ\text{C}$, w której cytrynian sodu powoduje reakcję redukcji. Ostatecznie roztwór zmienia kolor na malinowy. Na Rys. 1 pokazano schemat procesu wytwarzania nanocząstek złota.

W celu zoptymalizowania równomiernego rozprowadzenia nanocząstek złota na jak największej powierzchni, roztwór z nanocząstkami złota umieszcza się w odpowiednio do tego celu przygotowanej zlewce i pozostawia w nim podłoża na kilka – kilkanaście godzin. Proces optymalizacji pozwolił uzyskać bardzo równomierne rozmieszczenie cząstek nanozłota na całej powierzchni dwucalowego podłoża InP oraz GaAs. Na Rys. 2 a - c pokazano zdjęcie podłoża z naniesionymi na nich koloidami złota. Rys. 2c pokazuje równomierny rozkład cząstek złota na całej powierzchni podłoża GaAs. Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego znajdującego się w ITME (AURIGA CrossBeam Workstation - Carl Zeiss).

2.2 Wzrost nanodrutów InP oraz GaAs na podłożach o orientacji (100)

Wzrost nanodrutów wykonanych z materiałów $A^{III}B^V$ rozpoczyna się od wygrzewania podłoża pokrytego koloidami złota w temperaturze wzrostu, w atmosferze wodoru. W takich warunkach powstaje stop In-Au lub Ga-Au, który jest bardzo silnym katalizatorem wzrostu nanodruta [15]. Rys. 3a - b wykonane za pomocą mikroskopu SEM pokazują, jak zachowuje się podłoża InP (100) oraz GaAs (100) pokryte koloidami złota podczas wygrzewania w wyżej wymienionych warunkach. Złoto bardzo silnie katalizuje wzrost nanodrutów, co skutkuje powstawaniem małych otworów wokół nanocząstek. Najprawdopodobniej kolejne atomy indu lub galu są uwalniane z podłoża i rozpoczyna się wzrost nanodruta w ściśle określonym kierunku, który to jest ściśle skorelowany z orientacją użytego podłoża.



Rys. 2. a - c Różne rozkłady cząsteczek złota na podłożach InP oraz GaAs.

Fig. 2. a - c Various distributions of gold particles on InP and GaAs substrates.

W przypadku osadzania InP materiałami źródłowymi są trimetylen indy (TMIn) i fosforowodór (PH₃). Wzrost nanodrutów rozpoczyna się w zakresie temperatur od 430 do 550°C. W przypadku podłoża InP oraz podłoża GaAs o orientacji (100), wzrost nanodrutów zachodzi również w kierunku $\langle 100 \rangle$. Gęstość otrzymanych nanodrutów jest ściśle skorelowana z gęstością nanocząstek złota na powierzchni podłoża, natomiast ich średnica zależy od



Rys. 3. a) Wpływ wygrzewania na podłożu InP pokryte koloidami złota; b) wpływ wygrzewania na podłożu GaAs pokryte koloidami złota.

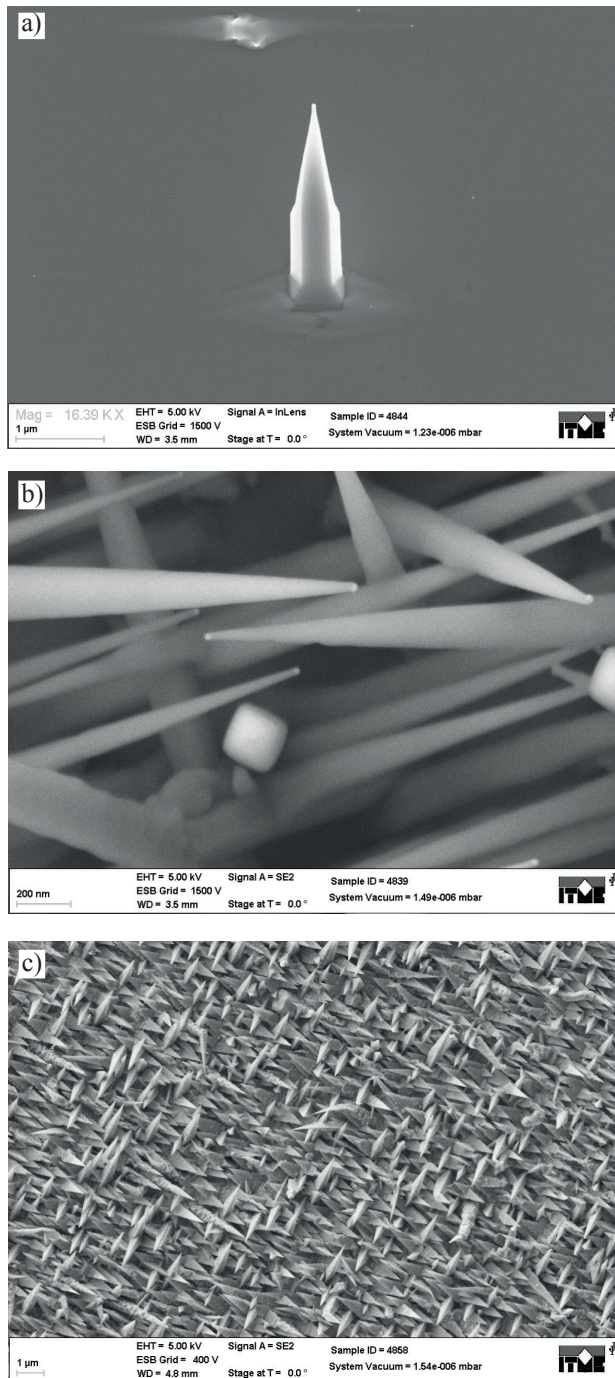
Fig. 3. a) Influence of annealing on an InP substrate covered with gold nanoparticles; b) influence of annealing on a GaAs substrate covered with gold nanoparticles.

