

Солнечные элементы на основе антимонида галлия

© В.М. Андреев, С.В. Сорокина, Н.Х. Тимошина, В.П. Хвостиков[¶], М.З. Шварц

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

(Получена 27 августа 2008 г. Принята к печати 2 сентября 2008 г.)

Методами жидкофазной эпитаксии и диффузии из газовой фазы созданы различные варианты структур фотоэлементов на основе GaSb, предназначенных для использования в каскадных преобразователях солнечного излучения. Исследован узкозонный фотоэлемент (GaSb) в составе тандема на основе комбинации полупроводников GaAs–GaSb (два p – n -перехода) и GaInP/GaAs–GaSb (три p – n -перехода). Значения максимальной эффективности фотоэлектрического преобразования в GaSb за широкозонными элементами составляют $\eta = 6.5\%$ (при кратности концентрирования солнечного излучения 275, для спектра AM1.5D, Low AOD).

PACS: 73.50.Pz, 81.15.Lm, 84.60.Jt

1. Введение

Механически стыкованные каскадные элементы (тандемы) на основе пары GaAs–GaSb впервые были созданы в 1989 году [1]. В последнее десятилетие в связи с успехами по выращиванию многослойных гетероструктур в системе $A^{III}B^V$ методом газовой эпитаксии из металлорганических соединений созданы высокоэффективные двух- и трехпереходные солнечные концентраторные монолитные элементы [2–5]. Возможности дальнейшего повышения эффективности фотоэлектрического преобразования механически стыкованных тандемов связывают с введением в их состав монолитных двухпереходных элементов. Одной из наиболее перспективных модификаций такого комбинированного каскадного элемента является тандем на основе GaInP/GaAs–GaSb. За счет добавления GaSb-элемента в таких каскадных фотоэлементах возможно увеличение КПД более чем на 6%. При использовании узкозонных элементов из Ge (в монолитных трехпереходных фотоэлементах) эта прибавка составляет всего 3–4%.

В данной работе рассматриваются пути совершенствования структуры узкозонного фотоэлемента на основе GaSb, предназначенного для использования в механически стыкованных тандемных преобразователях солнечного излучения, в которых в качестве широкозонной части могут быть использованы фотопреобразователи на основе GaAs или GaInP/GaAs.

2. Получение фотоэлементов на основе GaSb

На основании представленных в [6] исследований по определению условий кристаллизации слоев GaSb из расплава, обогащенного галлием, были разработаны оптимальные режимы формирования фотоэлементной структуры методами жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), диффузии и их комбинацией.

Структуры для фотоэлементов получали диффузией цинка как непосредственно в подложку n -GaSb [7,8], так и в эпитаксиальный базовый слой [9,10]. Эпитаксиальный рост проводился в графитовых кассетах из зазора высотой 0.5 мм в режиме охлаждения со скоростью 0.5–1.0 К/мин. Начальную температуру эпитаксии изменяли в пределах 360–510°C, при этом интервал охлаждения составлял от 10 до 40°C.

Селективность p – n -перехода обеспечивалась при помощи двухстадийной диффузии цинка из газовой фазы. На первом этапе диффузии формировался „мелкий“ (0.3–0.5 мкм) p – n -переход (фотоактивная область элемента), а последующей диффузией p – n -переход „заглублялся“ до 1.0–1.5 мкм на участках под контактной сеткой. Локальность диффузионных процессов достигалась формированием маски на поверхности подложки путем осаждения диэлектрической пленки Si_3N_4 (толщиной более 0.05 мкм) или SiO_2 (толщиной 0.1–0.2 мкм). На первом этапе низкотемпературной диффузии (450°C) такая защитная рамка позволяет избежать формирования p – n -перехода в периферийной области элемента и, следовательно, снизить токи утечки. На втором этапе диффузии при большей температуре (470–480°C) диэлектрическая пленка Si_3N_4 (с вскрытыми окнами под будущие полосковые контакты) защищает поверхность образца от повторного взаимодействия с парами цинка. Смещения диффузионной границы в фотоактивной области структуры, защищенной маской, не наблюдалось. Для предотвращения окисления подложек диффузия проводилась в непрерывном потоке водорода, очищенного через палладиевый фильтр. Использовался однотемпературный метод диффузии, т.е. источник диффузанта (чистый цинк) и подложка имели одинаковую температуру.

