

Германиевые субэлементы для многопереходных фотоэлектрических преобразователей GaInP/GaInAs/Ge

© Н.А. Калюжный[†], А.С. Гудовских[■], В.В. Евстропов⁺, В.М. Лантратов⁺, 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

[■] Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий
Российской академии наук,
195220 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 7 июня 2010 г. Принята к печати 22 июня 2010 г.)

Исследованы фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктур n -GaInP/ n - p -Ge, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии при различных условиях формирования p - n -перехода. Гетероструктуры предназначены для использования в качестве узкозонных субэлементов трехпереходных солнечных фотопреобразователей GaInP/GaInAs/Ge. Показано, что в германиевых p - n -переходах наряду с диффузионным существует туннельный механизм протекания тока, поэтому использована двухдиодная электрическая эквивалентная схема германиевого p - n -перехода. Определены значения диодных параметров для обоих механизмов из анализа как темновых, так и световых зависимостей ток-напряжение. Показано, что устранение компоненты туннельного тока позволяет повысить кпд Ge-субэлемента на $\sim 1\%$ при преобразовании неконцентрированного излучения. За счет использования концентрированного излучения влияние туннельного тока на кпд приборов на основе германия можно практически свести к нулю при значениях плотности фотогенерированного тока ~ 1.5 А/см².

1. Введение

С момента введения в эксплуатацию советских космических аппаратов с солнечными батареями на гомопереходных арсенидгаллиевых солнечных элементах (СЭ) и, позднее, создания AlGaAs/GaAs гетероструктур [1,2] СЭ на основе А^{III}В^V успешно используются для энергоснабжения искусственных спутников, постепенно вытесняя из этого сектора другие типы фотоэлектрических преобразователей, в первую очередь благодаря радиационной стойкости данного класса полупроводниковых приборов.

В результате развития МОС-гидридной эпитаксиальной технологии (газофазной эпитаксии из металл-органических соединений) были созданы монокристаллические многопереходные солнечные элементы (МП СЭ), в которых „традиционный“ полупроводник Ge используется как подложка и одновременно как узкозонный субэлемент для широкозонного двухпереходного СЭ GaInP/GaAs [3–6].

Несмотря на разработки механически стыкованных МП СЭ [7] и существующие тенденции увеличения числа p - n -переходов [8], монокристаллические трехпереходные солнечные элементы на основе структуры GaInP/GaInAs/Ge на сегодняшний день являются наиболее конкурентоспособным и эффективным решением для энергоснабжения космических аппаратов [9] и получают все большее применение в наземных фотоэнергоустановках.

Таким образом, можно говорить о возрождении интереса к исследованию германиевого p - n -перехода, в первую очередь в связи с его использованием в узкозонном субэлементе МП СЭ.

Германий является подходящим материалом для подложки в МОС-гидридной эпитаксии полупроводниковых кристаллов А^{III}В^V. Он обладает химической совместимостью с соединениями Al-Ga-In-P и Ga-In-As и обеспечивает отсутствие фазовых переходов с растущими компонентами. Ge имеет близкие значения коэффициента термического расширения и постоянной решетки с бинарным соединением GaAs.

С точки зрения эксплуатации в космосе существенной является повышенная механическая прочность Ge, что позволяет уменьшить толщину структур и вес СЭ и увеличить удельный (на единицу веса) энергоъем в высокоэффективных солнечных батареях.

Кроме того, германиевый p - n -переход, включенный в процесс фотопреобразования в МП СЭ, позволяет распространить его fotocувствительность до длины волны 1800 нм (ширина запрещенной зоны Ge составляет 0.66 эВ при комнатной температуре).

Ранее германиевые p - n -переходы активно исследовались с целью создания выпрямителей, транзисторов, фотодиодов и т.д. Было установлено, что механизм протекания прямого тока — диффузионный (фактор идеальности $A = 1$) и обусловлен рекомбинацией электронов и дырок, термоинжектированных в квазинейтральные p - и n -области p - n -перехода (диффузионная компонента Шокли [10,11]). Величина диффузионного тока насыщения составляла $\sim 10^{-6}$ А/см² при комнатной температуре [12]. Рекомбинационная компонента, обусловленная рекомбинацией электронов и дырок, термоинжектированных в область пространственного заряда p - n -перехода, отсутствовала. Однако наблюдалась избыточная (по терминологии Эзаки [13]) компонента, которая при обратном смещении давала плотность тока

[†] E-mail: nickk@mail.ioffe.ru

„насыщения“ в диапазоне 10^{-4} – 10^{-3} А/см² (см. § 12.2 в [14], [12]). При этом сам механизм протекания избыточного тока в невырожденных германиевые p – n -переходах не изучался и не обсуждался.

Тем не менее, как показано в настоящей работе, роль избыточной компоненты может быть существенной для СЭ в условиях преобразования слабоинтенсивного (кратность концентрирования солнечного излучения $X < 1$), неконцентрированного ($X \approx 1$), а также мало-концентрированного ($X < 30$) солнечного излучения. Мало-концентрированное солнечное излучение реализуется в фотоэлектрических модулях с линейными линзовыми концентраторами [15].

Задача данной работы состояла в исследовании фотовольтаической гетероструктуры n -GaInP/ n - p -Ge, которая предназначена для использования в качестве „нижнего субэлемента“ трехпереходного СЭ GaInP/GaInAs/Ge. Данная гетероструктура состоит из германиевого p – n -перехода и широкозонного окна n -GaInP, выполняющего также функцию источника фосфора для диффузионного легирования донорами Ge-подложки p -типа проводимости при формировании p – n -перехода.

Были изготовлены тестовые германиевые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), исследованы спектральные зависимости их внутреннего квантового выхода (Q_{int}), темновые и нагрузочные (световые) вольт-амперные характеристики (ВАХ). Показано, что темновые ВАХ следует аппроксимировать двухэкспоненциальной моделью, учитывающей как диффузионную, так и избыточную компоненты тока. Установлено, что избыточная компонента имеет такие же температурные зависимости, как и избыточные туннельные компоненты в p – n -гетеропереходах [16] и барьерах Шоттки [17]. Проведена аппроксимация по двухэкспоненциальной модели фотоэлектрических зависимостей: напряжения холостого хода (V_{oc}) и КПД (η) от фотогенерированного тока J_g , пропорционального освещенности. Установлено влияние избыточного тока на эффективность преобразования солнечного излучения Ge-ФЭП и соответственно КПД СЭ.

