

Термофотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктур $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$

© Л.Б. Карлина[¶], А.С. Власов, М.М. Кулагина, Н.Х. Тимошина

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

(Получена 24 мая 2005 г. Принята к печати 8 июня 2005 г.)

Исследовано отражение инфракрасного излучения в диапазоне длин волн 1000–2200 нм подложками $n\text{-InP}$ с „тыльным“ зеркалом MgF_2/Au . Установлено, что величина коэффициента отражения слабо зависит от толщины подложек и концентрации свободных носителей в диапазоне $(0.1\text{--}6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Методами жидкофазной эпитаксии и диффузии цинка и фосфора из газовой фазы получены термофотоэлектрические преобразователи на основе изопериодической гетероструктуры $\text{InP-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ $p\text{-}n$ - и $n\text{-}p$ -полярности. Показано, что $p\text{-}n$ - и $n\text{-}p$ -термофотоэлементы с одинаковой конфигурацией контактов площадью 1 см^2 имели следующие характеристики: напряжение холостого хода $U_{oc} = 0.465 \text{ В}$ и фактор заполнения $FF = 64\%$ при плотности тока 1 А/см^2 , коэффициент отражения $R = 76\text{--}80\%$ для длин волн $> 1.86 \text{ мкм}$.

PACS: 85.80.Fi, 85.60.Bt

1. Введение

В последнее десятилетие большое внимание уделяется исследованиям по термофотоэлектрическим преобразователям (ТФЭП), которые представляют собой системы из эмиттеров (нагреваемых теплом сжигаемого топлива или концентрированным солнечным излучением обычно до температуры $T = 1000\text{--}1500^\circ\text{C}$) и фотоэлектрических преобразователей излучения эмиттера. Существуют различные способы повышения КПД ТФЭП. В отличие от прямого фотоэлектрического преобразователя солнечного излучения ТФЭП представляет собой замкнутую систему эмиттер-фотоэлемент, в которой не преобразованное в электрический сигнал длинноволновое излучение может быть возвращено обратно в эмиттер. Эмиттер может быть изготовлен из материала с узкой спектральной полосой излучения, например из $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yt}_2\text{O}_3$, Er_2O_3 [1]. Однако такие материалы недостаточно стабильны при высокой температуре. Поэтому для увеличения эффективности ТФЭП необходимо увеличение эффективности возврата в эмиттер фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны материала фотопреобразователя. Возврат этих фотонов можно осуществить, используя оптический фильтр или зеркало на тыльной поверхности фотопреобразователя. Теоретическая оценка показывает (рис. 1), что прирост эффективности ТФЭП может составить более 20% для „серого“ эмиттера с излучающей способностью $\epsilon = 0.7$ в случае 100%-й эффективности возврата (RE) в эмиттер длинноволновых фотонов. Для оценки эффективности преобразования использовалась модель идеального фотопреобразователя (модель Shockley-Queisser), согласно которой все фотоны с энергией более ширины запрещенной зоны поглощаются вблизи $p\text{-}n$ -перехода и образуют электронно-дырочные пары с эффективностью 95%, а единственным возможным рекомбинационным процессом является излучательная рекомбинация.

Омические потери не учитывались, однако плотность тока ограничивалась максимальным значением 2 А/см^2 . Из рис. 1 видно, что только высокие значения коэффициента возврата в эмиттер длинноволновых фотонов ($RE > 0.6$) приводят к значительному (более 10%) увеличению эффективности фотоэлектрического преобразования теплового излучения. Следует отметить, что при увеличении эффективности возврата снижается оптимальная температура эмиттера, при которой достигается максимальная эффективность преобразования, что упрощает конструкцию ТФЭП. Кроме повышения КПД всей системы в целом, отражение непреобразованного излучения к эмиттеру помогает предотвратить перегрев ТФЭП, что также положительно сказывается на его работе [2].

