

Высокоэффективные двухпереходные GaInP/GaAs солнечные элементы, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии

© В.М. Лантратов[¶], Н.А. Калюжный, С.А. Минтаиров, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Андреев

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

(Получена 30 октября 2006 г. Принята к печати 7 ноября 2006 г.)

Методом МОС-гидридной эпитаксии проведены исследования по созданию монокристаллических двухпереходных солнечных элементов GaInP/GaAs. Определены и оптимизированы условия роста изопериодических с GaAs тройных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ и $Al_xIn_{1-x}P$. Разработана технология создания туннельного диода с высоким пиковым током 207 A/cm^2 на основе сильно легированных слоев $n^{++}\text{-GaAs:Si}$ и $p^{++}\text{-AlGaAs:C}$. Полученные в результате исследований каскадные солнечные элементы GaInP/GaAs имели хорошую эффективность преобразования солнечной энергии как для космических, так и для наземных применений. Максимальное значение КПД составило 30.03% (AM1.5D, 40 солнц).

PACS: 84.60.Jt, 81.15.Gh

1. Введение

Прогресс развития солнечной энергетики связан с созданием монокристаллических многопереходных (каскадных) солнечных элементов (СЭ) на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Увеличение количества $p-n$ -переходов в каскадных СЭ (КСЭ) позволяет значительно расширить спектральную область фотоактивного поглощения солнечного излучения и уменьшить потери энергии, характерные для однопереходных СЭ.

Первые AlGaAs/GaAs монокристаллические двухпереходные солнечные элементы были получены в 1985 году [1], благодаря развитию технологии МОС-гидридной эпитаксии. Несмотря на высокий теоретический предел КПД (более 35%) такой комбинации материалов для КСЭ, добиться высокой эффективности преобразования не удалось, ввиду большого количества дефектов, связанных с активным взаимодействием кислорода с AlGaAs, а также трудностью создания эффективного и стабильного туннельного диода (ТД). Дальнейшее развитие монокристаллических двухпереходных КСЭ связано с использованием пары материалов $Ga_{0.52}In_{0.48}P/GaAs$ [2–6]. Исследования таких СЭ позволили создать GaInP/GaAs СЭ с рекордными значениями КПД 30.3% (AM1.5G) [5] и 27.2% (AM0, 1 солнц) [6].

В ФТИ им. А.Ф. Иоффе с начала 90-х годов развивалась МОС-гидридная технология изготовления высокоэффективных однопереходных солнечных элементов с внутренним брегговским отражателем на основе AlGaAs/GaAs [7–9]. Активные работы по созданию монокристаллических многопереходных СЭ начались в 2004 г. с вводом в эксплуатацию установки МОС-гидридной эпитаксии AIX-200/4. Данная работа посвящена исследованию и разработке технологии создания структур GaInP/GaAs КСЭ.

2. Методика эксперимента

Структуры солнечных элементов выращивались на установке AIX-200/4 при пониженном давлении 100 мбар. Установка оборудована системой *in situ* мониторинга EpiRAS 2000TT для определения истинной температуры подложки, скорости роста слоев, состава тройных твердых растворов и состояния эпитаксиальной поверхности непосредственно в процессе выращивания структур КСЭ.

В качестве источников элементов третьей группы использовались металлоорганические соединения: триметилгаллий (TMGa), триметилалюминий (TMAI) и триметилиндий (TMIn). Арсин (AsH_3) и фосфин (PH_3) использовались как источники элементов пятой группы. Как источник легирующей примеси n -типа использовался силан (SiH_4), источниками примеси p -типа были диэтилцинк (DEZn) и бис-циклопентадиэтилмагний (Cp_2Mg). Концентрация молекул TMIn в водороде на выходе из испарителя поддерживалась постоянной при помощи прибора EpiSon-4. Для экспериментов использовались подложки GaAs (100), разориентированные на 2° в направлении [110], диаметром 50 мм. Эпитаксиальные слои GaAs выращивались при скорости роста 3 мкм/ч и соотношении атомов пятой и третьей группы в газовой фазе (V/III), равном 60. Для слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ скорость роста составляла 1.8 мкм/ч, а соотношение V/III варьировалось в диапазоне 100–160, для $Al_xIn_{1-x}P$ скорость роста составляла 1.4 мкм/ч, а соотношение V/III изменялось в диапазоне 100–300. Состав и качество эпитаксиальных слоев исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (РД) и фотолюминесценции (ФЛ).

