

Фотоэлектрические преобразователи концентрированного солнечного излучения на основе InGaAsP(1.0 эВ)/InP-гетероструктур

© Р.В. Левин*[†], А.Е. Маричев*[†], М.З. Шварц*, Е.П. Марухина*, В.П. Хвостиков*, Б.В. Пушный*[†],
М.Н. Мизеров⁺, В.М. Андреев*

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

• Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 ноября 2014 г. Принята к печати 17 ноября 2014 г.)

Представлены результаты разработки технологии МОС-гидридной газофазной эпитаксии и исследований электрофизических параметров фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения на основе гетероструктур в системе InP/InGaAsP для спектрального диапазона 0.95–1.2 мкм. Разработана технология МОС-гидридной газофазной эпитаксии получения и легирования твердых растворов InGaAsP вблизи области спиноподобного распада с шириной запрещенной зоны около 1.0 эВ и изготовлены фотоэлектрические преобразователи 1000-кратного концентрированного солнечного излучения.

1. Введение

Наибольшую эффективность фотоэлектрического преобразования солнечного излучения обеспечивают многопереходные фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) на основе соединений A^{III}B^V [1–6].

Монолитные трехпереходные InGaAs/GaAs/Ge ФЭП изготавливают в едином технологическом процессе на Ge-подложке, в которой формируется узкозонный *p–n*-переход, для преобразования солнечного излучения в ИК диапазоне длин волн (0.9–1.8 мкм). Однако выбор Ge *p–n*-перехода не оптимален, так как Ge является не прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.66 эВ и обеспечивает генерацию избыточного фототока, частично теряемого для фотоэлектрического преобразования солнечного излучения при последовательном соединении каскадов [1–3].

Другим эффективным подходом к созданию каскадных ФЭП является применение принципа спектрального и пространственного разделения солнечного излучения с помощью оптической системы для преобразования в широкозонном (GaInP/GaAs) и узкозонном (Si, GaSb, InGaAs) каскадах [4–5]. Возможно также соединение солнечных элементов в квазимонолитном четырехпереходном GaInP/GaAs/InGaAsP/InGaAs ФЭП методом твердофазного сращивания [6]. Эти подходы снимают ограничения по использованию солнечных элементов на основе материалов с большой разницей параметров кристаллических решеток.

В данной работе представлены результаты разработки технологии и параметры ФЭП на основе твердых растворов InGaAsP с шириной запрещенной зоны около 1.0 эВ, которые могут быть использованы в качестве состав-

ной части узкозонного двухпереходного InGaAsP/InGaAs каскадного ФЭП.

2. Получение InGaAsP/InP гетероструктур

Слои твердых растворов InGaAsP ($E_g \approx 1.0$ эВ) получались методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСГФЭ) на подложках *n*-InP:Te(100), разориентированных на 3° в направлении (111)A. Подложки из полуизолирующего *i*-InP:Fe(100) использовались для определения подвижности и концентрации носителей в эпитаксиальных слоях. Температура роста составляла $T_p = 600^\circ\text{C}$ при давлении в реакторе $P = 100$ мбар. Суммарный поток водорода через реактор 5 л/мин. В качестве источников элементов третьей группы были выбраны триметилиндий и триэтилгаллий, а источников пятой группы — арсин и фосфин. Так как фосфин слабо разлагается при температурах 600°C [7,8], то для получения структурно качественных эпитаксиальных слоев было выбрано соотношение $F_{\text{PH}_3}/(F_{\text{AsH}_3} + F_{\text{PH}_3})$ равным 0.992 ($F_{\text{PH}_3}/F_{\text{AsH}_3} \sim 130$).

Установлено (рис. 1), что одновременно с ростом величины рассогласования периодов кристаллических решеток ($\Delta a/a$) слоев InGaAsP и подложки InP увеличивается полуширина рентггеннодифракционной кривой качания (FWHM), что свидетельствует об ухудшении кристаллического совершенства сформированного слоя InGaAsP. Слои с минимальной полушириной FWHM ≈ 100 угл. сек. были получены при рассогласовании постоянных кристаллических решеток слоя и подложки менее 0.1–0.4%.