Термофотоэлектрические фотопреобразователи на основе изопериодической структуры $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$

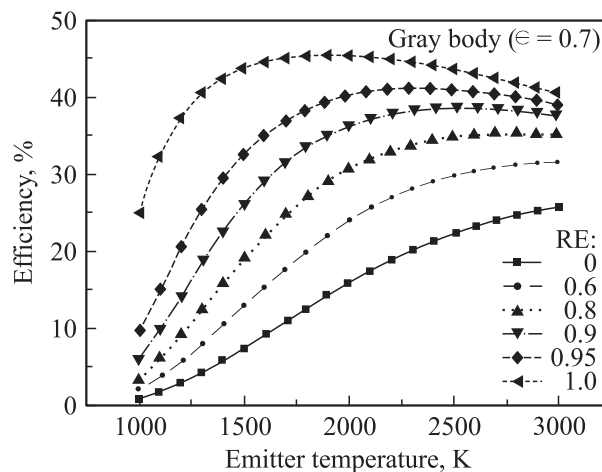


Рис. 1. Зависимости эффективности преобразования теплового излучения фотоэлементами на основе структуры InGaAs/InP от температуры эмиттера для различных значений эффективности возврата (RE) не поглощенных в фотоэлементе длинноволновых фотонов (RE).

[¶] E-mail: karlin@mail.ioffe.ru

(далее InGaAs/InP) успешно развиваются в последнее десятилетие. В основном это устройства, изготовленные на полуизолирующих подложках фосфида индия с отдельными элементами, соединенными между собой — так называемые МИМ-структуры (monolithic interconnected modules). Это приборы весьма сложной конструкции, изготовленные методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (МОСГФЭ) [3]. Полуизолирующие подложки фосфида индия прозрачны для инфракрасного излучения и, следовательно, используя зеркало на тыльной стороне фотоэлемента, можно вернуть к эмиттеру неиспользованное при фотопреобразовании длинноволновое излучение. Величина коэффициента отражения в МИМ-структурах составила 80–85% в диапазоне длин волн $\lambda = 1800\text{--}2700$ нм [3].

Ранее нами было показано [4], что, используя простые методы жидкофазной эпитаксии и диффузии цинка в присутствии изовалентной примеси фосфора в твердый раствор InGaAs, можно получить высокоэффективные термофотоэлектрические преобразователи на основе системы InGaAs/InP на проводящих подложках *n*-InP. Элементы площадью 1 см^2 при токе короткого замыкания $I_{sc} = 1$ А имели напряжение холостого хода $U_{oc} = 0.43$ В и фактор заполнения вольт-амперной характеристики $FF = 70\text{--}72\%$.

Цель настоящей работы заключалась в создании высокоэффективных ТФЭП на подложках InP *n*-типа проводимости с тыльным зеркалом, осуществляющим „рециркуляцию“ низкоэнергетических фотонов, не поглощенных в узкозонном твердом растворе InGaAs.

2. Экспериментальные образцы

Термофотоэлементы на основе гетероструктуры InGaAs/InP изготавливались методом жидкофазной эпитаксии с последующей совместной диффузией цинка и фосфора в открытой системе в атмосфере водорода [4]. Использование изовалентной примеси фосфора в процессе диффузии цинка снижает количество точечных дефектов, а также уменьшает поверхностную рекомбинацию в слоях *p*-InGaAs.

При данных условиях диффузии дефектный слой с высокой концентрацией цинка на поверхности твердого раствора InGaAs не образуется. Поверхность остается зеркальной после проведения процесса и не требует дополнительной обработки. Возможность получения заданного профиля концентрации цинка в диапазоне толщин от 0.3 до 2.5 мкм делает этот метод одинаково пригодным для формирования как эмиттерных (тонких), так и базовых (толстых) областей термофотоэлементов. Таким образом, в одностадийном диффузионном процессе возможно получать как *p-n*- (рис. 2, *a*), так и *n-p*-фотоэлементы (рис. 2, *b*). В последнем случае излучение вводится через окно — подложку фосфида индия, а тыльное зеркало формируется на слое *p*-InGaAs.