Тыльный омический контакт к структурам фотоэлементов формировался последовательным напылением сплава Au+12%Ge, Ni и Au. В качестве лицевых контактов использовались Cr/Au и Ti/Pt/Au (с последующим электролитическим осаждением Au на обе стороны фотоэлемента). Антиотражающее покрытие получалось последовательным напылением пленок ZnS/MgF₂. Фото-

[¶] E-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru

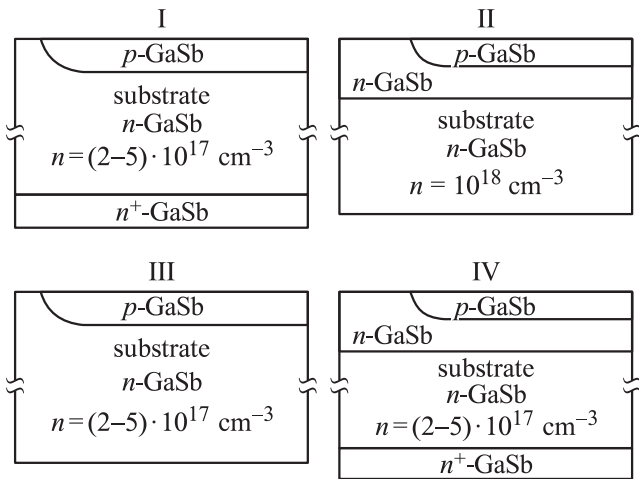


Рис. 1. Варианты структур фотоэлементов на основе GaSb, изготовленные комбинацией ЖФЭ и диффузии.

элементы имели размеры 3.5×3.5 мм и предназначались для преобразования концентрированного солнечного излучения в составе механически стыкованного каскада с прозрачными в инфракрасной (ИК) области широкозонными однопереходными AlGaAs/GaAs- или двухпереходными GaInP/GaAs-фотоэлементами.

Разработано четыре варианта структур узкозонных GaSb-фотоэлементов (рис. 1).

Вариант I: диффузия в подложку с тыльным эпитаксиальным слоем n^+ -GaSb; уровень легирования подложки в этом случае составлял $n = (2-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Вариант II: диффузия в фронтальный эпитаксиальный слой n -GaSb; уровень легирования подложки $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Вариант III: диффузия в подложку GaSb с уровнем легирования $n = (2-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Структура фотоэлемента по варианту IV состояла из фронтального эпитаксиального слоя с диффузионным p - n -переходом с лицевой стороны подложки (уровень легирования $n = (2-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$); дополнительно с обратной стороны пластины GaSb кристаллизовался высоколегированный n^+ -слой.

Введение в структуру фотоэлемента тыльного эпитаксиального слоя n^+ -GaSb (варианты I, IV) облегчает формирование низкоомного контакта и способствует повышению фактора заполнения вольт-амперной характеристики (ВАХ) прибора. К аналогичным эффектам приводит повышение уровня легирования подложки до $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (вариант II). Для элементов всех типов p - n -переход формировался при помощи двухстадийной диффузии цинка из газовой фазы.

3. Результаты исследований фотоэлементов на основе GaSb

На рис. 2 представлены значения эффективности GaSb-фотоэлементов, показанных на рис. 1, в зависимости от интенсивности их освещения. Измерения прово-

дились под „верхним“ однопереходным GaAs-фотоэлементом, „прозрачным“ для излучения в области длин волн $\lambda > 0.9$ мкм.