3. Экспериментальные результаты

3.1. GaInP и AlInP изопериодические с GaAs

При выращивании твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ наблюдается сильная зависимость состава слоев от тем-

[¶] E-mail: lantr@scell.ioffe.rssi.ru

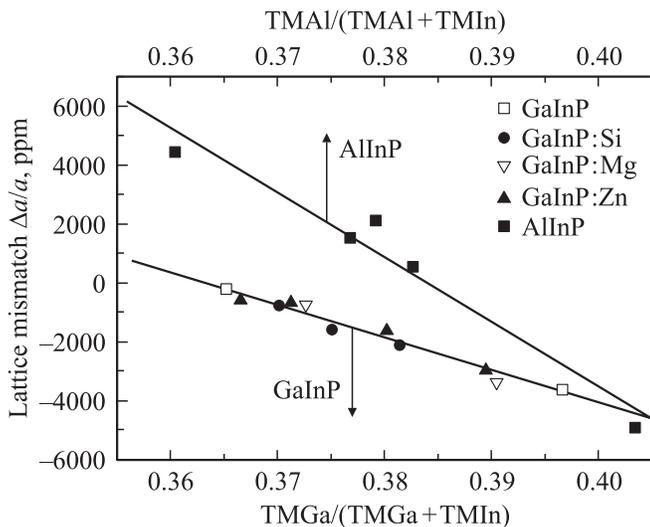


Рис. 1. Зависимость степени рассогласования параметров решетки эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ ($T_{gr} = 725^\circ C$, $V/III = 100$) и $Al_xIn_{1-x}P$ ($T_{gr} = 725^\circ C$, $V/III = 300$) с подложкой GaAs от соотношения атомов третьей группы в газовой фазе.

температуры роста и соотношения атомов пятой и третьей группы в широком диапазоне значений. Молекулы арсина при температурах более $500^\circ C$ можно считать полностью разложившимися [10], в то время как количество разложившихся молекул фосфина зависит от температуры роста, что влияет на вхождение в твердый раствор атомов третьей группы.

Была определена зависимость состава твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$, близких к изопериодическому с GaAs (в дальнейшем — изопериодический GaInP), от температуры роста и соотношения атомов пятой и третьей группы. При увеличении соотношения V/III в газовой фазе со 100 до 160 концентрация In в твердом растворе увеличивалась на $\sim 3\%$. Повышение температуры роста с 700 до $750^\circ C$ приводило к возрастанию концентрации индия в твердом растворе на $\sim 3.5\%$.

Исследования эпитаксиальных слоев изопериодического GaInP методом ФЛ показали, что максимальная интенсивность „краевой“ люминесценции наблюдалась в слоях, выращенных при температуре $725^\circ C$ и соотношении $V/III \approx 100$. Полуширина пика ФЛ для данного слоя (при $77 K$) составила 10.5 мэВ, отношение полной интегральной интенсивности спектров при температуре $77 K$ и комнатной температуре составило 9.5 .

На рис. 1 представлена зависимость степени рассогласования параметра решетки ($\Delta a/a$) эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ с GaAs от соотношения концентрации атомов галлия и индия в газовой фазе. Установлено, что легирование слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ атомами кремния, цинка и магния в диапазоне $5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ практически не влияет на вхождение атомов индия в растущий слой и соответственно на параметр решетки тройного соединения $Ga_xIn_{1-x}P$.