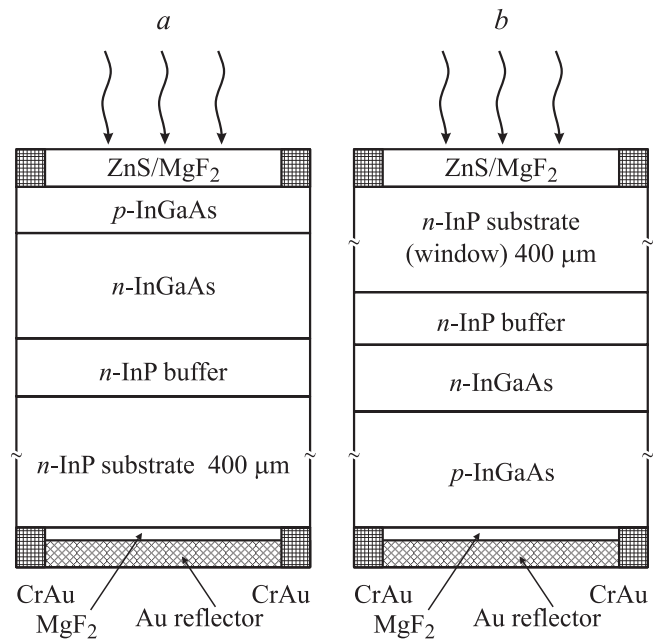


Рис. 2. Схематическое изображение *p-n*- (*a*) и *n-p*- (*b*) термофотоэлементов на основе гетероструктуры с зеркалом на тыльной поверхности. *a* — облучение со стороны слоя *p*-InGaAs, зеркало на тыльной поверхности подложки *n*-InP; *b* — облучение со стороны подложки *n*-InP, зеркало на тыльной поверхности слоя *p*-InGaAs.

Для получения фотоэлементов обоих типов подложками служили монокристаллические пластины *n*-InP с концентрацией носителей в диапазоне $n = (0.1\text{--}6) \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$, легированные примесями олова, теллура и серы. Все структуры содержали нелегированные буферные слои фосфида индия, ослабляющие влияние точечных дефектов и примесей подложки, повышающие кристаллическое качество гетероэпитаксиальных слоев InGaAs и способствующие большей воспроизводимости процессов диффузии цинка [5].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Потери фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны E_g могут быть обусловлены поглощением на свободных носителях и на тыльном контакте. Исследовалось влияние толщины и уровня легирования подложки InP на коэффициент отражения фотонов в спектральном диапазоне 1000–2200 нм. Все подложки имели тыльное зеркало, состоящее из последовательно напыленных слоев MgF_2 и Au. Обнаружено, что для слабо легированных подложек с концентрацией носителей $n = (1\text{--}3) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$, легированных оловом, максимальный коэффициент отражения ($R = 90\%$) не изменяется при уменьшении толщины подложки от 420 до 100 мкм (рис. 3, кривые 1, 2).

Для тонких подложек (толщиной 100 мкм) коэффициент отражения $R = 86-90\%$ слабо зависит от уровня легирования материала в диапазоне от $n = (1-3) \cdot 10^{17}$ до $(3-6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3, кривые 1, 3). Небольшое различие коэффициентов отражения обусловлено различным состоянием поверхности после длительного травления, так как необходимая толщина подложек 100 мкм достигалась путем химического травления подложек InP исходной толщины 400 мкм.

Для толстых подложек (толщиной 400 мкм) наблюдается снижение коэффициента отражения до 75–80% с увеличением степени легирования фосфида индия (рис. 3, кривые 2, 4).

Поглощение фотонов (A) в области энергий $< E_g$ может быть представлено в виде

$$A = 1 - \exp[-\alpha t],$$

где α — коэффициент поглощения, обусловленный свободными носителями заряда, t — толщина образца [6]. Коэффициент поглощения зависит также от длины волны, но в фосфиде индия n -типа проводимости в интервале концентраций от $n = (1-3) \cdot 10^{17}$ до $(3-6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ величина его изменяется слабо [7], и поэтому при одинаковой толщине подложек спектр отражения существенно не меняется. Отражательная способность структур ТФЭП слабо зависела от степени легирования подложки, на которой эта структура формировалась. На рис. 3 представлены зависимости коэффициента отражения подложек n -InP с концентрацией носителей $n = (1-3) \cdot 10^{17}$, $(1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и соответственно структур ТФЭП, выращенных на этих подложках. В фотоэлементах p - n -типа тыльное зеркало формировалось на подложках n -InP. На основании известных результатов измерений поглощения в эпитаксиальных слоях p - и n -InGaAs [3] можно предположить, что погло-