Как следует из рис. 2, элементы, имеющие в структуре эпитаксиальные слои (кривые 1, 2, 4), характеризуются более высокими значениями эффективности преобразования солнечной энергии по сравнению с элементом, изготовленным диффузией непосредственно в подложку GaSb (кривая 3). При этом для элементов типов I и III при плотностях фототока выше $J \gtrsim 3 \text{ А/см}^2$ наблюдается падение эффективности, а для элементов типов II и IV эффективность продолжает расти до $J = 5-10 \text{ А/см}^2$. Этот факт можно объяснить меньшей величиной омических потерь в фотоэлементах на подложках с повы-

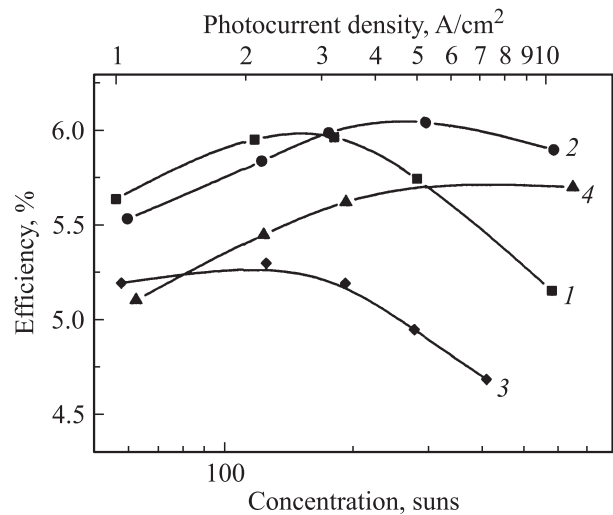


Рис. 2. Зависимости эффективности преобразования концентрированного солнечного излучения от степени концентрации для GaSb-фотоэлементов типов I–IV (1–4 соответственно). Измерения проводились за „верхним“ элементом на основе GaAs. Условия засветки: солнечное излучение спектр AM1.5D, Low AOD.

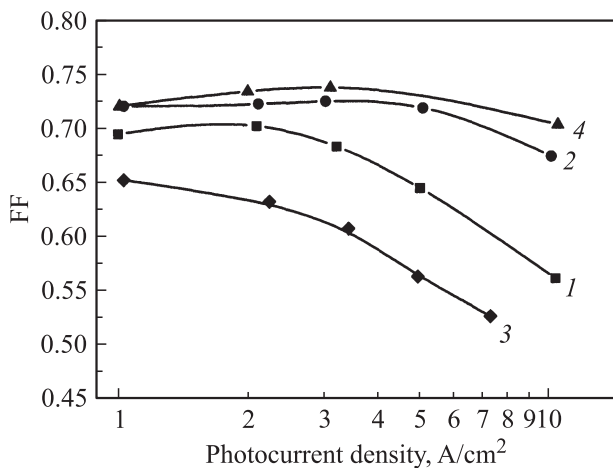


Рис. 3. Зависимости фактора заполнения ВАХ от плотности фототока для GaSb-фотоэлементов типов I–IV (1–4 соответственно.)

Значения фототока в фотоэлементе на основе GaSb в структуре каскадного фотопреобразователя с различными „верхними“ элементами

Тип „верхнего“ элемента	Плотность фототока, мА/см ²
Без широкозонного элемента	38.76
GaAs (уровень легирования подложки $n \sim 10^{17}$ см ⁻³ , толщина $d = 450$ мкм)	18.59
GaInP/GaAs (уровень легирования подложки $n = 2 \cdot 10^{16}$ см ⁻³ , толщина $d = 380$ мкм)	18.45
GaInP/GaAs (уровень легирования подложки $n = (2-5) \cdot 10^{18}$ см ⁻³ , толщина $d = 100$ мкм)	16.81
GaInP/GaAs (уровень легирования подложки $n = (2-5) \cdot 10^{18}$ см ⁻³ , толщина $d = 310$ мкм)	14.00

Примечание. Данные приведены для засветки солнечным излучением AM1.5D, Low AOD, 1000 Вт/м².