Слои твердых растворов InGaAsP, „согласованные“ по постоянной кристаллической решетки с подложкой InP, были получены в диапазоне составов с $E_g \approx 0.9–1.1$ эВ.

[†] E-mail: Lev@vpegroup.ioffe.ru

^{††} E-mail: segregate1@yandex.ru

^{†††} E-mail: pushnyi@vpegroup.ioffe.ru

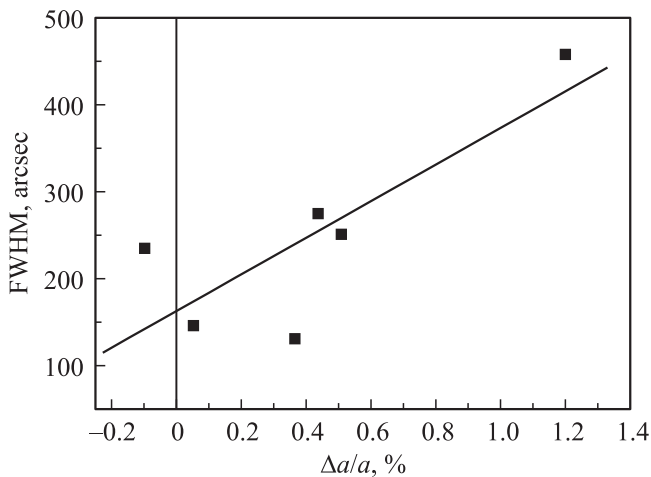


Рис. 1. Зависимость полуширины (FWHM) пиков кривых качения от рассогласования ($\Delta a/a$) параметров кристаллических решеток для слоев InGaAsP на InP.

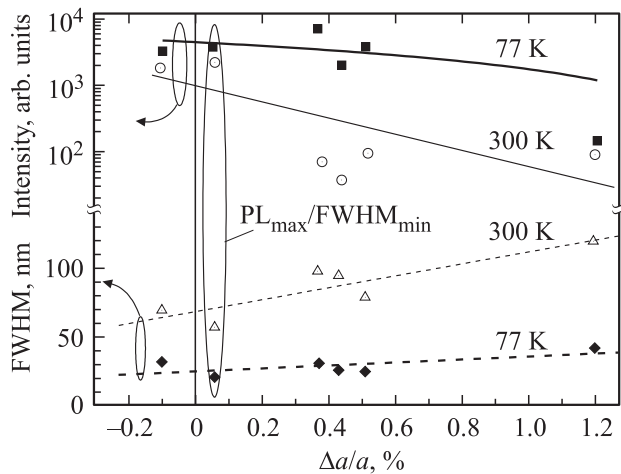


Рис. 2. Зависимости интенсивности и полуширины пика ФЛ от рассогласования параметров кристаллических решеток InGaAsP и InP при 300 и 77 К.

Твердые растворы InGaAsP, удовлетворяющие этим условиям, находились вблизи области спиноподобного распада [9], что предопределяет сложность их получения и воспроизводимость технологического процесса.

Качество полученных образцов также оценивалось по спектрам фотолюминесценции (ФЛ). Зависимости интенсивности и полуширины пика фотолюминесценции от рассогласования параметров решеток при 300 и 77 К показывают (рис. 2), что максимальная интенсивность и минимальная полуширина пиков фотолюминесценции при 300 К получены при рассогласовании постоянных кристаллических решеток слоя и подложки $\Delta a/a < 0.4\%$. Эпитаксиальные слои $\text{In}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}_{0.46}\text{P}_{0.54}$ ($E_g \sim 1.0 \text{ eV}$) с наибольшей интенсивностью ФЛ и наименьшей полушириной пика ФЛ получены при следующем режи-

ме роста: поток арсина — $F_{\text{AsH}_3} = 0.3 \text{ мл/мин}$; поток фосфина — $F_{\text{PH}_3} = 38 \text{ мл/мин}$; поток триметиллиндия $F_{\text{TMI}_n} = 75 \text{ мл/мин}$; поток триэтилгаллия — $F_{\text{TEGa}} = 6 \text{ мл/мин}$; отношение потоков соединений V и III групп $V/III = 77$; отношение $F_{\text{TEGa}}/(F_{\text{TMI}_n} + F_{\text{TEGa}}) = 0.0925$; отношение $F_{\text{AsH}_3}/(F_{\text{AsH}_3} + F_{\text{PH}_3}) = 0.008$; скорость роста 1.5 мкм/ч .