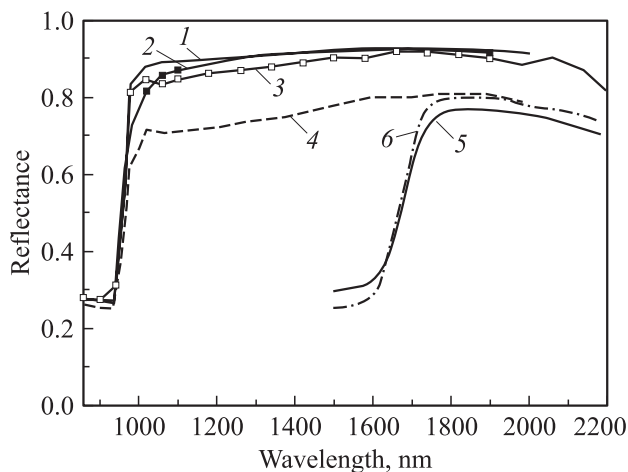


Рис. 3. Спектры отражения подложек n -InP (1–4) и структур ТФЭП на их основе (5, 6). Концентрация носителей в подложке $n, \text{ см}^{-3}$: (1, 2, 6) — $(1-3) \cdot 10^{17}$; (3, 4, 5) — $(3-6) \cdot 10^{18}$. Толщина подложки: (1, 3) — 100 мкм, (2, 4–6) — 400 мкм.

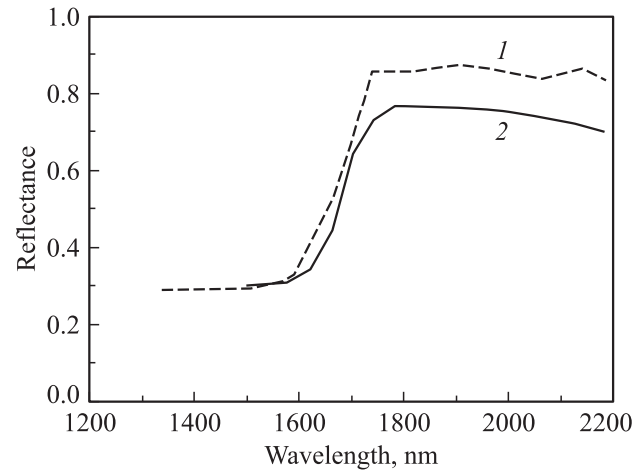


Рис. 4. Спектры отражения n - n -гетероструктуры InGaAs/InP с тыльным зеркалом на подложке n -InP (1) и p - n -гетероструктуры InGaAs/InP с тыльным зеркалом на подложке n -InP (2).

щение на свободных носителях в гетероэпитаксиальном слое p -InGaAs оказывает более существенное влияние на коэффициент отражения ТФЭП, чем поглощение в подложке n -InP.

Как было сказано выше, p - n -переход термофотоэлемента формировался диффузией цинка и фосфора в нелегированный слой InGaAs, т.е. первоначально выращивалась гетероструктура n -InP/ n -InGaAs. Концентрация носителей в слоях n -InGaAs составляла $n = (1-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, толщина слоев 2–4 мкм. Измерение коэффициента отражения для такой гетероструктуры (рис. 4, кривая 1) показало, что поглощение на гетерогранице, а также в слое твердого раствора InGaAs мало, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве выращенных n - n -гетероструктур. Формирование p -слоя с концентрацией у поверхности $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ приводит к уменьшению коэффициента отражения (рис. 4, кривая 2), так как поглощение в p -InGaAs существенно выше, чем в n -InGaAs [3].

