

Газовый термофотоэлектрический генератор на основе металлических эмиттеров и GaSb-элементов

© А.С. Власов[¶], В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, Н.А. Потапович, В.С. Калиновский, Е.П. Ракова, В.М. Андреев, А.В. Бобыль, Г.Ф. Терещенко

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

(Получена 2 марта 2010 г. Принята к печати 2 марта 2010 г.)

Разработана и испытана модель компактного термофотоэлектрического генератора с пропановой горелкой (давление 2 бара) и металлическим сетчатым эмиттером. Изготовлен фотогениерирующий модуль, использующий 24 ($1 \times 1 \text{ см}^2$) GaSb-элемента. Проведены исследования по оптимизации технологии изготовления фотопреобразователей. Показано, что полученные данные могут быть использованы для отбора исходного слиткового материала для получения фотопреобразователей с близкими характеристиками. Экспериментально показано, что для достижения максимального КПД помимо использования фотоэлементов с близкими характеристиками необходимо также обеспечивать одинаковые условия их работы (температуру, освещенность).

1. Введение

Термофотоэлектрический (ТФЭ) генератор — система, состоящая из эмиттера, разогреваемого, как правило, за счет энергии сжигаемого топлива до температур 1000–1500°С и фотоэлектрических преобразователей, преобразующих тепловое инфракрасное (ИК) излучение непосредственно в электричество. Коэффициент полезного действия таких систем ограничен целым рядом причин. Например, в спектре теплового излучения присутствует достаточно большая доля непреобразуемого длинноволнового излучения. Компактные размеры ТФЭ генератора приводят к необходимости сокращения расстояния между эмиттером и фотопреобразователем, в результате чего растет плотность тока на фотоэлементах и повышается их температура. Среди основных преимуществ ТФЭ генераторов можно выделить отсутствие движущихся частей, что должно обеспечивать большой срок службы и возможность использования любого вида топлива. Далее представлены результаты исследований по улучшению характеристик ТФЭ генераторов.

2. Описание системы

2.1. Эмиттеры

На рис. 1 представлена принципиальная схема разработанного ТФЭ генератора, состоящего из смесителя (1), камеры сгорания (2), эмиттера (3), неселективного защитного фильтра (4), фотоэлементов (5) и системы охлаждения (6). Эмиттер должен быть выполнен из тугоплавкого материала, устойчивого к агрессивной атмосфере. Как правило, эмиттеры выполняются из керамики (оксидной либо безоксидной) или из тугоплавких металлов [1]. Оксидные керамики (чаще всего это оксиды Er или Y самостоятельно либо в матрице из оксида Al)

обладают селективным спектром излучения с полосой, согласуемой со спектром фотоответа приемника. Основное ограничение для их широкого распространения — низкая устойчивость к термоциклированию, которая приводит к их разрушению. Безоксидные керамики (SiC, Si-SiC, MoSi₂) гораздо более устойчивы к воздействию высоких температур, однако они обладают сплошным неселективным спектром излучения. Большинство тугоплавких металлов также имеют сплошной спектр излучения с некоторой селективностью, выраженной, как правило, как увеличение излучательной способности в видимом спектральном диапазоне.

В описываемой системе использовались металлические эмиттеры, выполненные из тугоплавкого сплава „кантал“ (FeCrAl) в виде сетчатых цилиндров. Благодаря развитой поверхности таких цилиндров и конструкции горелки достигался режим беспламенного поверхностного горения, обеспечивающий наилучший нагрев эмиттера и более полное использование энергии сгоревшего топлива. В результате максимальная температура эмиттера составила 1400°С. Размеры эмиттеров составляли:

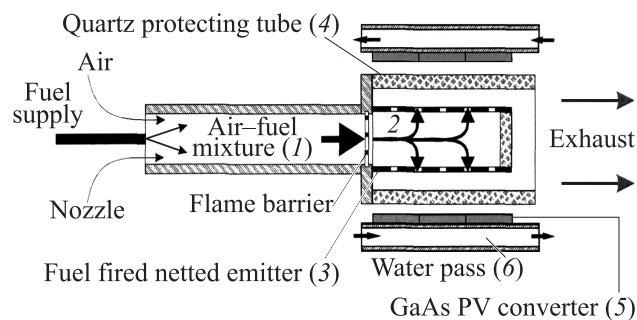


Рис. 1. Конструктивная схема разработанного ТФЭ генератора: 1 — смеситель, 2 — камера сгорания, 3 — сетчатый фильтр, 4 — защитное кварцевое стекло, 5 — фотопреобразователи, 6 — кожух с водяным охлаждением.