Проведенные исследования позволили определить условия получения изопериодического твердого раствора $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ ($T_{gr} = 725^\circ C$, $V/III = 100$, $Ga/(Ga + In) = 0.365$). Указанное соотношение атомов третьей группы в газовой фазе свидетельствует о том, что коэффициент вхождения в растущий слой у атомов индия примерно в 2 раза меньше, чем у атомов галлия. Изопериодический твердый раствор $Al_{0.53}In_{0.47}P$ был выращен при $T_{gr} = 725^\circ C$ и соотношении $Al/(Al + In) = 0.383$, причем, как и в случае выращивания $Ga_xIn_{1-x}P$, состав твердого раствора линейно зависит от соотношения атомов третьей группы в газовой фазе (рис. 1).

Исследования слоев изопериодического твердого раствора $Al_{0.53}In_{0.47}P$ с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали, что увеличение соотношения V/III до 300 приводит к заметному улучшению морфологии поверхности.

3.2. Туннельные $p-n$ -переходы

Для коммутации верхнего и нижнего $p-n$ -переходов в монолитном GaInP/GaAs СЭ обычно используется туннельный диод (ТД), представляющий собой встречновключенный $p-n$ -переход между слоями с высоким уровнем легирования, соответствующим состоянию вырождения полупроводника. Для работы КСЭ в режиме преобразования концентрированного излучения, когда плотность фототока может достигать 100 А/см^2 , ТД должен иметь высокое значение пикового тока туннелирования (J_p). Повысить J_p можно за счет использования в ТД узкозонного материала, например GaAs или GaInAs, однако это влечет за собой частичное поглощение солнечного излучения в ТД и, как следствие этого, уменьшение фототока, генерируемого нижним $p-n$ -переходом.

Существует также проблема создания внутри монолитной структуры наноразмерных слоев с высоким уровнем легирования, поскольку большинство используемых в МОС-гидридной эпитаксии примесей (особенно Zn) обладают высокими коэффициентами диффузии при температурах роста [11]. Для уменьшения размытия профиля легирования туннельного $p-n$ -перехода был разработан способ легирования слоев $Al_xGa_{1-x}As$ углеродом до концентрации носителей заряда более $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, за счет уменьшения соотношения атомов мышьяка к атомам элементов третьей группы.

При высоких значениях соотношения V/III слои GaAs имеют n -тип проводимости, что обусловлено главным образом двумя причинами. Во-первых, при большом соотношении V/III уменьшается число вакансий мышьяка, на которые встраиваются атомы углерода, источником которого являются металлорганические соединения. Во-вторых, увеличивается концентрация атомарного водорода, являющегося продуктом пиролиза AsH_3 , над растущей поверхностью. Свободный водород вступает во взаимодействие с адсорбированными на эпитаксиальную

поверхность радикалами CH_3 , создавая неактивные молекулы CH_4 , которые быстро десорбируются с поверхности. При уменьшении соотношения V/III до критических значений (5 и меньше) для слоев GaAs наблюдается инверсия типа проводимости [12], так как уменьшается количество свободного водорода, связывающего CH_3 , и увеличивается количество вакансий мышьяка.

При изменении соотношения V/III в диапазоне от 5 до 1 наблюдалось увеличение концентрации акцепторной примеси в эпитаксиальных слоях GaAs. Введение в твердый раствор алюминия позволило значительно повысить концентрацию активного углерода в слое. При увеличении концентрации Al в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ до 30% холловская концентрация носителей заряда возрастала до $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В результате были разработаны ТД на основе высоколегированных слоев $p^{++}\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(\text{C})$ и $n^{++}\text{-GaAs}(\text{Si})$. Исследования вольт-амперных характеристик туннельных диодов с различным содержанием алюминия в твердом растворе показали, что при увеличении концентрации алюминия заметно уменьшается сопротивление структуры и увеличивается пиковый ток туннелирования. Максимальный пиковый ток для ТД $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As-}p^{++}(\text{C})/\text{GaAs-}n^{++}(\text{Si})$ составил 207 А/см^2 , что может обеспечить работу GaInP/GaAs КСЭ в режиме преобразования солнечного излучения, при концентрациях вплоть до 10 тысяч солнц.