średnicy nanocząstek. Długość pojedynczego nanodrutu jest kontrolowana czasem wzrostu. Na Rys. 4 a - c pokazano zdjęcia nanodrutów InP oraz GaAs wykonanych techniką epitaksji z fazy gazowej ze związków metaloorganicznych (MOVPE) w Zakładzie Epitaksji i Charakteryzacji Związków Półprzewodnikowych.

2.3. Wzrost nanodrutów InP oraz GaAs na podłożach o orientacji (111)B

Ogniwa słoneczne bazujące na nanodrutach jako materiale absorbującym składają się typowo z „lasu” nanodrutów. Aby otrzymać taki materiał jako podłoża należy użyć materiału o orientacji (111) [15].

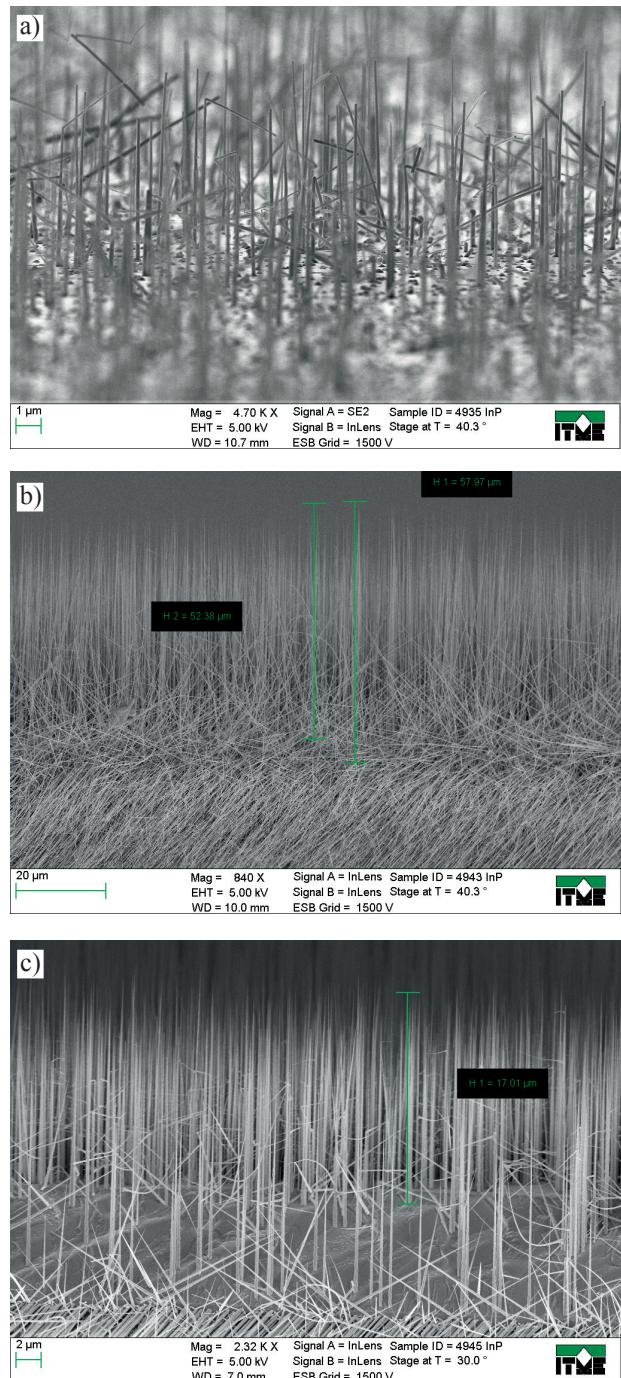
Tak jak w przypadku podłoża o orientacji (100), wzrost nanodrutów rozpoczyna się pod nanocząstką złota, która jest katalizatorem wzrostu. Nanodruły InP wytwarza się dzięki dostarczeniu do reaktora trimetylenku indy (TMIn) oraz fosforowodoru (PH₃). Wzrost odbywa się w temperaturze od 430 do 550°C i ciśnieniu 100 mbar. Tak jak w przypadku orientacji (100) średnica nanodrutu uzależniona jest od średnicy użytego koloidu, natomiast jego