[¶] E-mail: vlasov@scell.ioffe.ru

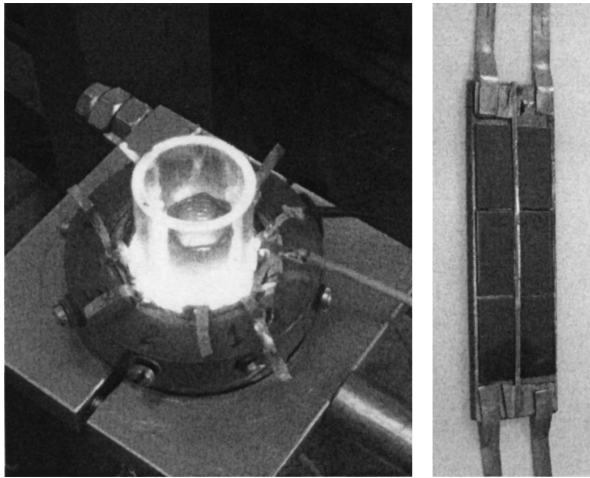


Рис. 2. Фотография разработанного ТФЭ генератора в работе (слева) и фотогенерирующей линейки (справа).

внешний диаметр 16 мм и длина 30–50 мм. На рис. 2 (слева) представлена фотография модуля в работе.

2.2. Конструкция ТФЭ преобразователя

Фотоэлектрическая часть генератора состоит из 8 линеек (рис. 2, справа), расположенных вдоль оси цилиндрического эмиттера. Линейки соединены между собой последовательно. Каждая линейка состоит из трех GaSb-элементов площадью $1 \times 1 \text{ см}^2$, соединенных параллельно. Параллельное соединение требуется в первую очередь для уменьшения потерь, связанных с неоднородностью освещенности поверхности линеек. Кроме того, оно существенно упрощает процедуру монтажа фотоэлементов на теплопроводящие пластины. В то же время последовательное соединение необходимо

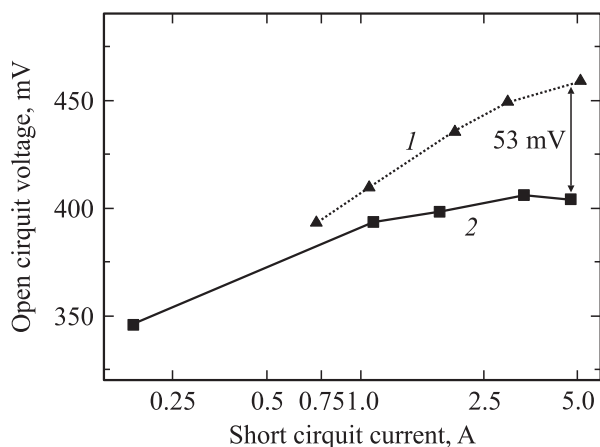


Рис. 3. Напряжение холостого хода линейки фотопреобразователей в зависимости от величины фототока: 1 — при импульсной засветке ($T = 25^\circ\text{C}$), 2 — при работе в ТФЭ генераторе.

для увеличения снимаемого с модуля напряжения ввиду необходимости использования узкозонных GaSb-элементов ($U_{\text{opt}} = 0.3\text{--}0.4 \text{ В}$) и для снижения резистивных потерь: при параллельном соединении всех ТФЭ элементов суммарный ток составил бы до 40 А.