3.3. GaInP/GaAs КСЭ

В полученной структуре двухпереходного СЭ (рис. 2) в качестве тыльного потенциального барьера (BSF) и широкозонного „окна“ использовались слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для нижнего GaAs-элемента и слои $\text{Al}_{0,53}\text{In}_{0,47}\text{P}$ и $p^+\text{-Ga}_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$ для верхнего GaInP элемента соответственно. Токоотводящие шины верхнего контакта утолщались электромеханическим осаждением золота до толщины порядка 2 мкм. Размер фотоэлемента составлял $3.2 \times 8.3 \text{ мм}$, с затенением контактной сеткой 8%. В качестве антиотражающего покрытия использовались слои ZnS/MgF_2 .

Во время роста экспериментов осуществлялся непрерывный контроль параметров растущей структуры с использованием системы *in situ* мониторинга EpiRAS 2000TT. С помощью данной системы измерялись: нормализованное отражение (рефлектометрия), спектры анизотропного отражения (RAS — *reflectance anisotropy spectroscopy*) и реальная температура подложки (пирометрия). На рис. 3 показано поведение сигналов отражения (при энергии фотонов — 2 эВ) и RAS (при 3.5 эВ), снятых во время роста двухпереходного GaIn/GaAs-элемента, представленного на рис. 2. Разница показателей преломления различных эпитаксиальных слоев приводит к возникновению осцилляций на кривой отражения при изменении состава кристаллизующих слоев. По скорости затухания и амплитуде данных осцилляций (определяющих показатели преломления и

поглощения материалов) рассчитывались составы твердых растворов, а по периоду колебаний — скорости роста и толщины эпитаксиальных слоев. На гомограницах (например, между эмиттером *n*-типа и базой *p*-типа как для нижнего, так и для верхнего элементов) показатель преломления не меняется, поэтому толщины таких эпитаксиальных слоев с различным типом легирования определялись измерением сигнала RAS, обладающего чувствительностью к концентрации атомов примеси в слое.

Проведенные измерения временных зависимостей отражения и RAS в совокупности с данными пирометрии позволили наряду с возможностью экспресс-контроля

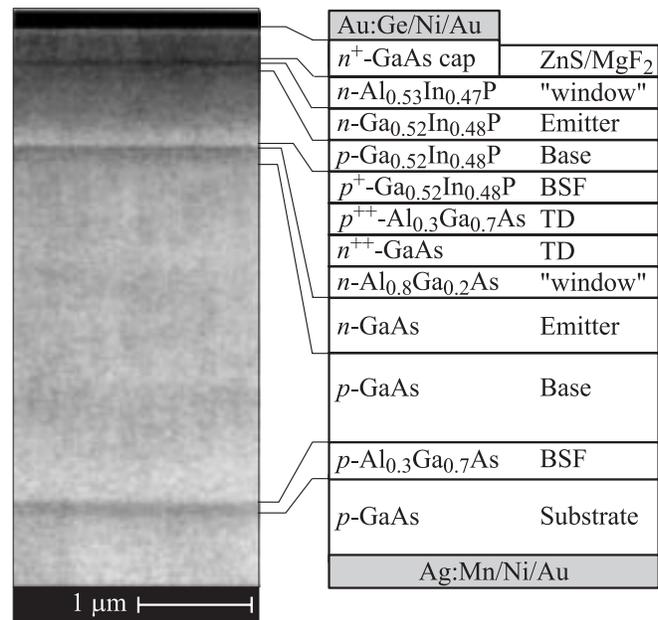


Рис. 2. Изображение поперечного сечения структуры GaInP/GaAs КСЭ, полученное на сканирующем электронном микроскопе, и схема структуры.