Таким образом, показано, что в фотовольтаических германиевых p – n -переходах наряду с диффузионным необходимо учитывать и туннельный механизм протекания тока. Влияние последнего на КПД прибора особенно существенно в режиме преобразования мало-концентрированного, неконцентрированного и слабоинтенсивного солнечного излучения. Показана необходимость использования двухдиодной электрической эквивалентной схемы для описания германиевого p – n -перехода.

2. Объекты исследования

Для создания структур n -GaInP/ n - p -Ge применялся метод МОС-гидридной эпитаксии. Структуры выращивались на установке лабораторного типа с горизонтальным

реактором при пониженном давлении 100 мбар. Рост кристаллов проводился на подложках p -Ge(Ga) (100), разориентированных на 6° в направлении [111], диаметром 50 мм.

В качестве источников элементов III группы использовались металл-органические соединения: триметилгаллий (TMGa), и триметилиндий (TMIn). Арсин (AsH_3) и фосфин (PH_3) использовались как источники элементов V группы. Источником легирующей примеси для получения n -типа проводимости служил моносилан (SiH_4).

Формирование p – n -перехода в Ge-подложке осуществлялось за счет диффузии атомов фосфора (P), из растущего нуклеационного слоя GaInP, выполняющего также функцию широкозонного „окна“ для германиевого p – n -перехода. Выращенная таким образом гетероструктура полностью воспроизводит узкозонный германиевый субэлемент в составе МП СЭ. В качестве контактного слоя для последующего изготовления тестовых Ge-ФЭП выращивался n^{++} -GaAs.

Формирование контактной структуры Ge-ФЭП проводилось методом фотолитографии. Конфигурация контактной структуры разрабатывалась для СЭ, предназначенных к использованию в фотоэлектрических модулях с линейными линзовыми концентраторами [15]. На лицевую поверхность ФЭП наносилось двухслойное антиотражающее покрытие ZnS/MgF₂.

При различных условиях роста нуклеационного слоя GaInP были выращены две группы структур: 1 — с одинаковой толщиной широкозонного окна GaInP, но с различным временем экспозиции в потоке фосфина (различным временем газовой диффузии атомов фосфора); 2 — с одинаковой газовой диффузией, но различной толщиной слоя GaInP (различным временем твердотельной диффузии P). Толщина широкозонного окна варьировалась в диапазоне 35–300 нм. Время газовой диффузии (отжига) при высоком парциальном давлении фосфина составляло 5–40 мин. Условия формирования и параметры гетероструктур сведены в таблицу.

3. Анализ экспериментальных результатов

3.1. Спектральные характеристики фотоответа в германиевых ФЭП

Измерены спектральные зависимости внешнего квантового выхода фотоответа (Q_{ext}) и коэффициента отражения (r) для тестовых Ge-ФЭП, структуры которых выращены при различных условиях газовой и твердотельной диффузии. Сопоставление гетероструктур (рис. 1) проведено по внутреннему квантовому выходу $Q_{int} = Q_{ext}(1 - r)$, чтобы устранить влияние различия в коэффициентах отражения.

Значения внутреннего квантового выхода гетероструктур с разным временем газовой диффузии (# 2, 3, 4),

Условия формирования в процессе МОС-гидридной эпитаксии фотовольтаических гетероструктур $n\text{-GaInP}/n\text{-}p\text{-Ge}$ и параметры Ge-ФЭП при температуре 300 К

№ ФЭП	Время отжига в PH_3 , мин	Толщина „окна“ GaInP, нм	J_g , mA/cm^2 (AM0, $X = 1$, Q_{ext})	J_g , mA/cm^2 (AM0, $X = 1$, Q_{int})	J_{0d} , 10^{-6} A/cm^2 ($E_d = 0.025$)	J_{0r} , 10^{-3} A/cm^2 ($E_r = 0.17$),	R_s , Ом \cdot cm^2
#1	—	35	52.07	57.68	5.2	1.4	0.014
#2	—	100	51.06	56.77	2.9	1.1	0.013
#3	10	100	50.57	55.29	2.4	3.3	0.013
#4	40	100	49.83	55.42	4.4	0.5	0.010
#5	—	300	50.00	53.25	6.8	1.0	0.014

но одинаковой толщиной широкозонного окна практически совпадают во всем спектральном диапазоне. Для структур с различной толщиной широкозонного окна (#1, 2, 5) величина Q_{int} оказывается существенно различной только в области поглощения GaInP, т.е. изменение фотогенерированного тока (таблица) определяется в основном поглощением коротковолновых фотонов в широкозонном „окне“ и практически не зависит от условий формирования $p\text{-}n$ -перехода. При этом отметим, что коротковолновая область спектра не имеет значения при использовании гетероструктуры в качестве субэлемента в МП СЭ, поскольку она используется верхними широкозонными субэлементами.

Таким образом, величина внутреннего квантового выхода практически не зависит ни от предэпитаксиальных условий отжига подложки Ge в фосфине, ни от времени эпитаксиального роста широкозонного материала. Следовательно, избыточная концентрация фосфора в Ge создается из приповерхностного нуклеационного слоя GaInP, а не из газовой фазы, и при этом не увеличи-

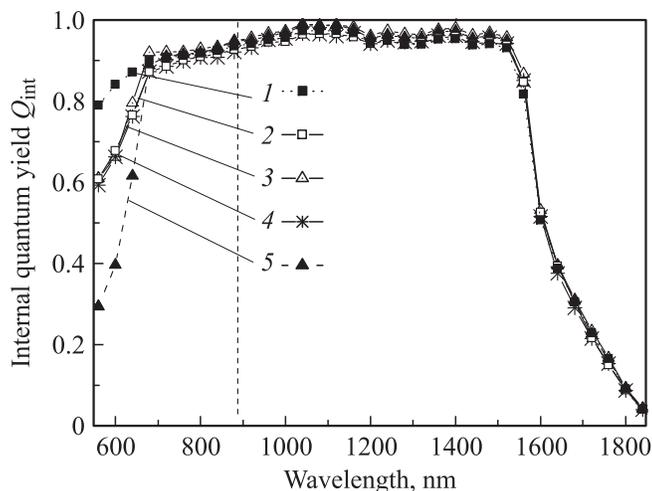


Рис. 1. Спектральные зависимости внутреннего квантового выхода фотоответа (Q_{int}) гетероструктур, полученных при различных условиях формирования. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в таблице. Пунктирная вертикальная линия отделяет длинноволновую спектральную область, существенную для фотопреобразования Ge-субэлемента в составе МП СЭ.

