

Термофотоэлектрические GaSb-преобразователи излучения инфракрасных селективных эмиттеров

© В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, М.В. Нахимович, М.З. Шварц

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 31 мая 2021 г.
В окончательной редакции 8 июня 2021 г.
Принята к публикации 8 июня 2021 г.

Исследовались термофотоэлектрические преобразователи на основе GaSb под излучением селективного Y_2O_3 -эмиттера мантийного типа, покрытого оксидами редкоземельных элементов $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$. Согласование спектральной чувствительности преобразователей с пиковой длиной волны излучения эмиттера $\lambda = 1540$ нм обеспечивает эффективность термофотоэлектрического преобразования $> 26\%$ (0.4 Вт).

Ключевые слова: термофотоэлектрический преобразователь, GaSb, селективный эмиттер, диффузия.

DOI: 10.21883/FTP.2021.10.51454.9686

1. Введение

Возможный путь повышения эффективности термофотоэлектрических (ТФЭ) генераторов связан с согласованием ширины запрещенной зоны (E_g) полупроводникового преобразователя с селективной полосой излучения инфракрасного эмиттера. Такой эмиттер должен иметь максимум излучения в диапазоне энергий, близких к E_g , при сравнительно низких коэффициентах излучения в коротковолновом ($h\nu \gg E_g$) и длинноволновом ($h\nu < E_g$) диапазонах. По сравнению с абсолютно черным телом при одинаковом количестве подаваемой на излучатель энергии селективный эмиттер будет нагреваться до большей температуры, переизлучая значительную мощность в требуемом диапазоне длин волн. Применяемые в газовых генераторах эмиттеры должны иметь пористую структуру для подачи и горения газа внутри мантийного объема, инициируя нагрев излучателя.

В ТФЭ-системы с GaSb-преобразователями [1–4] могут устанавливаться селективные эмиттеры мантийного типа¹ с покрытием оксидами редкоземельных элементов Er_2O_3 , Yb_2O_3 и их комбинациями [5–7], эмиттеры на основе MoSi_2 с Er_2O_3 [8], $\text{MoSi}_2/\text{Er}:\text{YAG}$ [9], эмиттеры на фотонных кристаллах [10] и т.д., разработанные для пиковой длины волны $\lambda \approx 1500$ – 1550 нм. Можно рассматривать и более длинноволновые эмиттеры на основе неструктурированного или микроструктурированного вольфрама с покрытием HfO_2 [11,12]. В [13] проводилось экспериментальное сравнение 7 типов инфракрасных эмиттеров от Paul Scherrer Institute (включая Er_2O_3 - и

Yb_2O_3 -мантии, перфорированные цилиндры из MoSi_2 , а также тонкостенные пористые цилиндры из SiC без покрытия или с покрытием оксидами эрбия/иттербия), показавшее их хорошие интегральные (по излучающей способности) и спектральные (селективные) характеристики в диапазоне длин волн 1000–1700 нм, что покрывает диапазон максимальной спектральной фотоэффективности GaSb- [14–16] и Ge-фотопреобразователей [16].

Задача данной работы заключалась в поиске оптимального структурного и технологического решений для GaSb-преобразователей, изготавливаемых по диффузионной технологии в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [14,15,17], с целью их фотоэлектрического (по спектральной чувствительности и по КПД) согласования с мантийным эмиттером [13], имеющим покрытие $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$.

2. Селективные эмиттеры для термофотоэлектрических систем

Излучательная способность эмиттера с покрытием $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, включающим 15 слоев Er_2O_3 и один слой Yb_2O_3 , приведена на рис. 1 [13]. При температуре $T = 1773$ К эмиттер имеет ярко выраженную селективность в диапазоне длин волн излучения 1460–1550 нм (для удобства дальнейших рассуждений данные, представленные на рис. 1, нормированы на интегральную плотность потока излучения 1 Вт/см²). Близкие спектры и аналогичную селективность по длине волны в максимуме излучения дают структуры, состоящие из 10–15 слоев Er_2O_3 , а также композиция из 15 слоев оксида эрбия и 5 слоев Yb_2O_3 [5]. Для сравнения на рис. 1 представлены спектры излучения широкополосных вольфрамовых эмиттеров при температурах 1600–2800 К с приведенной к 1 Вт/см² интегральной плотностью потока излучения в плоскости предполагаемого размещения GaSb-преобразователя.