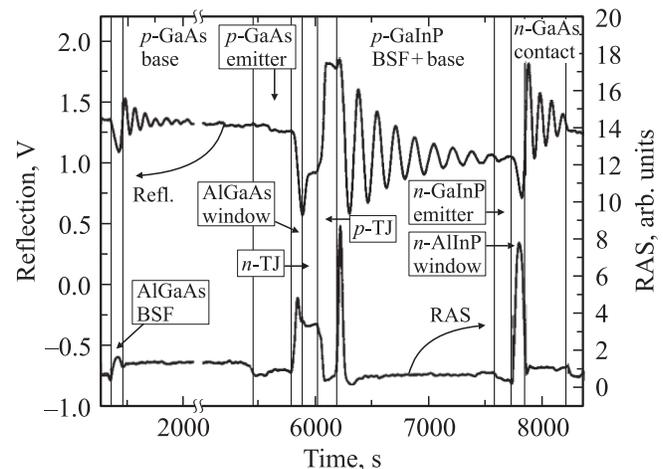


Рис. 3. Временные зависимости сигналов отражения (2 эВ) и RAS (3.5 эВ) в течение эпитаксиального роста двухпереходной структуры GaInP/GaAs СЭ.

параметров растущих слоев обеспечить воспроизводимость толщин, составов и уровней легирования в структурах GaInP/GaAs СЭ от процесса к процессу.

Так как монолитные двухпереходные СЭ представляют собой последовательное включение двух источников тока, общий ток, протекающий во внешней цепи, будет равен минимальному току из генерируемых каждым $p-n$ -переходом. Значение тока СЭ будет наивысшим, когда величины фототоков верхнего и нижнего элементов будут согласованы и максимальны. Согласования токов можно достичь, меняя толщину верхнего элемента. В случае преобразования GaInP/GaAs КСЭ спектра AM0, равенство токов GaInP- и GaAs-переходов возможно при преобразовании части солнечного спектра с энергией фотонов более 1.92 эВ нижним GaAs-переходом. Это достигается посредством уменьшения толщины верхнего СЭ (рис. 4 и 5, кривая 1). В противном случае при полном поглощении верхним GaInP-элементом фотонов с энергией > 1.92 эВ его ток будет выше, чем у нижнего GaAs-элемента. Для наземного солнечного спектра AM1.5, характеризуемого меньшим количеством ультрафиолетового излучения, согласование токов в КСЭ достигается при большей толщине верхнего GaInP-элемента (рис. 4 и 5, кривая 2).

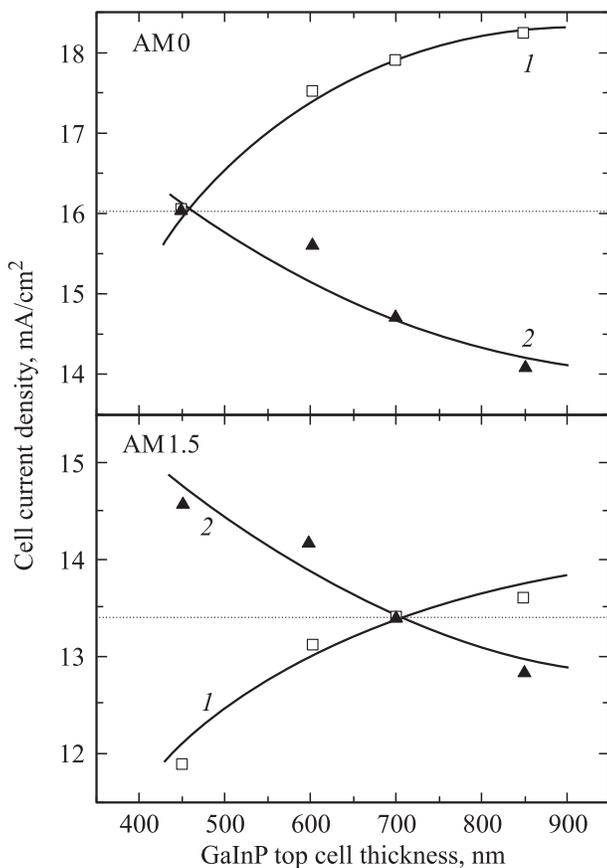


Рис. 4. Зависимость фототоков верхнего GaInP (1) и нижнего GaAs (2) элементов от толщины верхнего СЭ монолитного двухпереходного GaInP/GaAs СЭ для спектров AM0 и AM1.5D.