Легирование четырехкомпонентных полупроводниковых твердых растворов $\text{In}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{As}_{0.46}\text{P}_{0.54}$ осуществлялось теллуром (Te) для n -типа и цинком (Zn) для p -типа проводимости. Источником донорной легирующей примеси служил диэтилтеллур (DETe). Поток DETe варьировался в диапазоне $3.7 \cdot 10^{-9} - 1.11 \cdot 10^{-8}$ моль/мин, при этом концентрация электронов менялась в диапазоне от $2 \cdot 10^{17}$ до $2.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ с изменением потока DETe (рис. 3). Источником акцепторной легирующей примеси служил диэтилцинк (DEZn). Поток DEZn составлял $1 \cdot 10^{-7} - 9.4 \cdot 10^{-7}$ моль/мин, при концентрации дырок в диапазоне от $4 \cdot 10^{17}$ до $3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4).

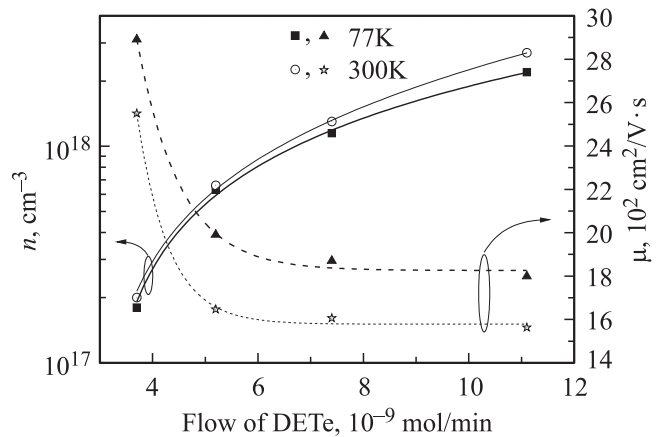


Рис. 3. Зависимости концентраций электронов и их подвижности в слоях InGaAsP при 300 и 77 К от потока DETe в газовой фазе.

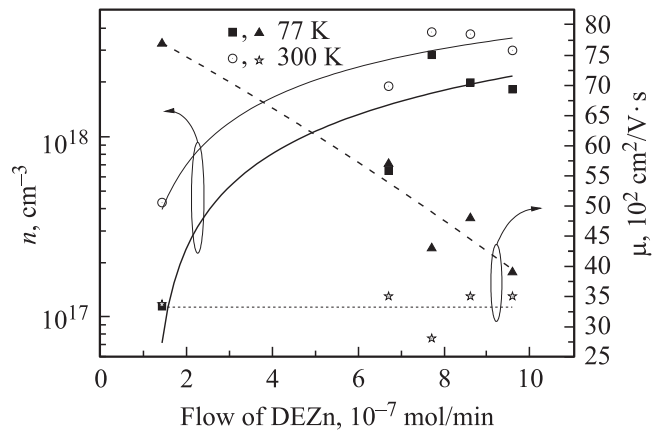


Рис. 4. Зависимости концентраций дырок и их подвижности в слоях InGaAsP при 300 и 77 К от потока DEZn в газовой фазе.

Структура исследуемых ФЭП

№ п. п.	Описание	Материал	Тип и уровень легирования, см ⁻³	Толщина, мкм
1	Подложка	<i>n</i> -InP(Te)	$n = (5-9) \cdot 10^{17}$	350
2	Буферный слой	<i>n</i> -InP(Te)	$n = 1 \cdot 10^{18}$	1.0
3	Эмиттер	<i>n</i> -InGaAsP(Te)	$n = 5 \cdot 10^{17}$	0.5–1.5
4	База	<i>p</i> -InGaAsP(Zn)	$p = (3-5) \cdot 10^{17}$	3
5	Контактный слой	<i>p</i> -InGaAsP(Zn)	$p = 5 \cdot 10^{18}$	0.5

Для создания *p-n*-структуры ФЭП разработаны режимы легирования четырехкомпонентных полупроводников In_{0.80}Ga_{0.20}As_{0.46}P_{0.54} теллуридом и цинком представленных на рис. 3 и 4 диапазонах: $n = (2-5) \cdot 10^{17}$ и $p = (0.5-5) \cdot 10^{18}$ см⁻³.

