

# 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  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -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 типа<sup>1</sup> с покрытием оксидами редкоземельных элементов  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и их комбинациями [5–7], эмиттеры на основе  $\text{MoSi}_2$  с  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [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  $\text{HfO}_2$  [11,12]. В [13] проводилось экспериментальное сравнение 7 типов инфракрасных эмиттеров от Paul Scherrer Institute (включая  $\text{Er}_2\text{O}_3$ - и

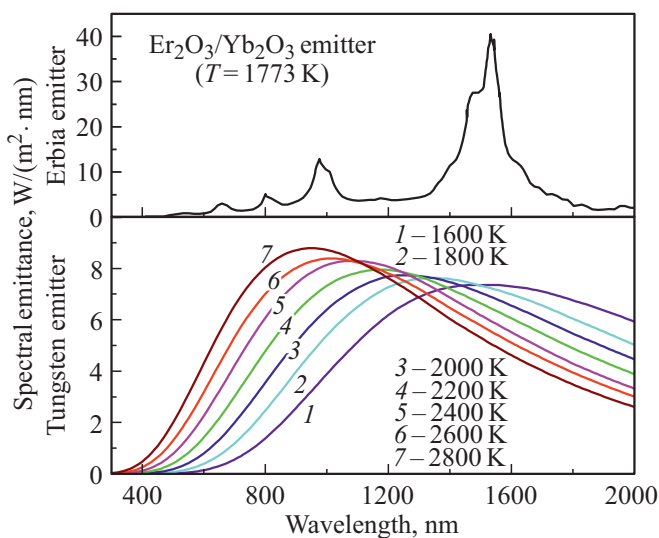
$\text{Yb}_2\text{O}_3$ -мантии, перфорированные цилиндры из  $\text{MoSi}_2$ , а также тонкостенные пористые цилиндры из SiC без покрытия или с покрытием оксидами эрбия/иттербия), показавшее их хорошие интегральные (по излучающей способности) и спектральные (селективные) характеристики в диапазоне длин 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  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

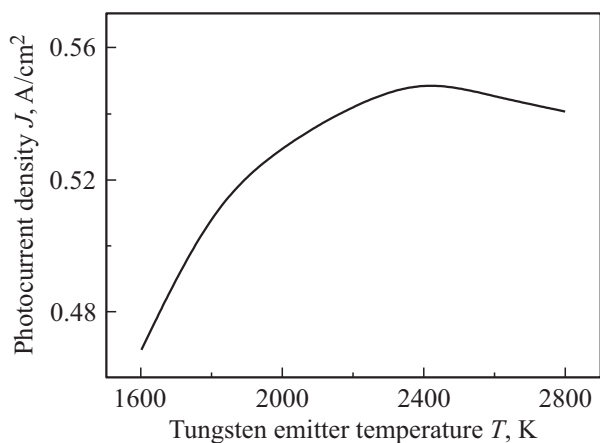
## 2. Селективные эмиттеры для термофотоэлектрических систем

Излучательная способность эмиттера с покрытием  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ , включающим 15 слоев  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и один слой  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 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/см<sup>2</sup>). Близкие спектры и аналогичную селективность по длине волны в максимуме излучения дают структуры, состоящие из 10–15 слоев  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , а также композиция из 15 слоев оксида эрбия и 5 слоев  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  [5]. Для сравнения на рис. 1 представлены спектры излучения широкополосных вольфрамовых эмиттеров при температурах 1600–2800 К с приведенной к 1 Вт/см<sup>2</sup> интегральной плотностью потока излучения в плоскости предполагаемого размещения GaSb-преобразователя.

<sup>1</sup> Эмиттер по типу газовой мантии Карла Ауэра фон Вельсбаха, где органическая сетчатая основа покрывается оксидами редкоземельных элементов путем погружения в раствор. В частности, покрытие  $\text{Er}_2\text{O}_3$  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 мангнийного  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $T = 1773 \text{ K}$ ) и вольфрамового ( $T = 1600\text{--}2800 \text{ K}$ ) эмиттеров при интегральной плотности потока  $1 \text{ Вт/см}^2$ . (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).