В разработанном генераторе фотоэлементы (ФЭ) работают вблизи от источника тепла: расстояние от эмиттера до рабочей поверхности ФЭ составляет менее 10 мм. Поэтому необходимо обеспечивать эффективный отвод тепла от фотоэлементов. В представленной системе используется принудительное водяное охлаждение. Для обеспечения последовательного соединения между охлаждаемым корпусом и линейкой фотопреобразователей (ФП) устанавливались теплопроводящие пластины Al_2O_3 . Коэффициент теплопроводности Al_2O_3 составляет $\sim 30 \text{ Вт}/(\text{К} \cdot \text{м})$, что существенно ниже, чем, например, керамика ВеО ($\sim 250 \text{ Вт}/(\text{К} \cdot \text{м})$), однако наши измерения показали, что в разработанном ТФЭ генераторе использование более дорогой керамики ВеО неоправдано, так как разница температур ФЭ составляет всего несколько градусов при использовании различных изолирующих материалов [2].

На рис. 3 показана зависимость напряжения холостого хода от плотности тока одной линейки, измеренная при освещении с помощью лампы-вспышки при комнатной температуре и при работе в генераторе. Исходя из представленной зависимости можно оценить температуру фотоэлемента. Согласно [3,4], уменьшение напряжения холостого хода GaSb-элементов составляет $1.5\text{--}1.65 \text{ мВ}/\text{град}$. В результате средняя температура фотоэлемента в разработанном модуле составляет $45\text{--}60^\circ\text{C}$ в зависимости от температуры эмиттера.

2.3. Термофотоэлектрические элементы

Разработанный ТФЭ преобразователь состоит из 24 фотоэлементов. Для преобразования теплового излучения использовались фотоэлементы на основе GaSb с максимумом фотоответа в диапазоне $0.6\text{--}1.8 \text{ мкм}$. Элементы изготавливались методом двойной диффузии Zn в подложку из материала, предварительно легированного Те [5]. Использовались подложки, выращенные модифицированным методом Чохральского. Материал, получаемый от различных производителей обладает различными свойствами, что приводит к существенным отличиям в характеристиках получаемых фотопреобразователей, так как процесс диффузии проходит в основном с участием точечных дефектов [6].

Известно, что GaSb содержит большое количество точечных дефектов (Ga_{Sb} , Sb_{Ga} , Ga_i и др.), концентрация которых зависит от условий роста [7]. Большинство точечных дефектов выступают в роли дважды ионизуемых акцепторов в энергиями активации ~ 30 (1+) и 100 (2+) мэВ. Присутствие Те приводит к образованию комплексов, работающих как акцептор с одним уровнем на глубине $\sim 70 \text{ мэВ}$ [7–12].

Таблица 1. Результаты анализа формы спектров фотолюминесценции в сравнении с результатами, полученными из измерений коэффициента Холла

Образец	n (Холл), 10^{17} см^{-3}	n (ФЛ), 10^{17} см^{-3}	N_A (ФЛ), 10^{17} см^{-3}	N_A (Холл), 10^{17} см^{-3}
N178	5.5	5.0	2.3	3.0 (1.0)
RG5	2.4	2.4	2.1	3.5 (1.2)
N591	2.5	2.4	1.8	2.6 (0.85)

Таблица 2. Компоненты вольт-амперной характеристики, полученные из измерений темновых безрезистивных характеристик

Образец	J_0^{rek} , 10^{-5} А/см^2	J_0^{diff} , 10^{-9} А/см^2	N_A (ФЛ), 10^{17} см^{-3}
N178	8	4.9	2.3
RG5	6	26	2.1
N591	4	1.9	1.8

Для диагностики исходного материала был использован метод фотолюминесценции (ФЛ). Для этого был разработан метод количественного анализа формы спектра (ФЛ) [13]. Разработанный метод позволяет сделать оценку концентрации природных точечных дефектов (N_A) в подложке, легированной теллуром. В табл. 1 приведены результаты численного анализа спектров ФЛ в сравнении с данными, полученными из измерений методом Холла. Концентрация природных дефектов получена на основе теоретических вычислений, представленных в работе [14]. Из табл. 1 видно, что данные фотолюминесцентного анализа хорошо коррелируют со значениями, полученными на основе холловских измерений.