3. Характеристики фотоэлектрических преобразователей на основе InGaAsP/InP-гетероструктур

В таблице предоставлена структура изготовленных и исследованных ФЭП. Освещение осуществлялось через подложку. Тыльный сплошной контакт формировался к эпитаксиальному слою *p*⁺-In_{0.80}Ga_{0.20}As_{0.46}P_{0.54}, а фронтальный — в виде контактной сетки к подложке *n*-InP.

Проведенные исследования влияния толщины (*d*) *n*-InGaAsP слоя на величину квантового выхода фотоответа ФЭП показали, что при концентрации электронов в слое $n \sim 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³) оптимальная толщина составила 1.5 мкм. Это обеспечило достижение высокого квантового выхода фотоответа (рис. 5), в спектральном диапазоне 970–1200 нм.

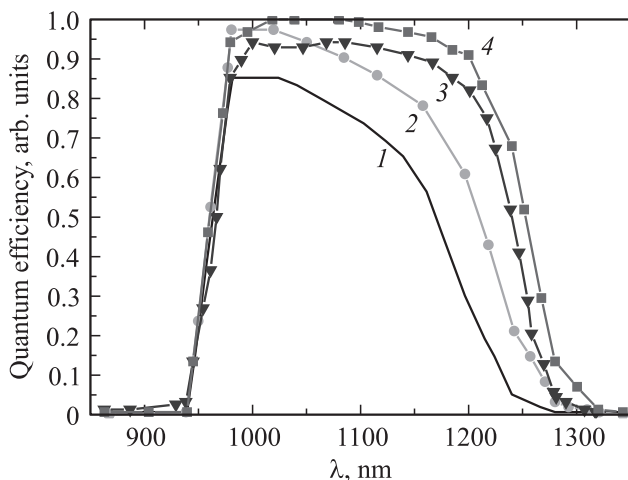


Рис. 5. Спектральные зависимости квантового выхода фотоответа ФЭП с *p-n*- переходом на основе InGaAsP (~ 1.0 эВ). Толщина *n*-InGaAsP слоя составляла, мкм: 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3, 4 — 1.5.

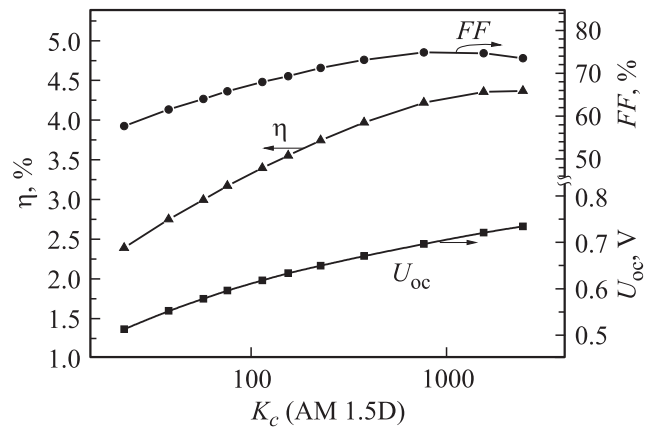


Рис. 6. Зависимости напряжения холостого хода (*U*_{oc}), фактора заполнения ВАХ (*FF*) и кпд ФЭП от кратности концентрирования солнечного излучения (*K*_с) (AM 1.5D).

На рис. 6 представлены зависимости напряжения холостого хода (*U*_{oc}), фактора заполнения ВАХ (*FF*), и кпд ФЭП от кратности концентрирования (*K*_с) солнечного излучения (атмосферная масса AM 1.5D). Коэффициент полезного действия полученных непросветленных ФЭП достигает 4.5% для кратности концентрирования *K*_с более 1000 солнц при значении *FF* более 75% и *U*_{с.с.} более 0.7 В. Нанесение антиотражающего покрытия обеспечивает увеличение значения кпд до 5.7–6%.

4. Заключение

Представлены результаты разработки технологии выращивания и легирования методом МОСГФЭ гетероструктур на основе твердых растворов InGaAsP с шириной запрещенной зоны около 1 эВ на подложках InP.