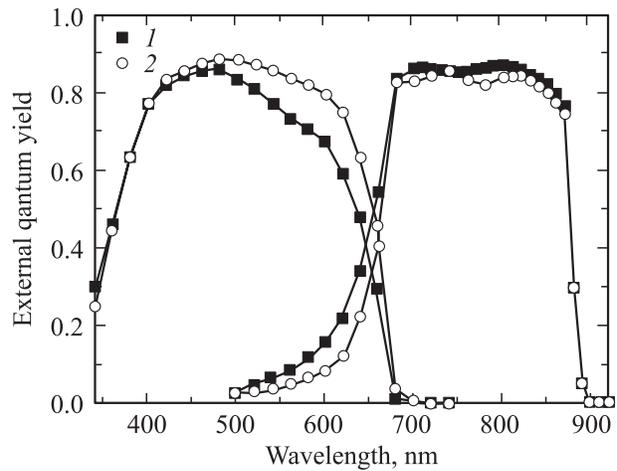


Рис. 5. Спектральные зависимости внешнего квантового выхода двухпереходных солнечных элементов GaInP/GaAs, толщина GaInP-элемента: 1 — 450 нм, 2 — 700 нм.

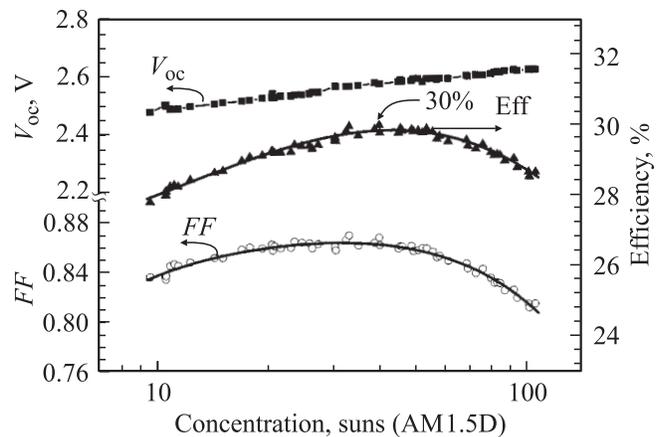


Рис. 6. Зависимость коэффициента заполнения световой вольт-амперной характеристики, напряжения холостого хода и КПД для GaInP/GaAs-солнечного элемента от степени концентрации солнечного излучения (AM1.5D).

При уменьшении толщины GaInP-элемента его фототок уменьшался при одновременном повышении тока GaAs-элемента. При толщине GaInP-элемента, равной 450 нм, было достигнуто согласование токов верхнего и нижнего элементов для спектра AM0: $J_{\text{GaInP}} = 16.01 \text{ mA/cm}^2$, $J_{\text{GaAs}} = 16.03 \text{ mA/cm}^2$. Согласование токов для спектра AM1.5 было достигнуто при общей толщине GaInP-элемента, равной 700 нм: $J_{\text{GaInP}} = 13.39 \text{ mA/cm}^2$, $J_{\text{GaAs}} = 13.42 \text{ mA/cm}^2$. Спектральные зависимости внешнего квантового выхода двухпереходных солнечных элементов GaInP/GaAs, оптимизированных для спектров AM0 и AM1.5D, представлены на рис. 5.

Максимальное значение КПД созданных двухпереходных СЭ, составило 30.03% (AM1.5D, 40 солнц) (рис. 6). Для СЭ, оптимизированного для космического спектра, КПД составил 25.87% (AM0, 30 солнц).

4. Заключение

В результате проведенных исследований были определены условия МОС-гидридной эпитаксии изопериодических с GaAs твердых растворов в системе Al–Ga–In–P, разработана структура туннельного диода с высоким пиковым током и впервые в России получены образцы монокристаллических двухпереходных GaInP/GaAs солнечных элементов, обладающие высокими значениями КПД, как для космических, так и для наземных применений. Разработанные структуры могут быть использованы при создании монокристаллических трехпереходных солнечных элементов на Ge-подложках, или механически стыкованных КСЭ, в случае выращивания структур GaInP/GaAs СЭ через туннельный диод на слабо легированных *n*-GaAs-подложках и их механической стыковки с узкозонными СЭ на основе GaSb или InGaAs.