вается при дальнейшем росте широкозонного „окна“. Положение $p\text{-}n$ -перехода будет определяться размытием концентрационного профиля во времени дальнейшего роста структуры. Для исследованных образцов с разными толщинами GaInP эта разница во времени незначительна, поэтому параметры $p\text{-}n$ -переходов (глубина залегания, диффузионная длина носителей заряда) близки.

Глубина залегания диффузионного $p\text{-}n$ -перехода в Ge была определена с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Профиль легирования имел пик (до $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$) вблизи гетерограницы Ge/GaInP, а глубина залегания $p\text{-}n$ -перехода для всех исследованных ФЭП составила ~ 140 нм.

В работах [18,19] было показано, что предэпитаксиальные условия (например, отжиг в фосфине) определяют реконструкцию поверхности Ge-подложки и, следовательно, качество роста всей кристаллической структуры, выращенной на Ge-подложке. Анализ поведения спектральных характеристик фотоответа позволяет сделать следующие выводы о формировании германиевых $p\text{-}n$ -переходов в процессе МОС-гидридной эпитаксии. Во-первых, вследствие того, что фотоэлектрические свойства германиевого $p\text{-}n$ -перехода не зависят от условий отжига в фосфине, предоставляется возможность варьировать последние в широком диапазоне исходя только из требований формирования благоприятной реконструкции поверхности Ge. Во-вторых, поскольку толщина широкозонного „окна“ также не оказывает влияния на внутренний квантовый выход фотоответа гетероструктур, то существует возможность варьировать ее в зависимости от требований к параметрам прибора.

3.2. Темновые вольт-амперные характеристики германиевых $p\text{-}n$ -переходов

Как известно, основные фотоэлектрические характеристики $p\text{-}n$ -перехода (например, зависимости V_{oc} и КПД от фотогенерированного тока J_g) продуцируются из темновой ВАХ и поэтому задаются теми же параметрами.

На рис. 2 представлены темновые прямые и обратные ВАХ Ge-ФЭП #4 (таблица), измеренные в диапазоне температур 77–330 К.

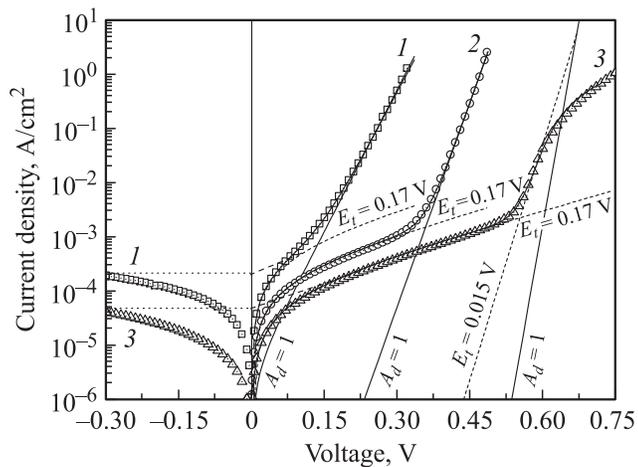


Рис. 2. Прямые и обратные темновые вольт-амперные характеристики германиевого $p-n$ -перехода при разных температурах, К: 1 — 300 ($J_{0d} = 4.4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $J_{0r} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$), 2 — 200 ($J_{0d} = 1.4 \cdot 10^{-12} \text{ A/cm}^2$, $J_{0r} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$), 3 — 100 ($J_{0d} = 1.6 \cdot 10^{-34} \text{ A/cm}^2$, $J_{0r} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $J_{00r} = 2.1 \cdot 10^{-19} \text{ A/cm}^2$). Точки — экспериментальные данные; толстые сплошные линии — расчет по двухэкспоненциальной модели; тонкие сплошные линии — диффузионная ($A_d = 1$) компонента прямого тока; штриховые линии — туннельные компоненты прямого тока: основная ($E_t = 0.17 \text{ В}$) и дополнительная ($E_t = 0.015 \text{ В}$); пунктирные линии — экстраполяция обратного тока к нулевому напряжению.

Аппроксимация прямой ветви ВАХ суммой компонент экспоненциального вида (1а) показала, что в области рабочих температур (200–330 К) прямой ток состоит из „классической“ диффузионной компоненты и избыточной, которая, как будет показано далее, имеет туннельный характер:

$$J = J_{0d} \left[\exp\left(\frac{V - JR_s}{E_d}\right) - 1 \right] + J_{0r} \left[\exp\left(\frac{V - JR_s}{E_t}\right) - 1 \right], \quad (1a)$$

где J — плотность тока во внешней цепи, V — напряжение, R_s — последовательное сопротивление прибора, J_{0d} — ток насыщения (предэкспонента) диффузионной компоненты, J_{0r} — предэкспонента (ток „насыщения“) избыточной (туннельной) компоненты, E_t — характеристический потенциал туннельной компоненты, E_d — характеристический (тепловой) потенциал диффузионной компоненты, который может быть выражен через фактор идеальности $A_d = 1$ как

$$E_d = \frac{kT}{q} A_d = \frac{kT}{q}, \quad (16)$$

q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Таким образом, „традиционную“ практическую однодиодную эквивалентную схему (§ 3.9 в [20]) для германиевого $p-n$ -перехода следует заменить двухдиодной.

При 300 К ток насыщения $J_{0d} \approx 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, что хорошо согласуется с данными Шокли [12] для германиевых $p-n$ -переходов и соответствует диффузионному механизму протекания тока. Величина обратного тока, экстраполированная к нулю напряжений (рис. 2), совпадает с предэкспоненциальным множителем избыточного прямого тока J_{0r} и по порядку величины ($\sim 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) близка к обратным токам, наблюдавшимся ранее (см. [12], § 12.2 в [14]).

Значения предэкспонент (J_{0d} , J_{0r}) и характеристических потенциалов (E_d , E_t) для всех исследованных образцов при температуре 300 К сведены в таблицу.