Rys. 4. a, b) Pojedynczy nanodrut InP wykonany na powierzchni podłoża InP o orientacji (100); c) nanodrutu GaAs wykonane na powierzchni podłoża GaAs o orientacji (100).
Fig. 4. a, b) Single InP nanowires grown on InP (100) substrates; c) GaAs nanowires grown on (100) GaAs substrates.

długość kontroluje się czasem wzrostu. Na Rys. 5 a, - c pokazano nanodrutu InP o różnej długości, które stanowią materiał absorbujący w ogniu słonecznym. Wszystkie procesy wzrostu zostały wykonane na urządzeniu do epitaksji MOVPE AIX 200 firmy AIXTRON, znajdującym się w Zakładzie Epitaksji i Charakteryzacji Związków Półprzewodnikowych ITME.

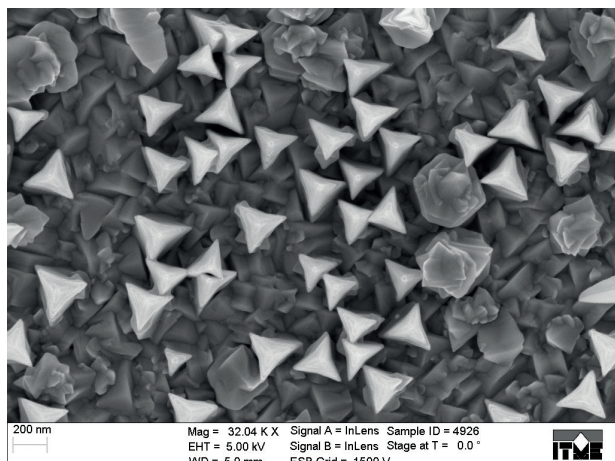
Nanodrutu GaAs, podobnie jak nanodrutu InP, wykonu-



Rys. 5. a) Las nanodrutów InP wykonanych na podłożu InP o orientacji (111)B; b) las nanodrutów InP wykonanych na podłożu InP o orientacji (111) i długości 57 μm; c) las nanodrutów InP wykonanych na podłożu InP o orientacji (111) i długości 17 μm.

Fig. 5. a) InP nanowire forest deposited on an InP (111)B substrate; b) InP nanowire forest deposited on an InP (111) B substrate with the length of 57 μm; c) InP nanowire forest deposited on an InP (111)B substrate with the length of 17 μm.

je się techniką epitaksji MOVPE. Jako gazów źródłowych w tym przypadku używa się trójmetylku galu (TMGa) i arsenowodoru (AsH₃). Stosowane temperatury wzrostu wynoszą od 550 do 650°C. Kierunek wzrostu nanodrutu ściśle koreluje się z orientacją użytego podłoża. Na Rys. 6



Rys. 6. Las nanodrutów GaAs wykonanych na podłożu GaAs o orientacji (111).

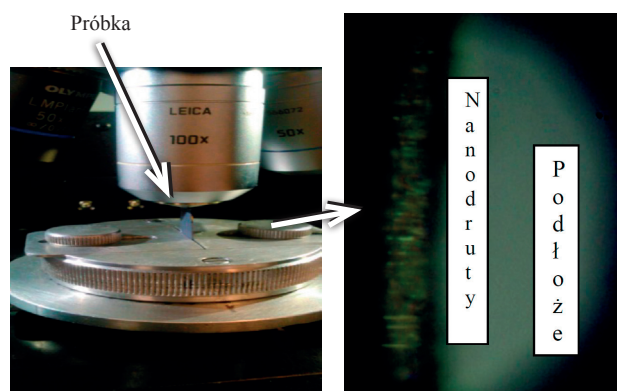
Fig. 6. GaAs nanowire forest deposited on a GaAs (111) substrate.

pokazano nanodruły GaAs wykonane na podłożu o orientacji (111). Zdjęcie zostało wykonane za pomocą mikroskopu SEM. Szybkość wzrostu nanodrutów GaAs uzależniona jest od warunków wzrostu, a głównie (podobnie jak w przypadku warstw planarnych) od użytego ciśnienia cząstkowego pierwiastka grupy III, w tym przypadku trimetylku galu (TMGa).