Увеличение концентрации дефектов отрицательно сказывается на характеристиках фотопреобразователей. На рис. 4 показаны длинноволновые участки спектральных характеристик трех фотопреобразователей, изготовленных по одному технологическому маршруту из трех различных подложек (табл. 1). Видно, что структура с наименьшей концентрацией дефектов обладает лучшей чувствительностью в диапазоне длин волн 1300–1800 нм, что для диода с коротким эмиттером может свидетельствовать о больших временах жизни свободных носителей. Эти изменения, однако, носят незначительный характер и не могут существенно повлиять на КПД всей ТЭФ системы.

Более глубокие отличия обнаруживаются в вольт-амперных характеристиках исследованных приборов. На рис. 5 представлены безрезистивные темновые вольт-амперные характеристики рассмотренных диодов, а в табл. 2 — параметры, извлеченные из этих характеристик. Из представленных данных видно, что значение J_0^{rek} увеличивается с ростом концентрации

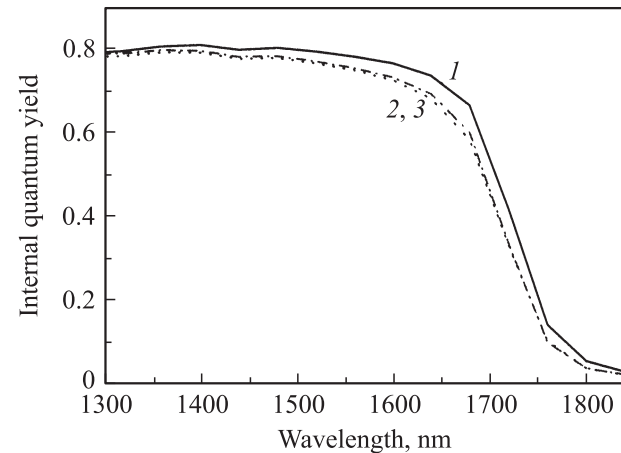


Рис. 4. Длинноволновые части спектральных характеристик внутреннего квантового выхода следующих структур: 1 — N591 ($N_A = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), 2 — RG5 ($N_A = 2.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), 3 — N178 ($N_A = 2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

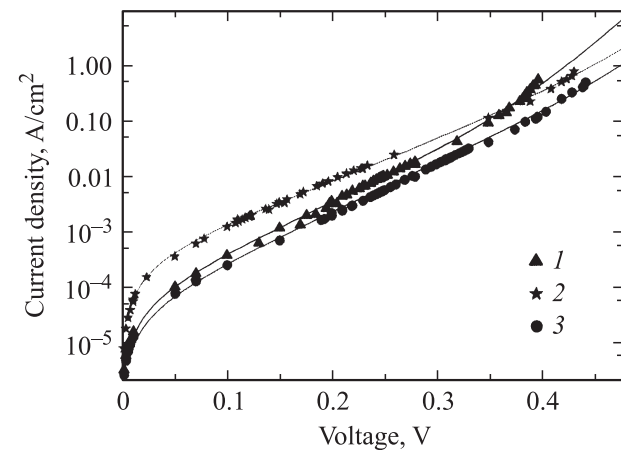


Рис. 5. Безрезистивные темновые вольт-амперные характеристики фотопреобразователей, изготовленных на основе структур: 1 — RG5, 2 — N178, 3 — N591. Сплошные линии — теоретические кривые, аппроксимирующие экспериментальные значения.

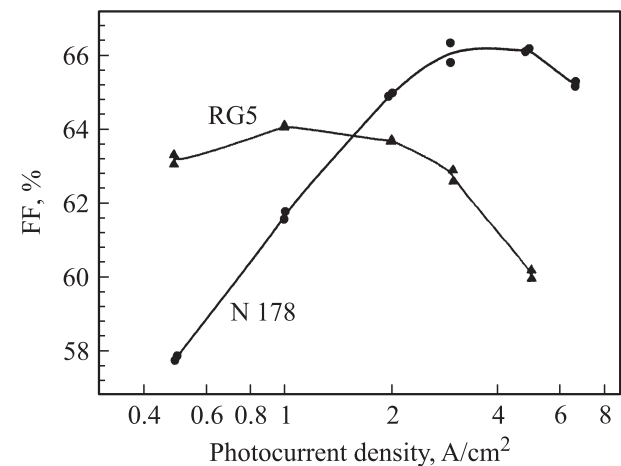


Рис. 6. Факторы заполнения нагрузочной характеристики в зависимости от плотности фототока двух фотоэлементов N178 и RG5.