В области низких температур ($T < 120^\circ \text{C}$) на вид ВАХ (рис. 2, кривая 3), по-видимому, оказывает влияние последовательное (возможно нелинейное) сопротивление, которое сильно (на порядок) возрастает при понижении температуры. Кроме того, ВАХ при 100 К аппроксимируется суммой двух только избыточных компонент, так как уменьшившаяся при низкой температуре диффузионная компонента более не проявляется.

Из таблицы видно, что наличие как диффузионного, так и избыточного тока является общим свойством всех исследованных $p-n$ -переходов и что характеристические параметры (J_{0i} , E_i , где $i = d, t$) для обоих механизмов протекания тока в различных образцах имеют близкие значения. Это позволяет говорить о наличии диффузионного и избыточного токов как о типичной ситуации для германиевых $p-n$ -переходов.

На рис. 3 представлены температурные зависимости параметров J_{0i} и E_i , полученных при аппроксимации ВАХ формулой (1а) (таблица, образец #4). Для теоретического обоснования природы двух механизмов протекания тока в германиевых $p-n$ -переходах экспериментальные температурные зависимости J_{0d} , J_{0r} сопоставлены с расчетными.

Выражение для диффузионного тока насыщения J_{0d} можно записать в виде, учитывающем температурную зависимость ширины запрещенной зоны:

$$J_{0d} = qN_c N_v \left(\frac{D_{pN}}{n_N L_{pN}} + \frac{D_{nP}}{p_P L_{nP}} \right) e^{-E_g/kT}, \quad (2)$$

где N_c и N_v — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, D_{nP} , D_{pN} и L_{nP} и L_{pN} — коэффициенты диффузии и диффузионные длины для неосновных носителей в P - и N -областях, соответственно, n_N и p_P — концентрации основных носителей заряда в N -эмиттере и P -базе, E_g — ширина запрещенной зоны.

Температурная зависимость E_g германия в диапазоне температур 150–350 К описывается хорошо известной эмпирической формулой (см. § 10.1, в [14], § 2.17 в [20]).

$$E_g = E_{g0} - \beta T, \quad (3)$$

где эмпирические константы $E_{g0} = 0.785 \text{ эВ}$, $\beta \approx 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$.

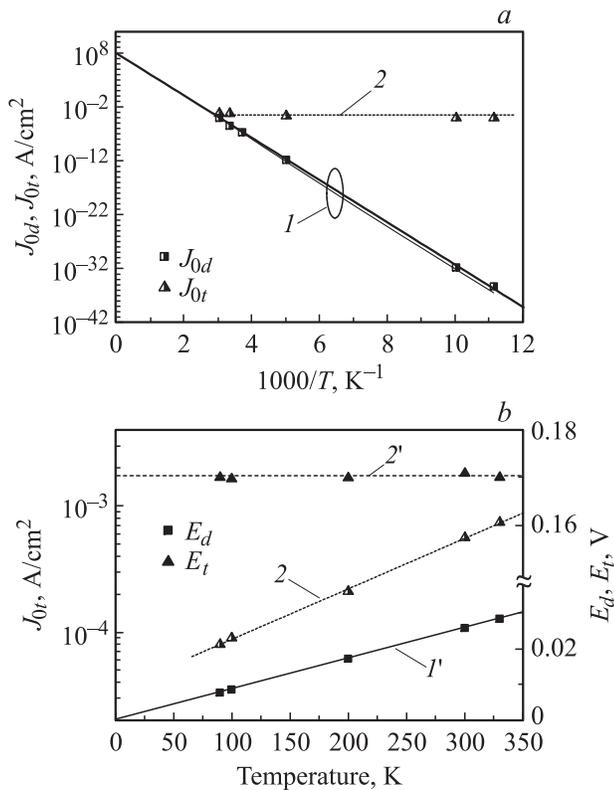


Рис. 3. Температурные зависимости диодных параметров в прямой (а) и обратной (б) шкалах температур: 1 — J_{0d} , 2 — J_{0t} , 1' — E_d , 2' — E_t . Точки — экспериментальные данные, пунктирные линии — аппроксимация экспериментальных зависимостей, сплошные линии — теоретический расчет. Для кривой 1 толстая сплошная линия соответствует расчету с помощью формулы (3), тонкая сплошная — формулы (7).

В этом случае формула (2) может быть записана в виде

$$J_{0d} = J_0^\infty e^{-E_a/kT}, \quad (4)$$

где энергия активации $E_a = E_{g0}$, а J_0^∞ — слабая по сравнению с экспонентой функция температуры. Аппроксимация экспериментальных данных J_{0d} формулой (4) при указанном значении E_a (рис. 3, а, толстая сплошная линия) позволяет получить экстраполяцией к $T \rightarrow \infty$ экспериментальную величину $J_0^\infty \approx 1 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$.

Расчетное значение J_0^∞ при $T \rightarrow \infty$ в экспоненте формулы (4) определяется выражением

$$J_0^\infty = qN_cN_v \left(\frac{D_{pN}}{n_N L_{pN}} + \frac{D_{nP}}{p_P L_{nP}} \right) e^{\beta/k}. \quad (5)$$

При этом оценка значений коэффициентов диффузии взята из табличных данных для подвижностей электронов и дырок в германии [20,21] и составляет: $D_{nP} \leq 100 \text{ cm}^2/\text{с}$, $D_{pN} \leq 50 \text{ cm}^2/\text{с}$. Значения диффузионных длин были установлены ранее в работе [22] при анализе спектральных характеристик Ge-ФЭП и составляли: $L_{nP} = 50 \text{ мкм}$, $L_{pN} = 0.35 \text{ мкм}$. Значения N_c и N_v

для Ge, также зависящие от температуры, вычислены с помощью выражений (см. § 10.1 в [14])

$$N_c = 2 \cdot 10^{15} T^{3/2}, \quad N_v = 1.17 \cdot 10^{15} T^{3/2} \quad (6)$$

при значениях температур, для которых выполняется эмпирическое выражение (3).

В результате расчетное значение величины J_0^∞ составляло от $\sim 8.7 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ (для $T = 300 \text{ K}$) до $1.4 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$ (для $T = 350 \text{ K}$), что хорошо согласуется с ее экспериментальным значением.

Таким образом, полученные при различных температурах (77–330 K) экспериментальные значения тока насыщения соответствуют диффузионному механизму протекания тока в германиевом p – n -переходе.