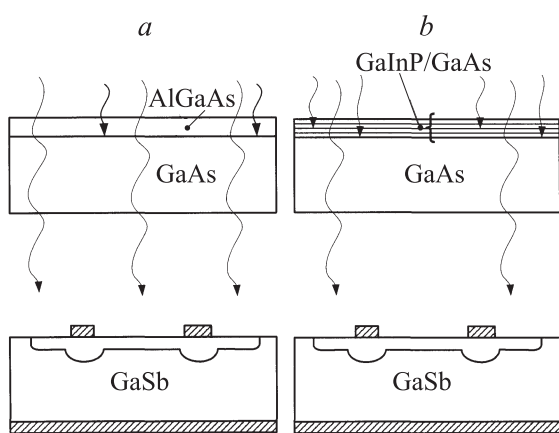


Рис. 4. Схема облучения GaSb-фотоэлементов через ИК прозрачные структуры „верхних“ солнечных элементов: *a* — однопереходная структура AlGaAs/GaAs; *b* — двухпереходная структура GaInP/GaAs.

шенным уровнем легирования или с тыльным сильно легированным слоем, о чем свидетельствуют высокие значения фактора заполнения нагрузочной характеристики ($FF \geq 0.7$) для структур типов II, IV (рис. 3).

Несколько меньшие значения эффективности при высоком значении FF, полученные на элементах типа IV, можно объяснить более глубоким залеганием $p-n$ -перехода в этих элементах и в связи с этим меньшей величиной фототока.

Разработанные GaSb-фотопреобразователи предназначены для работы в составе каскадных солнечных элементов с „верхними“ ИК-прозрачными элементами, выполненными на основе однопереходной структуры AlGaAs/GaAs (рис. 4, *a*) или на основе двухпереходной структуры GaInP/GaAs (рис. 4, *b*). Двухслойные антиотражающие покрытия были выполнены из ZnS/MgF₂ как для „нижних“, так и для „верхних“ элементов тандема, причем в „верхнем“ широкозонном элементе для уменьшения оптических потерь просветляющие пленки наносились с обеих (лицевой и тыльной) сторон.

На рис. 5 (кривая 1) приведен спектр fotocувствительности GaSb-фотопреобразователей с фронтальным базовым слоем, полученным жидкофазной эпитаксией. При облучении данного фотоэлемента через гетероструктуру AlGaAs/GaAs наблюдается снижение внешнего квантового выхода в диапазоне длин волн 900–1840 нм (рис. 5, кривая 2) вследствие оптических потерь (отражение и поглощение) в „верхнем“ элементе (уровень легирования подложки $n = 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, толщина 450 мкм). При этом диапазон длин волн fotocувствительности для узкозонного фотоэлемента сужается до $\lambda = 900-1840$ нм за счет полного поглощения коротковолнового излучения ($\lambda < 900$ нм) подложкой GaAs.

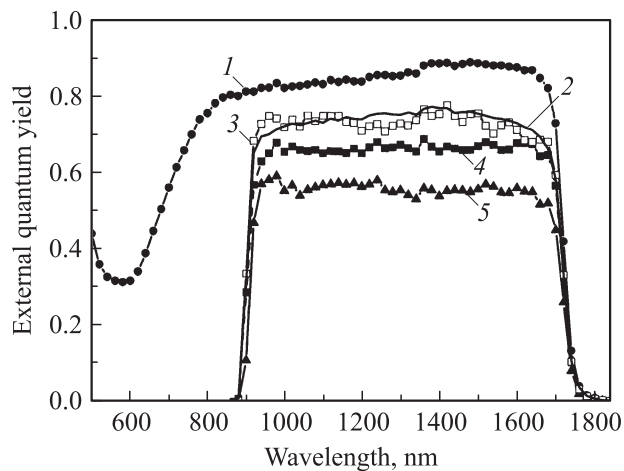


Рис. 5. Спектры внешней квантовой чувствительности GaSb-фотоэлемента: 1 — без использования широкозонных фильтров; 2 — за верхним фильтром на основе GaAs (толщина подложки 450 мкм, уровень легирования $\sim 10^{17}$ см⁻³); (3–5) — за верхним фильтром на основе GaInP/GaAs. 3 — толщина подложки GaAs $d = 380$ мкм, уровень легирования $n = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³; (4, 5) — толщина подложки $d = 100$ и 310 мкм соответственно, уровень легирования $n = (2-5) \cdot 10^{18}$ см⁻³.