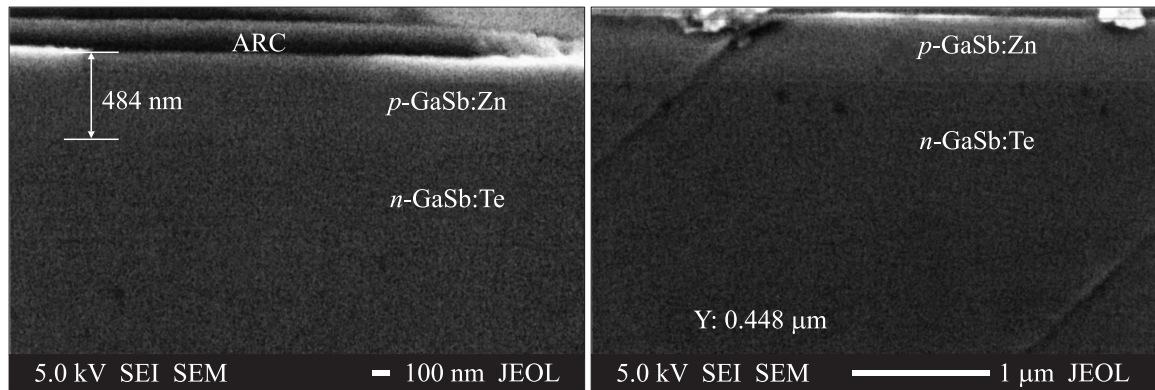


Рис. 7. СЭМ изображения поперечного сечения двух структур: N591 (слева) и RG5 (справа).

дефектов, что негативно сказывается на форме вольт-амперной характеристики: напряжении холостого хода и факторе заполнения. С другой стороны, в разработанных ТФЭ генераторах фотопреобразователи работают при высоких плотностях фототока ($1-2 \text{ A/cm}^2$), при которых форма нагрузочной характеристики контролируется еще и диффузионной составляющей.

На рис. 6 показаны зависимости фактора заполнения нагрузочной характеристики от плотности фототока для двух структур, полученных на подложках разных производителей. Концентрация точечных дефектов в образце RG5, согласно данным фотолюминесценции, ниже, чем в образце N178, однако различия в технологических условиях роста (например, стехиометрический состав исходной фазы, температура роста и др.) могут привести к изменению качественного состава дефектов. Согласно расчетам, уменьшение концентрации дефектов одного типа сопровождается увеличением концентрации дефектов другого типа [7,15,16]. Возможно это приводит к существенным отличиям в свойствах изготовленных приборов. Так, параметр J_0^{diff} указанных структур отличается более чем на порядок.

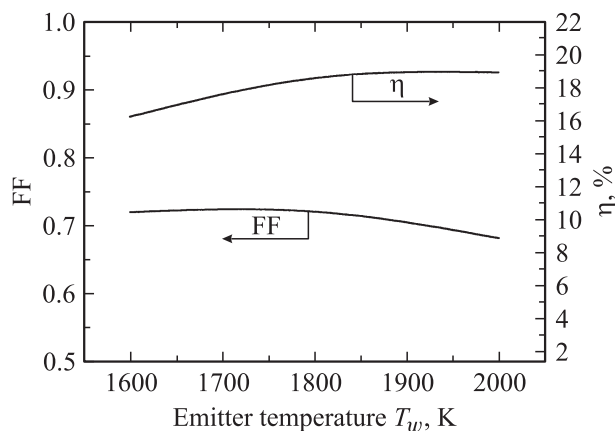


Рис. 8. Зависимости кпд (η) и фактора заполнения вольт-амперных характеристик (FF) для ТФЭ элементов на основе GaSb от температуры эмиттера.