¹ Эмиттер по типу газовой мантии Карла Ауэра фон Вельсбаха, где органическая сетчатая основа покрывается оксидами редкоземельных элементов путем погружения в раствор. В частности, покрытие Er_2O_3 получают с использованием водного раствора $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, который сначала превращают в гидроксид, а потом путем обжига разлагают в оксид: $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} \Rightarrow \text{Er}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3$, $2\text{Er}(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{Er}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ [5].

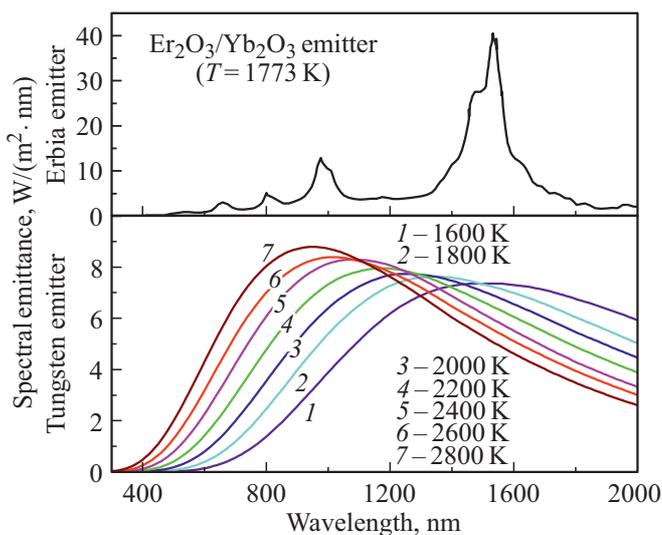


Рис. 1. Излучательная способность мангитийного $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($T = 1773 \text{ K}$) и вольфрамового ($T = 1600\text{--}2800 \text{ K}$) эмиттеров при интегральной плотности потока 1 Вт/см^2 . (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

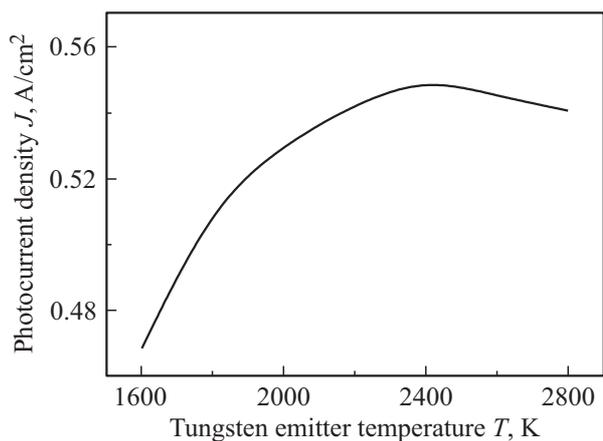


Рис. 2. Зависимость величины плотности фототока GaSb-преобразователя от температуры вольфрамового эмиттера при приведенной к 1 Вт/см^2 интегральной плотности потока излучения. Оценки сделаны для GaSb-преобразователя со спектральной чувствительностью, представленной на рис. 3.

Оценки показывают, что при работе с выбранным мангитийным $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ -эмиттером GaSb-преобразователь должен иметь плотность фототока на уровне 0.81 А/см^2 . Для широкополосного вольфрамового эмиттера величина плотности фототока GaSb-приемника будет зависеть от температуры излучателя (рис. 2). В силу температурного сдвига спектрального распределения излучения в коротковолновую область наблюдается максимум при 2400 K . Однако, несмотря на достаточно широкий спектр излучения вольфрама и протяженный диапазон спектральной фоточувствительности GaSb-преобразователя, максимальная расчетная плотность фототока не превышает 0.55 А/см^2 при облученности в 1 Вт/см^2 .