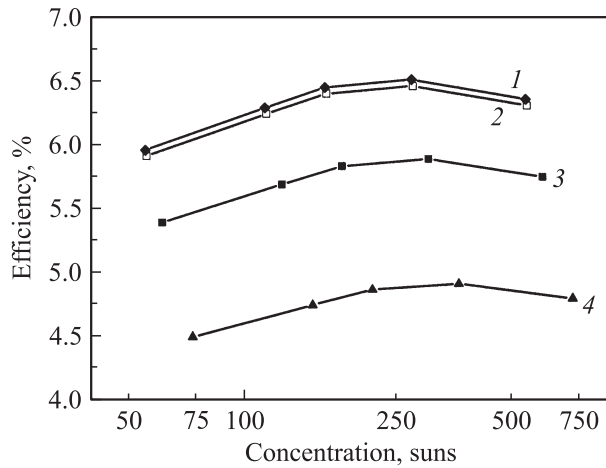


Рис. 6. Эффективность преобразования солнечных элементов на основе GaSb при их расположении за „верхним“ ИК прозрачным элементом на основе GaAs (1) или GaInP/GaAs (2–4) для структур с различными уровнем легирования (n) и толщиной подложки (d) GaAs: 1 — $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $d = 450 \text{ мкм}$; 2 — $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $d = 380 \text{ мкм}$; 3 — $n = (2-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $d = 100 \text{ мкм}$; 4 — $n = (2-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $d = 310 \text{ мкм}$. Условия измерения: спектр AM1.5D, Low AOD.

Для оценки вклада узкозонного фотопреобразователя в общую эффективность тандема в паре с двухпереходным широкозонным монокристаллическим элементом [5] были измерены значения внешнего квантового выхода в GaSb за фильтром на основе гетероструктуры GaInP/GaAs (рис. 5, кривые 3–5). В механически стыкованном тандеме меньшие оптические потери и больший фототок GaSb-элемента обеспечивают структуры „верхнего“ элемента с меньшими толщинами (рис. 5, кривая 4) и меньшим уровнем легирования подложки GaAs (рис. 5, кривая 3).

Приведенные в таблице значения плотности фототока в GaSb также свидетельствуют об уменьшении потерь на поглощение в „верхнем“ GaInP/GaAs-элементе с уменьшением толщины подложки GaAs от 310 до 100 мкм или уменьшением ее уровня легирования от $(2-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5, кривая 5) до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5, кривая 3). Увеличение коэффициента пропускания широкозонного двухпереходного элемента приводит к заметному повышению плотности фототока, максимальные значения которого составили 18.45 мА/см^2 для структуры GaInP/GaAs с низколегированной подложкой (рис. 5, кривая 3).

Максимальные значения эффективности преобразования солнечного излучения $\eta = 6.45-6.5\%$ были получены в GaSb-элементах при их облучении за однопереходным элементом на основе GaAs (рис. 6, кривая 1) и за двухпереходным GaInP/GaAs-элементом (рис. 6, кривая 2).

Эффективность монокристаллических двухпереходных фотоэлементов на основе GaInP/GaAs превышает 30% [5]. При объединении этих фотопреобразователей в тандем

с разработанными GaSb-фотоэлементами могут быть достигнуты суммарные значения КПД более 36%.