На рис. 7 представлены снимки, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа со скола двух структур: N591 и RG5. На снимках видно, что глубина залегания p - n -перехода составляет 484 и 443 нм соответственно. Однако можно заметить, что контрастность снимка образца RG5 значительно выше. Учитывая, что исходный уровень легирования $(2.4-2.5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, так же как и величины подвижности обеих подложек, одинаков, можно предположить, что различия связаны с профилем диффузии легирующей примеси, который, по всей видимости, ответствен также и за различия в значениях J_0^{diff} : более резкий контраст в образце RG5 может означать более быстрый переход от p -области к n -области и, следовательно, более высокую концентрацию атомов Zn в области объемного заряда p - n -перехода.

На рис. 8 показана зависимость кпд преобразования теплового излучения вольфрамового эмиттера от температуры. Разработанные преобразователи демонстрируют достаточно высокие значения эффективности 16–19% при температурах эмиттера до 2000 К. Следует отметить, что дальнейшее повышение кпд фотопреобразования возможно при условии увеличения селективности излучения эмиттера, например, за счет применения композитных материалов на основе оксида Er [17].

На рис. 9 можно увидеть нагрузочные характеристики разработанного ТФЭ генератора, измеренные при двух различных потоках топлива. Из рисунка видно, что фактор заполнения нагрузочной характеристики целого ТФЭ генератора (52–56%) существенно ниже фактора заполнения исходных фотоэлементов, который составляет, как правило, более 60% (рис. 6) и более 65% для распаянных структур [2]. Такое существенное падение может быть обусловлено различиями исходных характеристик использованных фотопреобразователей, с одной стороны, и различиями в температурах — с другой. Действительно, увеличение температуры эмиттера сопровождается увеличением средней температуры фотоэлементов, наблюдаемое как снижение напряжения холостого хода. Измерения вольт-амперных характеристик фотогенерирующих линеек показали различия

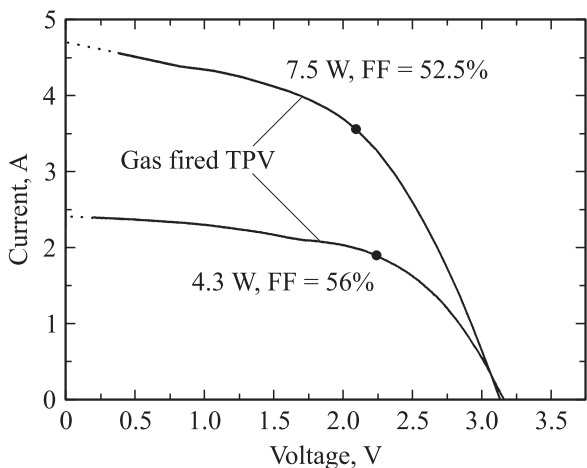


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики разработанного ТФЭ генератора (8 последовательно соединенных линеек по три площадью $1 \times 1 \text{ см}^2$ GaSb-элемента) при двух различных потоках газа.

в температурах фотопреобразователей более 10°C , и, так как край фотоответа GaSb-фотоэлементов находится вблизи максимума спектральной плотности излучения, даже небольшое изменение температуры фотоэлемента приводит к заметному изменению величины генерируемого фототока. Все это обуславливает дополнительное увеличение потерь, связанных с рассогласованностью элементов.

Таким образом, для достижения наилучших результатов помимо использования фотоэлементов с близкими выходными характеристиками необходимо уделять существенное внимание обеспечению равномерности условий работы фотопреобразователей, что является предметом дальнейших разработок.