3. Pomiary ramanowskie

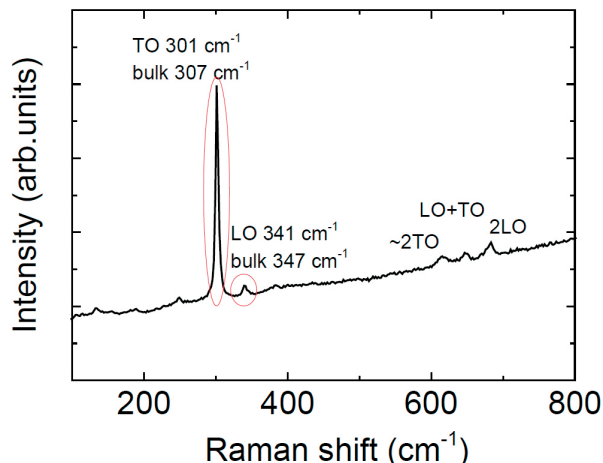
Otrzymane nanodruły scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Pomiary ramanowskie wykonano używając lasera 532 nm i obiektywu powiększającego 100x. Próbkę z nanodrutami została umieszczona na stoliku w taki sposób, że była do niego prostopadła.

Na Rys. 7 pokazano stolik z umieszczoną na nim próbką z nanodrutami oraz nanodruły na podłożu InP.



Rys. 7. Zdjęcie spektroskopu ramanowskiego z zamontowaną na stoliku próbką oraz nanodruły InP na podłożu InP [16].

Fig. 7. Raman spectrometer, placement of the sample and view of InP nanowires on an InP substrate from the optical microscope.



Rys. 8. Spektrum ramanowskie nanodrutów InP wykonanych na podłożu InP.

Fig. 8. Raman spectra of InP nanowires on an InP substrate.

Dwa dominujące pasma obserwowane w widmie ramanu to LO i TO potwierdzają obecność nanodrutów InP. Pasma te są przesunięte w stronę mniejszych energii. Jest to najprawdopodobniej wynikiem naprężeń rozciągających [15]. Dokładniejsze badania będą kontynuowane.

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono proces optymalizacji wytwarzania nanodrutów InP oraz GaAs na podłożach o orientacji (100) i orientacji (111). Wzrost nanodrutów katalizowany był nanocząstkami złota o średnicy ~ 30 nm. Nanocząstki zostały wytworzone w ITME i rozłożone równomiernie na podłożu o średnicy 2 cali. Otrzymano nanodruły InP oraz GaAs o długości dochodzącej do kilkadziesiąt mikrometrów i średnicy zależącej od wielkości zastosowanej cząstki złota.

Literatura

- [1] World Energy Council, World Energy Issues Monitor 2013
- [2] Intergovernmental Panel of Climate Change, Climate Change 2007; Mitigation of Climate Change
- [3] Green M. A.: Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 2001, 9, 123
- [4] Shokley W., Queisser H. J.: Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.*, 1961, 32, 510
- [5] Dimroth F., Kurtz S., High efficiency multijunction solar cells, *MRS Bull.*, 2007, 32, 230

- [6] http://www.eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1319624&.
- [7] Luque A., Andreev V. (eds.), Concentrator photovoltaics, Springer, Berlin, 2007
- [8] Dumiszewska E., Knyps P., Wesołowski M., Teklińska D., Strupiński W.: Trójzłączowe ogniwa słoneczne osadzone na podłożach germanowych – technologia i zastosowanie, Konferencja ELTE, Ryn, 16 – 20.04.2013
- [9] Knyps P., Dumiszewska E., Wesołowski M., Strupiński W., Kalbarczyk, Teodorczyk M.: Pomiar elektryczne i optyczne ogniw fotowoltaicznych Ge/InGaAs/InGaP, *Elektronika*, 2013, 5
- [10] Dumiszewska E., Knyps P., Wesołowski M., Teodorczyk M., Strupinski W.: The influence of pressure on the roughness of InGaP layers, *Acta Physica Polonica A*, 2011, 120, 6A, A-50-A-51
- [12] Wagner R. S., Ellis W. C.: Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4, 89 – 90
- [13] Persson A. I., Larsson M. W., Stenstrom S., Ohlsson B. J., Samuelson L., Wallenberg L. R.: Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth, *Nat. Mater.*, 2004, 3, 677 – 681
- [14] Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. R., Nanobelts of semiconducting oxides, *Science*, 2001, 291, 1947 – 1949
- [15] Woo R. L., Gao L., Goel N., Hudait M. K., Wang K. L., Kodambaka S., Hicks R. F.: Kinetic control of self-catalyzed indium phosphide nanowires, nanocones, and nanopillars, *Nano Lett.*, 2009, 9, 6
- [16] Grodecki K., Dumiszewska E., Romaniec M. Strupinski W.: InP nanowires quality control using SEM and Raman spectroscopy, (zaakceptowane do druku w *Materials Science Poland*)