Такой же результат дает использование более точной (линейно-квадратичной) зависимости E_g от температуры по формуле Варшни [23]:

$$E_g = 0.742 - \frac{4.8 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 235}. \quad (7)$$

Расчетная зависимость, полученная по формуле (2) с учетом (7), хорошо аппроксимирует экспериментальные значения предэкспоненты J_{0d} во всем исследованном диапазоне температур (рис. 3, а, тонкая сплошная линия).

Характеристический потенциал E_d (рис. 3, б) прямо пропорционален температуре с фактором идеальности $A_d = 1$ в (16), что также подтверждает диффузионную природу данной компоненты тока.

Характеристический потенциал E_t для компоненты избыточного тока практически не зависит от температуры во всем исследованном температурном диапазоне (рис. 3, б). Кроме того, значение предэкспоненты J_{0t} слабо зависит от температуры по сравнению с диффузионным током насыщения (рис. 3, а, б). Все это позволяет сделать предположение о туннельной природе избыточного механизма протекания тока. Отметим, однако, что модель туннельного механизма по сравнению с диффузионной моделью разработана недостаточно подробно. Это связано в первую очередь с тем, что природа туннельного механизма достаточно сложна и включает в себя целый комплекс явлений транспорта носителей заряда. Несмотря на это, была проведена оценка температурного коэффициента J_{0t} исходя из предположения туннельной природы избыточной компоненты тока.

Согласно моделям туннельного механизма [16,24], температурная зависимость предэкспоненциального множителя J_{0t} должна определяться зависимостью E_g от температуры и поэтому должна быть слабо возрастающей с ростом температуры. Анализ экспериментальных данных показал незначительный рост J_{0t} при повышении температуры, который описывается линейной зависимостью (см. рис. 3).

Если предположить, что в процессе туннелирования через p – n -переход участвуют только носители, находящиеся на краях разрешенных зон (т.е. пренебречь термическим „подбросом“ носителей в зонах), то величина

туннельного тока записывается в следующем виде [16]:

$$J_t = J_{0t} e^{V/E_t} = J_{00t} e^{(V-V_k)/E_t}, \quad (8)$$

где V_k — контактная разность потенциалов между квазинейтральными P - и N -областями. Для невырожденного полупроводника значение qV_k определяется как алгебраическая сумма ширины запрещенной зоны полупроводника и химических потенциалов для дырок и электронов в квазинейтральных областях:

$$qV_k = E_g - kT \ln\left(\frac{N_c}{n_N}\right) - kT \ln\left(\frac{N_v}{p_P}\right). \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), с учетом (3) и (6) получим выражение для температурного коэффициента:

$$b = \frac{\Delta \ln J_{0t}}{\Delta T} = \frac{1}{qE_t} \left[\beta + k \ln\left(\frac{N_c N_v}{n_N p_P}\right) \right]. \quad (10)$$

Рассчитанный по формуле (10) температурный коэффициент b равен $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и совпадает по порядку величины со значением $9.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, определенным из эксперимента (рис. 3, b). Трехкратное превышение расчетного значения над экспериментальным объясняется тем, что в формуле (8) не учтен термотуннельный характер механизма протекания тока, который ранее был проанализирован только для барьеров Шоттки [17].

Величина температурного коэффициента b для предэкспоненты J_{0t} , а также независимость характеристического потенциала E_t от температуры (рис. 3, b) свидетельствуют о туннельной природе избыточной компоненты прямого тока.

Таким образом, анализ темновых ВАХ и теоретические оценки, сделанные для германиевых p - n -переходов, выращенных в различных условиях, позволили установить наличие как диффузионной, так и туннельной компонент темнового тока, а также определить их параметры.

3.3. Фотоэлектрические характеристики германиевого ФЭП

Проанализировано семейство световых ВАХ (рис. 4), измеренных при различной кратности концентрирования солнечного излучения, и проведена их аппроксимация (сплошные линии) при помощи предложенной двухэкспоненциальной модели (1а), (1б) с параметрами, приведенными в таблице. В диапазоне рассматриваемых кратностей концентрирования солнечного излучения ($X < 30$) последовательное сопротивление R_s не оказывает влияния на форму ВАХ. Все нагрузочные ВАХ нормированы на ток короткого замыкания (J_{sc}), который практически равен фотогенерированному току ($J_{sc} \approx J_g$). Указанное приближительное равенство верно, поскольку необходимое для этого условие $R_s \ll V_{oc}/J_{sc}$ выполняется вплоть до значений $J_{sc} \approx 50 \text{ A/cm}^2$.

Для нагрузочной ВАХ обычно выделяют характерные напряжения, которые удобны для описания ее формы

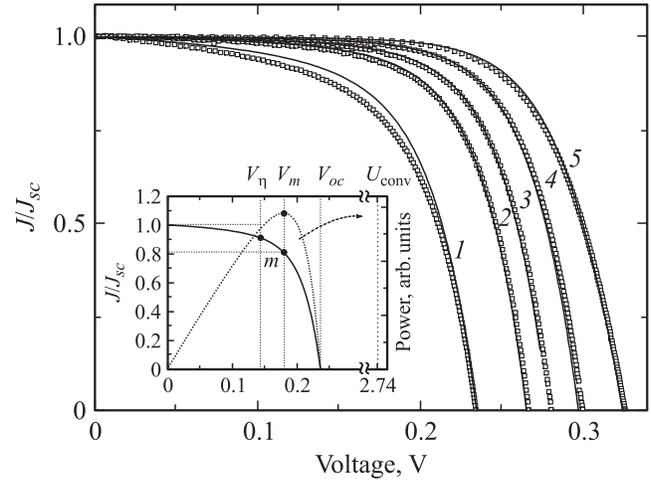


Рис. 4. Нагрузочные участки световых ВАХ при различных кратностях концентрирования солнечного излучения, X : 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 30. Кривые нормированы на соответствующие значения тока короткого замыкания. На вставке показано взаимное расположение напряжений, характеризующих форму ВАХ, V_m , V_{oc} , V_η , а также величины U_{conv} .