3. Способ изготовления фотоэлектрических преобразователей

Структуры GaSb-преобразователей получали диффузией цинка из газовой фазы в подложку n -типа проводимости. Применялся двухстадийный вариант изготовления структуры: формирование тонкого p -эмиттера в области фоточувствительной поверхности; заглужение диффузионного p -слоя до $1.0\text{--}1.5 \text{ мкм}$ в подконтактных областях во избежание утечек в $p\text{--}n$ -переходе или проплавления металлизации. Более подробно такая технология изложена в [14,15]. Максимальные значения спектральной чувствительности достигались при малых толщинах диффузионного эмиттера ($< 0.6 \text{ мкм}$) [15] (см. рис. 3). Антиотражающее покрытие оптимизировалось под минимум отражения в диапазоне длин волн $1500\text{--}1600 \text{ нм}$ [18]. Малое последовательное сопротивление образцов, работающих при высоких облученностях (15 Вт/см^2 и более), обеспечивалось за счет усиленных токоотводящих контактов, формируемых дополнительным высокотемпературным вжиганием золота (до его сплавления в подложку) и повторным напылением/вжиганием контакта.

4. Результаты и обсуждение

Спектральные зависимости фоточувствительности SR и коэффициента отражения R для GaSb-преобразователя представлены на рис. 3. Оценки SR_{int} , полученные на основе данных для внутреннего квантового выхода фототока $Q_{\text{int}}(\lambda)$ как $\text{SR}_{\text{int}}(\lambda) = q\lambda/hc \cdot Q_{\text{int}}(\lambda)$, оказываются достаточно близкими к предельным, что свидетельствует о высоком качестве фотоактивных слоев, формируемых диффузионным способом.

В конструктивном исполнении GaSb-преобразователей размерами 3.5×3.5 , $10 \times 10 \text{ мм}$ на лицевой фоточувствительной поверхности предусмотрены контакт-

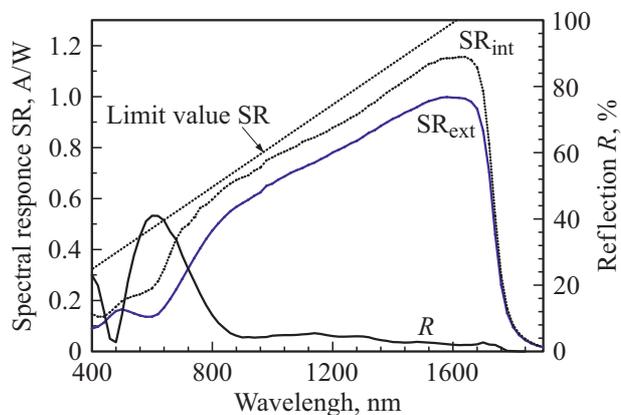


Рис. 3. Спектральная чувствительность (внешняя SR_{ext} и внутренняя SR_{int}), а также коэффициент отражения R преобразователя на основе GaSb.

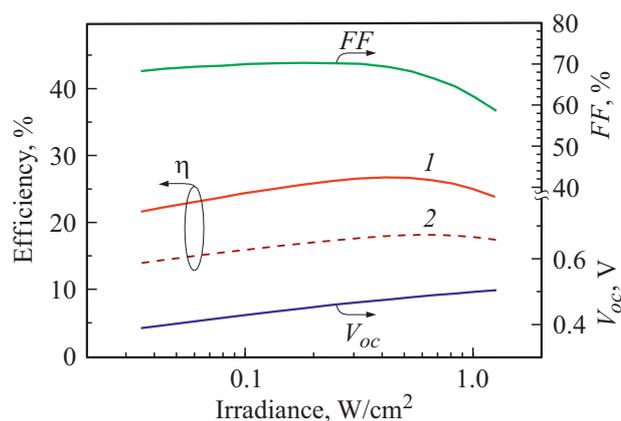


Рис. 4. Зависимость фотоэлектрических параметров GaSb-преобразователя от плотности мощности эмиттера из вольфрама (1) и $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ (2).

ные полосы, дающие $\sim 8\%$ затенения с соответствующим увеличением потерь излучения. Таким образом, в реальных приборах с антиотражающим покрытием регистрировались значения спектрального отклика $\text{SR}_{\text{ext}} \geq 0.98 \text{ А/Вт}$ для диапазона длин волн 1520–1660 нм, что соответствует максимальной излучательной эффективности селективного $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ -эмиттера.