В результате исследований были изготовлены высококачественные слои In_{0.80}Ga_{0.20}As_{0.46}P_{0.54} (*E*_g ~ 1.0 эВ). Высокая интенсивность и наименьшая полуширина пика фотолуминесценции слоев получены при рассогласовании постоянных кристаллических решеток слоя и подложки ($\Delta a/a$) менее 0.1%. Установлено, что разработанный режим эпитаксиального наращивания обеспечивает достаточно хорошую воспроизводимость технологического процесса.

На основе полученных гетероструктур InGaAsP/InP изготовлены образцы фотопреобразователей с высоким квантовым выходом фотоответа в спектральном диапазоне 970–1200 нм. Значение кпд составило 4.5% при 1000-кратно концентрированном солнечном излучении для ФЭП без просветляющего покрытия и 5.7–6% с „просветлением“.

Полученные результаты будут использованы в разработках двухпереходного ФЭП на основе изопериодной гетероструктуры InGaAsP (1.0 эВ)–InGaAs (0.75 В) с ожидаемым значением кпд более 10% при 1000-кратном концентрировании солнечного излучения, который в свою очередь будет использован для создания составных четырехпереходных GaInP/Ga(In)As + InGaAsP/InGaAs ФЭП с ожидаемым значением кпд более 40% (AM 1.5D, 1000 солнц).

В заключение авторы выражают благодарность А.А. Усиковой за помощь в изготовлении образцов.

Настоящая работа, выполненная в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, поддержана Министерством образования и науки России, Соглашение о предоставлении субсидии от 27.06.2014 г. № 14.604.21.0088, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0088.

Список литературы

- [1] D. Aiken, E. Dons, J. Sang-Soo, N. Miller, F. Newman, P. Patel, J. Spann. *IEEE J. Photovolt.*, **3**, 542 (2013).
- [2] J.H. Ermer, R.K. Jines, P. Hebert, P. Pien, R.R. King, D. Bhusari, R. Brandt, O. Al-Taher, C. Ferzer, G.S. Kinsey, N. Karam. *IEEE J. Photovolt.*, **2**, 209 (2012).
- [3] Н.А. Калюжный, А.С. Гудовских, В.В. Евстропор, В.М. Лантратов, С.А. Минтаиров, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Андреев. *ФТП*, **44**, 1568 (2010).
- [4] A. Barnett, D. Kirkpatrick et al. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **17**, 75 (2009).
- [5] А.С. Власов, В.П. Хвостиков, Л.Б. Карлина, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович, М.З. Шварц, Н.Х. Тимошина, В.М. Лантратов, С.А. Минтаиров, Н.А. Коложный, Е.П. Марухина, В.М. Андреев. *ЖТФ*, **83** (7), 106 (2013).
- [6] F. Dimroth, N.D. Tibbits et al. *AIP Conf. Proc.*, **1616**, 45 (2014).
- [7] G.B. Stringfellow, C.A. Larsen et al. *J. Cryst. Growth*, **85**, 148 (1987).
- [8] G.B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy* (London, Elsevier, 1999) p. 242.
- [9] Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, И.С. Тарасов. *ФТП*, **34**, 1307 (2000).

Редактор А.Н. Смирнов

Photovoltaic cells concentrated solar radiation based on InGaAsP(1.0 eV)/InP heterostructures

R.V. Levin^{,+}, A.E. Marichev^{*•}, M.Z. Shvarts^{*}, E.P. Marukhina^{*}, V.P. Khvostikov^{*}, B.V. Pushnyi^{*,+}, M.N. Mizerov⁺, V.M. Andreev^{*}*

^{*} Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Submicron Heterostructures for Microelectronics, Research & Engineering Center, Russian Academy Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

[•] Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

Abstract In this work, we presented results of Metal Organic Vapor Phase Epitaxy technology development and researches of electrophysical parameters of photovoltaic cells based on heterostructures in InP/InGaAsP systems for the spectral range of 0.95–1.2 μm. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy technology of solid solution InGaAsP doping around spinodal dissociation area with band gap energy about 1.0 eV have been developed. Photovoltaic converters of concentrated solar radiation have been developed.