(рис. 4, вставка): V_{oc} , V_m , V_η . Здесь V_{oc} — напряжение, соответствующее разрыву внешней цепи; V_m — напряжение в точке (m) оптимальной нагрузки, в которой его произведение на ток J_m дает максимальную выделяемую на нагрузке мощность (P_m); V_η — „эффективное“ напряжение (efficiency voltage), определяемое равенством

$$P_m = V_m J_m = V_\eta J_g. \quad (11)$$

Так как плотность фотогенерированного тока пропорциональна плотности мощности падающего излучения P_{inc} , можно ввести вспомогательную величину U_{conv} , которая является одинаковой для всех нагрузочных ВАХ:

$$U_{conv} = \frac{P_{inc}}{J_g}. \quad (12)$$

Таким образом, „эффективное“ напряжение прямо пропорционально кпд с коэффициентом U_{conv} :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} = \frac{1}{U_{conv}} V_\eta. \quad (13)$$

На основе двухэкспоненциальной модели темнового тока (1а), (1б) аппроксимированы зависимости V_{oc} , V_m и V_η от фотогенерированного тока J_g (рис. 5). Они состоят из двух компонент — диффузионной и туннельной, которые описываются тем же набором диодных параметров, как и темновая ВАХ (таблица). Другими словами, параметры аппроксимации (J_{0i} , E_i) могут быть найдены из анализа одних только фотоэлектрических зависимостей.

Зависимость $V_{oc}(J_g)$ повторяет форму безрезистивной темновой ВАХ и может быть аппроксимирована с помощью выражения (1а), где $R_s \rightarrow 0$ (при этом $J \rightarrow J_g$,

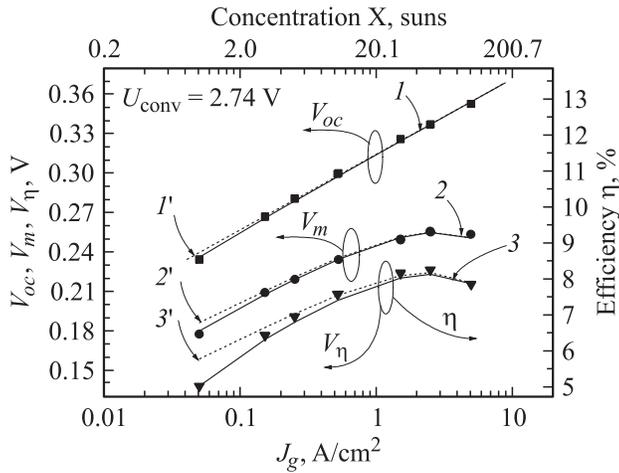


Рис. 5. Зависимости V_{oc} (1, 1'), V_m (2, 2') и $V_\eta \propto \eta$ (3, 3') от плотности фотогенерированного тока J_g ; 1, 2, 3 — эксперимент (точки) и аппроксимация двухэкспоненциальной моделью (сплошные линии); 1', 2', 3' — аппроксимация „традиционной“ одноэкспоненциальной диффузионной моделью (пунктирные линии).

$V \rightarrow V_{oc}$). Поэтому зависимость $V_{oc}(J_g)$ наиболее удобна для определения параметров диффузионного механизма протекания тока. Полученные таким способом значения предэкспоненты J_{0d} и характеристического потенциала E_d диффузионной компоненты полностью совпали со значениями, полученными из анализа темновой ВАХ при 300 К.

Для определения параметров туннельного тока наиболее удобны зависимости $V_m(J_g)$ и особенно $V_\eta(J_g)$, так как при любом значении фотогенерированного тока вклад туннельной компоненты в величину „эффективного“ напряжения наибольший по сравнению с остальными характерными напряжениями (рис. 5). Таким образом, значение предэкспоненты туннельного тока J_{0t} было уточнено с помощью численной аппроксимации зависимостей $V_\eta(J_g)$, $V_m(J_g)$ по формулам, полученным в [25], но с учетом двухэкспоненциальной модели:

$$J_g = \sum_{i=d,t} J_{0i} [1 + \xi_i (V_\eta + J_g R_s)] \exp[\xi_i (V_\eta + J_g R_s)], \quad (14a)$$

где

$$\xi_i (V_\eta + J_g R_s) = \frac{V_{\eta 0} + \sqrt{V_{\eta 0}^2 + 4E_i}}{2E_i}, \quad (14б)$$

$$V_{\eta 0} = V_\eta + J_g R_s, \quad (14в)$$

и

$$J_g = \sum_{i=d,t} J_{0i} \left(1 + \frac{V_{m0}}{E_i}\right) \exp\left(\frac{V_{m0}}{E_i}\right), \quad (15a)$$

где

$$V_{m0} = V_m + J_g R_s. \quad (15б)$$

На вид зависимостей $V_\eta(J_g)$ и $V_m(J_g)$, влияет последовательное сопротивление R_s , уменьшая значения характерных напряжений при возрастании фотогенерированного тока и приводя к появлению максимума. Рассчитанные значения R_s приведены в таблице.

Можно видеть, что увеличение туннельного тока заметно снижает значения V_{oc} , V_m и особенно V_η при $X \leq 1$ и продолжает влиять на эффективность преобразования солнечного излучения вплоть до $X \approx 30$. Устранение туннельной составляющей тока обеспечивает увеличение кпд Ge-ФЭП на величину до 1% при преобразовании неконцентрированного солнечного излучения со спектром AM0 (рис. 5).

3.4. Ge-субэлемент многопереходного солнечного элемента

Рассмотренные выше тестовые Ge-ФЭП имеют гетероструктуру, аналогичную узкозонному субэлементу МП СЭ. Это позволяет оценить вклад Ge-субэлемента в фотоэлектрические характеристики МП СЭ.

При этом необходимо учитывать следующие особенности. Исследованные Ge-ФЭП имеют (таблица) высокие значения фотогенерированного тока ($J_g = J_{sc} = 49.8\text{--}52.1 \text{ mA/cm}^2$, $X = 1$, AM0). В МП СЭ, который представляет собой последовательное соединение субэлементов, результирующий ток короткого замыкания ограничивается минимальным из токов, генерируемых каждым $p\text{--}n$ -переходом, а результирующее напряжение представляет собой сумму напряжений субэлементов. Для широкозонного тандема GaInP/Ga(In)As значение фотогенерированного тока будет наибольшим, когда величины J_{sc} верхнего (GaInP) и среднего (GaInAs) субэлементов будут согласованы (равны) на максимально возможном уровне [26]. Таким образом, вклад Ge-субэлемента в кпд МП СЭ оказывается ограниченным результирующим током „верхнего“ широкозонного тандема и определяется величинами V_{oc} и фактора заполнения ВАХ (FF).