Авторы выражают признательность Ж.И. Алфёрову за постоянное внимание и интерес к работе, В.Д. Румянцеву за полезные обсуждения, М.А. Яговкиной за проведение рентгеновских измерений, С.И. Трошкову за исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе, И.Е. Ложкиной и А.В. Малевской за подготовку образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-08-33348-а и 05-02-17828) и Европейской комиссии, проект Fullspectrum (SES6-СТ-2003-502620).

Список литературы

- [1] J.A. Hutchby, R.J. Markunas, S.M. Bedair. Proc. SPIE, Photovolt (ed. by S.K. Ded) **543**, 543 (1985).
- [2] J.M. Olson, S.R. Kurtz, A.E. Kibbler. Appl. Phys. Lett., **56**, 623 (1990).
- [3] K.A. Bertness, S.R. Kurtz, D.J. Friedman, A.E. Kibbler, C. Kramer, J.M. Olson. *First WCPEC* (Hawaii, 1994) p. 1671.
- [4] S.R. Kurtz, J.M. Olson, K.A. Bertness, K. Sinha, B.Mc. Mahon, S. Asher. *25th IEEE PVSC* (Washington, D.C., 1996) p. 63.
- [5] T. Takamoto, E. Ikeda, H. Kurata, M. Ohmori. Appl. Phys. Lett., **70** (3), 381 (1997).
- [6] R.R. King, N.H. Karam, J.H. Ermer, M. Haddad, P. Colter, T. Isshiki, H. Yoon, H.L. Cotal, D.E. Joslin, D.D. Krut, R. Sudharsanan, K. Edmondson, B.T. Cavicchi, D.R. Lillington. *Proc. 28th IEEE PVSC*, (Anchorage, Sept. 15–22, 2000) p. 998.
- [7] V.M. Andreev, V.V. Komin, I.V. Kochnev, V.M. Lantratov, M.Z. Shvarts. *First WCPEC* (Hawaii, 1994) p. 1894.
- [8] V.M. Lantratov, I.V. Kochnev, M.Z. Shvarts. SOTAPOCS XXVIII Electrochemical Society (NJ, USA, 1997) **97-21**, p. 125.
- [9] M.Z. Shvarts, O.I. Chosta, I.V. Kochnev, V.M. Lantratov, V.M. Andreev. Sol. Energy Mater.: Solar Cells, **68**, 105 (2001).
- [10] G.B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy* (San Diego-London-Boston, Academic Press, 1999) p. 242.

- [11] N. Kojima, M. Okamoto, S.J. Taylor, M.J. Yang, T. Takamoto, M. Yamaguchi, K. Takahashi, T. Unno. Sol. Energy Mater.: Solar Cell, **50**, 237 (1998).
- [12] M. Kushibe, K. Eguchi, M. Funamizu, Y. Ohba. Appl. Phys. Lett., **56**, 1248 (1990).

Редактор Л.В. Беляков

High-efficiency dual-junctions GaInP/GaAs tandem solar cells grown by MOCVD

V.M. Lantratov, N.A. Kaluzhniy, S.A. Mintairov, N.K. Timoshina, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev

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

Abstract Investigations of the monolithic dual-junction GaInP/GaAs solar cells grown by MOCVD have been carried out. The optimal conditions for the growth of ternary alloys GaInP and AlInP lattice matched with GaAs were determined. The technology of creating of tunnel diodes with high value of the peak current 207 A/cm^2 on the base of high-doped n^{++} -GaAs:Si and p^{++} -AlGaAs:C layers have been developed. As a result of investigations the dual-junction solar cells with high efficiency for space and terrestrial applications were obtained. The maximum value of the GaInP/GaAs solar cells efficiency was 30.03% (AM1.5D, 40 suns).