3. Заключение

Таким образом, нами была разработана модель компактного термофотоэлектрического генератора и проведены его испытания. Разработанный генератор использует 24 GaSb-фотоэлемента размером $1 \times 1 \text{ см}$. Достигнута выходная мощность 7.5 Вт при напряжении более 2 В. При этом средняя температура фотоэлемента в работающем приборе составила менее 60°C при плотности фототока до 2 А/см^2 . Кпд фотопреобразования теплового излучения вольфрамового эмиттера для разработанных структур на основе GaSb составил 16–19% в зависимости от его температуры. Показано, что для обеспечения наилучших кпд термофотоэлектрического генератора необходимо уделять повышенное внимание как к однородности характеристик используемых фотопреобразователей, так и к обеспечению одинаковых условий эксплуатации (температуры). Проанализированы свойства материалов и характеристики полученных на их основе приборов.

Показано, что метод ФЛ может быть эффективно использован для экспресс-анализа подложек GaSb, необходимого для получения структур с близкими характеристиками.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проектов № 09-08-00243-а и 09-08-12041-офи_м.

Список литературы

- [1] Gombert. *Proc. 5th Conf. on TPV Generation of Electricity* (Rome, Italy, 2002) p. 123.
- [2] V.M. Andreev, A.S. Vlasov, V.P. Khvostikov, O.A. Khvostikova, N.S. Potapovich, E.P. Rakova. *Proc. 23rd IU PVSEC* (Valencia, Spain, 2008) p. 203.
- [3] L.M. Fraas, J.E. Avery, P.E. Gruenbaum, V.S. Sundaram, K. Emery, R. Matson. *Proc. 22nd IEEE PVSC* (Las Vegas, NV, USA, 1991) p. 80.
- [4] A.W. Bett, S. Keser, G. Stollwerck, O.V. Sulima, W. Wettling. *Proc. 25th IEEE PVSC* (Washington, DC, USA, 1996) p. 133.
- [5] 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**, 1275 (2006).
- [6] K. Sunder, H. Bracht, S.P. Nicols, E.E. Haller. *Phys. Rev. B*, **245** 210 (2007).
- [7] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V.J. Kumar. *J. Appl. Phys.*, **81** (9), 5821 (1997).
- [8] A. Bignazzi, A. Bosacchi, R. Magnanini. *J. Appl. Phys.*, **81** (11), 7540 (1997).
- [9] W.-J. Jiang, Y.-M. Sun, M.-C. Wu. *J. Appl. Phys.*, **77** (4), 1725 (1995).
- [10] M.C. Wu, C.-C. Chen. *J. Appl. Phys.*, **73** (12), 8495 (1993).
- [11] M. Lee, D.J. Nicholas, K.E. Singer, B. Hamilton. *J. Appl. Phys.*, **59** (8), 2895 (1986).
- [12] А.Н. Баранов, Т.И. Воронина, Н.С. Канская, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **19**, 1030 (1985).
- [13] A.S. Vlasov, E.P. Rakova, V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, V.S. Kalinovsky, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev (accepted for publication at *Solar Energy Materials and Solar Cells*).
- [14] R.D. Baxter, F.J. Beer. *Phys. Rev.*, **162** (3), 718 (1967).
- [15] M. Ichimura, K. Higuchi, Y. Hattori, T. Wada. *J. Appl. Phys.*, **68** (12), 6153 (1990).
- [16] M. Hakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen. *J. Appl. Phys.*, **91** (8), 4988 (2002).
- [17] W.J. Tobler, W. Durisch. *Appl. Energy*, **85**, 483 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

Gas-fired thermophotovoltaic generator based on metallic emitters and GaSb cells

*A.S. Vlasov, V.P.Khvoostikov, S.V. Sorokina,
N.A. Potapovich, V.S. Kalinovskiy, E.P. Rakova,
V.M. Andreev, A.V. Bobyl, G.F. Tereschenko*

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

Abstract A prototype of a compact TPV generator with a propane burner (2 bar pressure) and metallic netted emitter has been developed and tested. A photovoltaic generator with 24 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) GaSb cells has been manufactured. Investigations of photovoltaic cell fabrication technology improvement have been performed. It is demonstrated, that the obtained data can be used for initial bulk material selection in order to obtain the photovoltaic cells with similar output parameters. It has been experimentally demonstrated, that except for the necessity of the similar photovoltaic cells usage in order to reach the maximum efficiency it is very important to provide similar working conditions (temperature, irradiance).