Тем не менее превышение фотогенерированного тока Ge-субэлемента над J_{sc} широкозонного тандема важно, так как в этом случае влияние величины FF в Ge-субэlemente на форму ВАХ МП СЭ минимально.

В МП СЭ величина фотогенерированного тока Ge-субэлемента ниже значений J_{sc} (таблица) для одиночных Ge-ФЭП. Действительно, широкозонный тандем GaInP/GaInAs выступает в качестве оптического фильтра для Ge-субэлемента, ограничивая в коротковолновой области диапазон его спектрального фотоотклика из-за поглощения в слоях GaInAs излучения с длинами волн $< 890 \text{ nm}$ (как показано вертикальной пунктирной линией на рис. 1).

С учетом указанных особенностей была предложена методика оценки вклада Ge-субэлемента в кпд МП СЭ. МП СЭ были созданы на основе выращенной методом МОС-гидридной эпитаксии монолитной трехпереходной структуры GaInP/GaInAs/Ge и имели аналогичную с

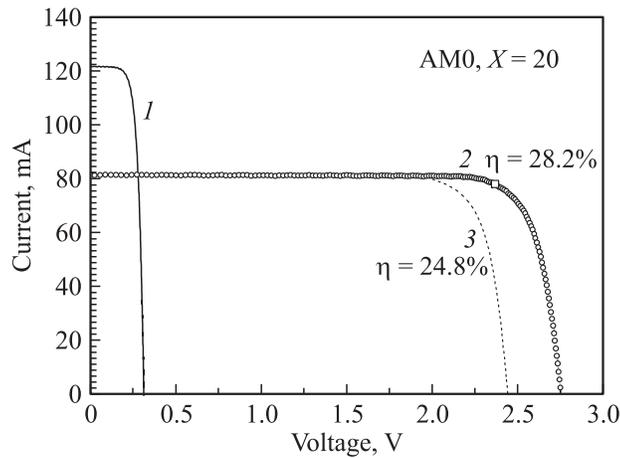


Рис. 6. Нагрузочные вольт-амперные характеристики: 1 — расчет по двухэкспоненциальной модели (1) для Ge-субэлемента, 2 — экспериментальная ВАХ для трехпереходного СЭ GaInP/GaInAs/Ge, 3 — ВАХ, смоделированная при вычитании 1 и 2 для двухпереходного СЭ GaInP/GaInAs.

тестовыми Ge-ФЭП конструкцию контактов. Коэффициент полезного действия МП СЭ составлял 26% при преобразовании прямого ($X = 1$) солнечного излучения и 28.2% при преобразовании концентрированного ($X = 20$) солнечного излучения (AM0).

Рассчитанный для оптического фильтра GaInP/GaInAs фотогенерированный ток дополнительно корректировался с учетом разницы в свойствах просветляющего покрытия Ge-ФЭП и МП СЭ. Полученная из расчета величина J_{sc} составила $\sim 30 \text{ А/см}^2$, что заметно превышает J_{sc} широкозонного тандема.

На рис. 6 показана расчетная нагрузочная ВАХ Ge-субэлемента (кривая 1) и измеренная ВАХ МП СЭ (кривая 2) при $X = 20$. Вычитание напряжений на кривой 1 из напряжений на кривой 2 (рис. 6) при фиксированных значениях тока позволяет сформировать нагрузочную характеристику широкозонного тандема GaInP/GaInAs (рис. 6, кривая 3) и рассчитать как его вклад, так и вклад Ge-субэлемента в кпд МП СЭ. Коэффициент полезного действия Ge-субэлемента в составе трехпереходного СЭ GaInP/GaInAs/Ge составил $\sim 2.3\%$ (AM0, $X = 1$). Вклад Ge-субэлемента в кпд МП СЭ возрастает с увеличением кратности концентрирования солнечного излучения, достигая $\sim 3.4\%$ при $X = 20$.

4. Заключение

Исследованы фотовольтаические гетероструктуры $n\text{-GaInP}/n\text{-p-Ge}$, предназначенные для использования в качестве узкозонных субэлементов трехпереходных солнечных элементов GaInP/GaInAs/Ge космического назначения. Показано, что максимальный вклад кпд Ge-субэлемента в эффективность преобразования сол-

нечного излучения МП СЭ (с $\eta = 28.2\%$, $X = 20$, AM0) может достигать $\sim 3.4\%$.

Впервые показано (из температурных зависимостей темновых ВАХ в диапазоне 77–330 К), что избыточный ток, протекающий (наряду с диффузионным) в германиевых фотовольтаических $p\text{-}n$ -переходах, имеет туннельный характер. В результате для аппроксимации вольт-амперных (темновых и световых) характеристик и фотоэлектрических зависимостей (V_{oc} , V_m и $V_{\eta}(\propto \eta)$ от $J_g(\propto X)$) необходимо использовать двухэкспоненциальную модель, учитывающую как диффузионный, так и туннельный механизмы протекания тока, и соответствующую ей двухдиодную электрическую эквивалентную схему. Определены значения диодных параметров для обоих механизмов протекания тока (J_{0d} , E_d , J_{0r} , E_r). При этом показана возможность определения всех диодных параметров как из темновых ВАХ, так и из одних только фотоэлектрических зависимостей.

Оценено влияние туннельного тока на кпд Ge-субэлемента. Оно особенно существенно при слабоинтенсивном и неконцентрированном ($X \leq 1$) солнечном излучении, из-за чего снижение кпд Ge-субэлемента при преобразовании прямого ($X = 1$) космического солнечного излучения составляет $\sim 1\%$. Влияние туннельного тока практически прекращается при увеличении кратности концентрирования до $X \approx 30$ ($J_g \approx 1.5 \text{ А/см}^2$).

Авторы выражают признательность А.А. Усиковой за изготовление образцов методом фотолитографии, Б.Я. Беру, А.П. Ковальскому и Д.Ю. Казанцеву за проведение ВИМС-измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 08-08-00916-а и 09-08-12202-офи_м).