Энергетический потенциал разработанных GaSb-преобразователей оценивался в режиме последовательно увеличивающейся мощности излучения от фильтрованного импульсного источника [19,20], что позволяло сохранять изотермический (298 К) режим работы фотоэлектрического приемника. При моделировании условий облучения, соответствующих спектральному режиму селективного $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ -эмиттера, применялся интерференционный светофильтр, блокирующий коротковолновое (до 1300 нм) и пропускающий длинноволновое (более 1400 нм) излучение. При воспроизведении широкополосного излучения вольфрамового эмиттера спектральная корректировка проводилась в коротковолновом (менее 800–1000 нм) диапазоне длин волн светофильтром из цветного стекла. Длительность плоской части светового импульса составляла 1.2 мс, в течение которой записывалась вольт-амперная характеристика GaSb-преобразователя. Уровень облученности варьировался за счет изменения расстояния от источника излучения до исследуемого образца.

Зависимости фотоэлектрических параметров GaSb-преобразователя (фактора заполнения нагрузочной характеристики FF , напряжения холостого хода V_{oc} и эффективности η) от плотности мощности облучения представлены на рис. 4. Для плотности мощности селективного $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ -эмиттера 0.4 Вт/см^2 КПД преобразователя приближается к 27%, что соответствует режиму токовой генерации $\sim 350 \text{ мА}$ и выходной электрической мощности 0.11 Вт/см^2 . Повышение уровня облученности до 1 Вт/см^2 приводит к снижению эффективности

термофотоэлектрического преобразования до 24%, что следует связывать с ограничениями полупроводниковой структуры (глубина p - n -перехода $< 0.6 \text{ мкм}$) и используемой в эксперименте конфигурации контактной сетки для GaSb-преобразователя.

Представленные на рис. 4 данные по КПД GaSb-преобразователя при работе с вольфрамовым эмиттером показывают исключительную значимость взаимного спектрального согласования эмиттера и приемника. Так, из-за распределенной в пределах широкого спектрального диапазона световой энергии наблюдается и меньший генерируемый ток (в силу снижения спектральной чувствительности GaSb в коротковолновой области, см. рис. 3), и соответствующая этому меньшая эффективность (до 18%). Ранее для диффузионно-эпитаксиальных образцов КПД также не превышал 16–19% [4,16] в расчете на преобразование энергии широкополосного вольфрамового излучателя при сравнимых температурах эмиттеров.

5. Заключение

Представленные в работе оптимизационные решения для GaSb-преобразователя с акцентом на их согласование со спектральными и энергетическими параметрами эмиттеров показывают привлекательность практического применения ТФЭ-систем, использующих энергию горения газового топлива. Это подтверждается и достаточно высокими показателями по достижимым эффективностям GaSb-преобразователей ($> 26\%$) при их работе со спектрально согласованным мантийным селективным $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ -эмиттером.

Дальнейшее продвижение по шкале эффективностей для ТФЭ-систем и их практическое внедрение будет зависеть от решения ряда во многом противоречивых задач:

- обеспечение высокой температуры при длительной эксплуатационной надежности селективных эмиттеров;
- увеличение доли „эффективных фотонов“ в общем потоке излучения эмиттеров, повышение энергоотдачи в области пиковой селективности;
- совершенствование структур и конструкций GaSb-преобразователей для повышения КПД при преобразовании излучений высокой плотности ($> 2\text{--}10 \text{ Вт/см}^2$);
- снижение стоимости ТФЭ-систем для их эффективной конкуренции по стоимости производимого $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ энергии с традиционными средствами электрогенерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Fraas, J. Avery, L. Minkin. *Proc. 9th Annual Int. Energy Conversion Engin. Conf.* (San Diego, California, 2011). DOI:10.2514/6.2011-5653
- [2] D. Martin, C. Algora, V. Corregidor, A. Datas. *ASME J. Solar Energy Engin.*, **129** (3), 293 (2007). DOI: 10.1115/1.2734567
- [3] V.M. Andreev, A.S. Vlasov, V.P. Khvostikov, O.A. Khvostikova, P.Y. Gazaryan, S.V. Sorokina, N.A. Sadchikov. *ASME J. Solar Energy Engin.*, **129** (3), 298 (2007). DOI: 10.1115/1.2734576
- [4] A.S. Vlasov, V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, N.S. Potapovich, V.S. Kalinovskiy, E.P. Rakova, V.M. Andreev, A.V. Bobyl, G.F. Tereschenko. *Semiconductors*, **44** (9), 1244 (2010). DOI: 10.1134/S1063782610090241
- [5] W. Durisch, W. Tobler. *Fuel-fired TPV Activities at PSI* (Fullspectrum Annual Meeting, 2006, Freiburg, Germany).
- [6] E.M. Wong, J.P. Hickey, G.A. Holmquist, P.N. Uppal, C.H. Waldman. *AIP Conf. Proc.*, **358**, 278 (1996). DOI: 10.1063/1.49693 358, 278
- [7] A. Gombert. *AIP Conf. Proc.*, **653**, 123 (2003). DOI: 10.1063/1.1539370
- [8] W.J. Tobler, W. Durisch. *Appl. Energy*, **85** (5), 371 (2008). DOI:10.1016/j.apenergy.2007.07.015
- [9] W.J. Tobler, W. Durisch. *High-performance selective Er-oxides emitters on intermetallic MoSi₂ substrate* (Fullspectrum Annual Meeting, 2007, Malaga, Spain).
- [10] V. Stelmakh, W.R. Chan, M. Ghebrebrhan, J. Senkevich, J.D. Joannopoulos, M. Soljačić, I. Celanović. *IEEE Trans. Nanotechnology*, **15** (2), 303 (2016). DOI: 10.1109/TNANO.2016.2522423
- [11] A. Zastrow, B. Bläsi, A. Georg. *Fraunhofer ISE Selective Tungsten Emitters for TPV* (Fullspectrum Annual Meeting, 2008, Madrid, Spain).
- [12] V.M. Andreev, A.S. Vlasov, V.P. Khvostikov, O.A. Khvostikova, P.Y. Gazaryan, N.S. Potapovich. *Proc. 23rd Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Valencia, Spain, 2008).
- [13] W. Durisch, V. Kröni. *Fuel-fired TPV Activities at PSI* (Fullspectrum Annual Meeting, 2008, Freiburg, Germany).
- [14] V.M. Andreev, S.V. Sorokina, N.Kh. Timoshina, V.P. Khvostikov, M.Z. Shvarts. *Semiconductors*, **43** (5), 668 (2009). DOI: 10.1134/S1063782609050236
- [15] V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, F.Yu. Soldatenkov, N.Kh. Timoshina. *Semiconductors*, **49** (8), 1079 (2015). DOI: 10.1134/S1063782615080114
- [16] V.P. Khvostikov, O.A. Khvostikova, P.Y. Gazaryan, S.V. Sorokina, N.S. Potapovich, A.V. Malevskaya, N.A. Kaluzhniy, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev. *ASME J. Solar Energy Engin.*, **129** (3), 291 (2007). DOI: 10.1115/1.2734572
- [17] V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, O.A. Khvostikova, N.K. Timoshina, N.S. Potapovich, B.Y. Ber, D.Y. Kazantsev, V.M. Andreev. *Semiconductors*, **47** (2), 307 (2013). DOI: 10.1134/S1063782613020139
- [18] V.P. Khvostikov, Ya.V. Grachev, A.S. Vlasov, O.A. Khvostikova, S.V. Sorokina. *J. Power Sources*, **501**, 229972 (2021). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229972
- [19] V.D. Rumyantsev, V.M. Andreev, V.R. Larionov, D.A. Malevskiy, M.Z. Shvarts. *Proc. Fourth Int. Conf. on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen* (2007) p. 277.
- [20] M.Z. Shvarts, E.D. Filimonov, S.A. Kozhukhovskaia, M.A. Mintairov, N.K. Timoshina, V.M. Andreev. *AIP Conf. Proc.*, **1881**, 040006 (2017). DOI: 10.1063/1.5001428

Редактор Л.В. Шаронова

GaSb-based thermophotovoltaic converters for selective IR emitter radiation

V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, O.A. Khvostikova, M.V. Nakhimovich, M.Z. Shvarts

Ioffe Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In this study, GaSb-based thermophotovoltaic converters for selective mantle-type Y₂O₃-based emitter covered with rare earth oxides Er₂O₃ / Yb₂O₃ have been investigated. Matching the spectral response of the converters with the peaked emitter radiation wavelength $\lambda = 1540$ nm provides a thermophotovoltaic conversion efficiency of more than 26% (0.4 W).