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

Оценки показывают, что при работе с выбранным мангнийным  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ -эмиттером GaSb-преобразователь должен иметь плотность фототока на уровне  $0.81 \text{ А/см}^2$ . 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  $2400 \text{ K}$ . Однако, несмотря на достаточно широкий спектр излучения вольфрама и протяженный диапазон спектральной фоточувствительности GaSb-преобразователя, максимальная расчетная плотность фототока не превышает  $0.55 \text{ А/см}^2$  при облученности в  $1 \text{ Вт/см}^2$ .

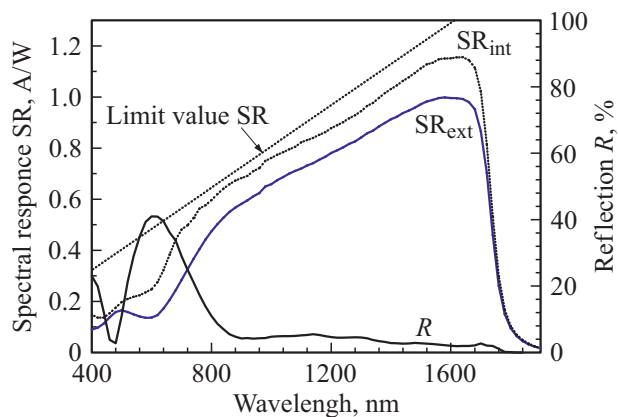
### 3. Способ изготовления фотоэлектрических преобразователей

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; заглабление 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 ( $15 \text{ Вт/см}^2$  и более), обеспечивалось за счет усиленных токоотводящих контактов, формируемых дополнительным высокотемпературным вжиганием золота (до его сплавления в подложку) и повторным напылением/вжиганием контакта.

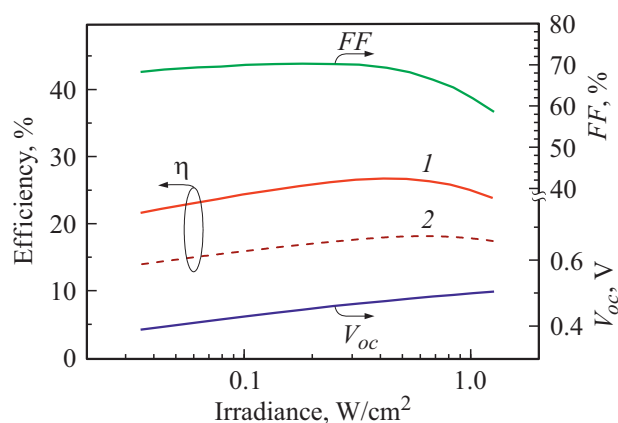
### 4. Результаты и обсуждение

Спектральные зависимости фоточувствительности SR и коэффициента отражения  $R$  для GaSb-преобразователя представлены на рис. 3. Оценки  $\text{SR}_{\text{int}}$ , 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  $3.5 \times 3.5$ ,  $10 \times 10 \text{ мм}$  на лицевой фоточувствительной поверхности предусмотрены контакт-



**Рис. 3.** Спектральная чувствительность (внешняя  $\text{SR}_{\text{ext}}$  и внутренняя  $\text{SR}_{\text{int}}$ ), 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  $\eta$ ) 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  $0.4 \text{ Вт/см}^2$  КПД преобразователя приближается к 27%, что соответствует режиму токовой генерации  $\sim 350 \text{ мА}$  и выходной электрической мощности  $0.11 \text{ Вт/см}^2$ . Повышение уровня облученности до  $1 \text{ Вт/см}^2$  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 MoSi<sub>2</sub> 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 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based emitter covered with rare earth oxides Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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).