Список литературы

- [1] Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. ФТП, **38**, 937 (2004).
- [2] Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, М.Б. Каган, И.И. Протасов, В.Г. Трофим. ФТП, **4**, 12 (1970).
- [3] J.M. Olson, S.R. Kurtz, A.E. Kibbler, P. Faine. *Proc. 21st IEEE PVSC* (Kissimmee, 1990) v. 1, p. 24.
- [4] P.K. Chiang, D.D. Krut, B.T. Cavicchi, K.A. Bertness, S.R. Kurtz, J.M. Olson. *1st World Conf. Potovolt. Energy Conv.* (1994) p. 2120.
- [5] P.K. Chiang, J.H. Ermer, W.T. Nishikawa, D.D. Krut, D.E. Joslin, J.W. Eldredge, B.T. Cavicchi, J.M. Olson. *Proc. 25th IEEE PVSC* (Washington, D.C., 1996) p. 183.
- [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, 2000) p. 998.
- [7] M.Z. Shvarts, P.Y. Gazaryan, N.A. Kalyuzhnyy, V.P. Khvostikov, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, S.V. Sorokina, N.Kh. Timoshina. *Proc. 21st EPSEC* (Dresden, Germany, 2006) p. 133.

- [8] D.C. Law, D. Bhusari, S. Mesropian, J.C. Boisvert, W.D. Hong, A. Boca, D.C. Larrabee, C.M. Fetzer, R.R. King, N.H. Karam. *Proc. 34th IEEE PVSC* (Philadelphia, PA, 2009).
- [9] M. Stan, D. Aiken, B. Cho, A. Cornfeld, J. Diaz, A. Korostyshevsky, V. Ley, P. Patel, P. Sharps, T. Varghese. *Proc. PVSC'08. 33rd IEEE* (2008) p. 1.
- [10] W. Shockley. *Bell System Tech. J.*, **28**, 435 (1949).
- [11] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) кн. 2, гл. 14.2 [Пер. с англ.: S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 1981) ch. 14.2].
- [12] F.S. Goucher, G.L. Pearson, M. Sparks, G.K. Teal, W. Shockley. *Phys. Rev.*, **81**, 637 (1951).
- [13] Л. Эзаки. В сб.: *Туннельные явления в твердых телах*, под ред. Э. Бурштейна и С. Лундквиста (М., Мир, 1973) гл. 5 [Пер. с англ.: *Tunneling phenomena in solids*, ed. by E. Burstein and S. Lundqvist (NY, Plenum Press, 1969) ch. 5].
- [14] Р. Смит. *Полупроводники* (М., Изд-во иностр. лит., 1962) [Пер. с англ.: R.A. Smith *Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge 1959)].
- [15] M.Z. Shvarts, O.I. Chosta, V.A. Grilikhes, V.D. Runyantsev, A.A. Soluyanov, J. Vanbegin, G. Smekens, V.M. Andreev. *31th IEEE PVSC* (Lake Buena Vista, FL, 2005) p. 818.
- [16] Б.Л. Шарма, Р.Л. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979) гл. 1.1 [Пер. с англ.: B.L. Sharma, R.K. Purohit. *Semiconductor heterojunctions* (Pergamon Press, 1974) ch. 1.1].
- [17] Р. Стрэттон. В сб.: *Туннельные явления в твердых телах*, под ред. Э. Бурштейна и С. Лундквиста (М., Мир, 1973) гл. 8 [Пер. с англ.: *Tunneling phenomena in solids*, ed. by E. Burstein and S. Lundqvist (NY, Plenum Press, 1969) ch. 8].
- [18] N.A. Kalyuzhnyy, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, M.A. Mintairov, M.Z. Shvarts, N.Kh. Timoshina, V.M. Andreev. *Proc. 23th EPSEC* (Valencia, 2008) p. 803.
- [19] N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, M.A. Mintairov, V.M. Lantratov. *Proc. 24th EPSEC* (Hamburg, Germany, 2009) p. 538.
- [20] Р.П. Нанавати. *Введение в полупроводниковую электронику* (М., Связь, 1965) [Пер. с англ.: R.P. Nanavati. *An Introduction to Semiconductor Electronics* (NY, McGraw-Hill, 1963)].
- [21] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973) прил. II, с. 436 [Пер. с англ.: J.I. Pankove. *Optical processes in semiconductors* (Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall Inc., 1971) app. II].
- [22] С.А. Минтаиров, В.М. Андреев, В.М. Емельянов, Н.А. Калюжный, Н.К. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Лантратов. *ФТП*, **44** (8), 1118 (2010).
- [23] Y.P. Varshni. *Physica*, **34**, 149 (1967).
- [24] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетероструктуры и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975) гл. 2 [Пер. с англ.: A.G. Milnes and D.L. Feucht. *Heterojunctions and metal-semiconductor junctions* (NY & London, 1972) ch. 2].
- [25] В.М. Андреев, В.В. Евстропов, В.С. Калиновский, В.М. Лантратов, В.П. Хвостиков. *ФТП*, **43** (5), 671 (2009).
- [26] В.М. Лантратов, Н.А. Калюжный, С.А. Минтаиров, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Андреев. *ФТП*, **41** (6), 751 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Germanium subcells for multi-junction GaInP/GaInAs/Ge solar cells

N.A. Kalyuzhnyy⁺, A.S. Gudovskikh[■],
V.V. Evstropov⁺, V.M. Lantratov⁺, S.A. Mintairov⁺,
N.Kh. Timoshina⁺, M.Z. Shvarts⁺, V.M. Andreev^{+,■}

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
[■] St. Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Photovoltaic converters based of n -GaInP/ n - p Ge heterostructures grown by MOCVD at different conditions of p - n junction formation have been investigated. The heterostructures are intended for narrow bandgap subcells in triple-junction GaInP/GaInAs/Ge solar cells. It has been demonstrated that along with diffusion current component there is tunneling one in the Ge p - n junctions. Therefore the two-diode electrical equivalent circuit of Ge p - n junction was used. The diode parameter values for the both current components were determined by analyzing both dark and light current-voltage characteristics. It has been shown, that elimination of the tunneling current component allows increasing the Ge photovoltaic converter efficiency by $\sim 1\%$ at non-concentrated solar radiation. Due to using the concentrated sunlight, the effect of tunneling current on the Ge based photovoltaic device efficiency can be come to naught at photogenerated current density of ~ 1.5 A/cm².