4. Заключение

Комбинацией методов ЖФЭ и диффузии Zn из газовой фазы получены различные типы структур фотоэлементов на основе GaSb. Установлено, что максимальной эффективностью обладают фотоэлементы с эпитаксиальным фронтальным базовым слоем и диффузионным $p-n$ -переходом. Показаны перспективы увеличения эффективности механически стыкованных тандемов с использованием GaSb-фотопреобразователей. Исследовано влияние параметров широкозонного фильтра на основе двухпереходной гетероструктуры GaInP/GaAs на спектральные характеристики и эффективность узкозонного GaSb-фотоэлемента. Максимальный вклад элемента на основе GaSb в общую эффективность тандема с GaInP/GaAs составил 6.45%. Дальнейшее увеличение КПД тандемных солнечных элементов возможно с использованием в узкозонной части каскада монокристаллического двухпереходного фотоэлемента (например, на основе GaInAsSb/GaSb [11]).

Авторы выражают благодарность В.М. Лантратову, С.А. Минтаирову и Н.А. Калюжному за предоставление структур двухпереходных GaInP/GaAs солнечных элементов.

Список литературы

- [1] L.M. Fraas, J.E. Avery, J. Martin, V.S. Sundaram, G. Girard, V.T. Dinh, T.M. Davenport, J.W. Yerkes, M.J. O'Neill. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **37**(2), 443 (1990).
- [2] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, N.H. Karam. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183 516 (2007).
- [3] M.W. Wanlass, S.P. Ahrenkiel, D.S. Albin, J.J. Carapella, A. Duda, K. Emery, J.F. Geisz, K. Jones, Sarah Kurtz, T. Moriarty, M.J. Romero. *Proc. Int. Conf. on Solar Concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen* (Scottsdale, Arizona, 2005).
- [4] A.W. Bett, F. Dimroth, G. Siefert. In: *Concentrator photovoltaics*, ed. by A.L. Luge, V.M. Andreev (Berlin, Springer, 2007) [Springer Series in Optical Sciences, v. 130, p. 67].
- [5] В.М. Лантратов, Н.А. Калюжный, С.А. Минтаиров, Н.Х. Тимошина, М.З. Шварц, В.М. Андреев. *ФТП*, **41**(6), 751 (2007).
- [6] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович, О.А. Хвостикова, А.С. Власов, Е.П. Ракова, В.М. Андреев. *ФТП*, **42**(10), 1198 (2008).
- [7] V.M. Andreev, L.B. Karlina, A.V. Kazantsev, V.P. Khvostikov, V.D. Romyantsev, S.V. Sorokina, M.Z. Shvarts, *Proc. 1st World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion* (Hawaii, 1994) p. 1721.
- [8] V.M. Andreev, V.D. Romyantsev, L.B. Karlina, A.V. Kazantsev, V.P. Khvostikov, M.Z. Shvarts, S.V. Sorokina. *Proc. 4th Eur. Space Power Conf.* (Poitiers, 1998) p. 363.

- [9] M.Z. Shvarts, V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, V.R. Larionov, V.D. Rummyantsev, S.V. Sorokina, V.I. Vasil'ev, A.S. Vlasov, O.I. Chosta. *Proc. 5th Eur. Space Power Conf.* (Tarragona, 1998) p. 527.
- [10] В.П. Хвостиков, М.Г. Растегаева, О.А. Хвостикова, С.В. Сорокина, А.В. Малевская, М.З. Шварц, А.Н. Андреев, Д.В. Давыдов, В.М. Андреев. *ФТП*, **40** (10), 1275 (2006).
- [11] V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, M.Z. Shvarts, V.I. Vasil'ev. *Proc. 14th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition* (Barcelona, 1997) p. 1763.

Редактор Л.В. Шаронова

Solar cells based on gallium antimonide

*V.M. Andreev, S.V. Sorokina, N.K. Timoshina,
V.P. Khvostikov, M.Z. Shvarts*

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Different types of GaSb-based solar cells intended for application in cascade converters have been created by the liquid phase epitaxy technique and diffusion from the gas phase. Being a part of the tandem based on GaAs–GaSb (two p – n -junctions) and GaInP/GaAs–GaSb (three p – n -junctions), a narrow-bandgap solar cell (GaSb) has been investigated. The photovoltaic conversion efficiency of 6.5% in GaSb behind the wide-bandgap cell has been achieved at the sunlight concentration ratio of 275 for the spectrum AM1.5D, Low AOD.