Важным фактором, влияющим на величину коэффициента отражения фотонов с энергией $< E_g$, является поглощение света в тыльных контактах. Уменьшение площади контактов, использование металлов с лучшей отражательной способностью может в значительной степени уменьшить эти потери. Исследовались термофотоэлементы на основе гетероструктур, выращенных на подложках n -InP с различной концентрацией носителей и имеющих различные контакты. Сплошные тыльные контакты на основе напыленных пленок Au/Ge, Ni, Au с последующим вжиганием (400°C) характеризуются низким коэффициентом отражения ($R = 30\%$) и поэтому не могли быть использованы в данных термофотоэлементах. Уменьшение площади контакта (полосковый контакт, занимающий 5% площади образца) и использование последовательно напыленных слоев хрома и золота в качестве материала контакта с лучшей отражательной способностью привело к увеличению коэффициента отражения до $R = 70-82\%$ при $\lambda > 1800 \text{ нм}$

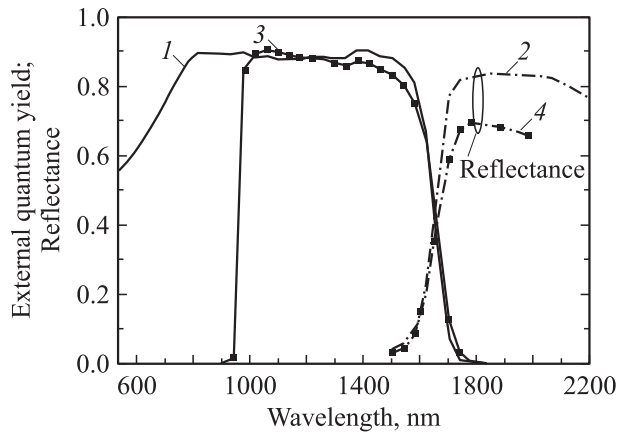


Рис. 5. Спектры внешней квантовой эффективности (1, 3) и спектры отражения (2, 4) для ТФЭП InGaAs/InP: 1, 2 — p - n -структура (рис. 2, а); 3, 4 — n - p -структура (рис. 2, б). Размер элемента 1 см^2 ; полосковый контакт с обеих сторон; тыльное зеркало на подложке n -InP (2) и на слое p -InGaAs (4).

для готовых термофотоэлементов (рис. 5, кривые 2, 4). Таким образом, величина отражения всего на 5–7% меньше величины, измеряемой в отсутствие контактов.

На рис. 5 (кривые 1, 2) приведены значения внешней квантовой эффективности и спектры отражения для p - n -ТФЭП, выращенного на подложке InP с концентрацией $n = (1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Плотности фототока достигали $j = 29-30.7 \text{ мА/см}^2$ в пересчете на активную поверхность, облученную неконцентрированным солнечным излучением со спектром АМ0, в диапазоне длин волн $\lambda = 900-1820 \text{ нм}$. Эти величины практически равны лучшим значениям фототока, опубликованным для ТФЭП на узкозонных соединениях $A^{III}B^V$ с шириной запрещенной зоны 0.7–0.75 эВ. [8]. Тыльный полосковый контакт Cr/Au занимал 5% площади элемента. Величина коэффициента отражения для ТФЭП с тыльным зеркалом составила $R = 80\%$ на длине волны $\lambda = 1980 \text{ нм}$ (рис. 5, кривая 2).

Выбор полярности (p - n или n - p) термофотоэлемента, в частности МИМ-структур, определяется особенностями конструкции прибора и балансом между оптическими и электрофизическими свойствами p - и n -областей твердого раствора InGaAs. Необходимость присутствия сильно легированного проводящего прозрачного слоя между полуизолирующей подложкой фосфида индия и самим термофотоэлементом обусловила выбор p - n -полярности МИМ-структуры [3].

Наши более ранние исследования узкозонных солнечных элементов показали, что для преобразования излучения в спектральном диапазоне 1–1.6 мкм возможно успешное использование n - p -полярности фотоэлемента [9, 10]. В этом случае проводящая n -подложка фосфида индия служит широкозонным окном, а область базы формируется либо методом жидкофазной эпитаксии, либо диффузией, как и в настоящей работе. Лучшие значения фототока для такого фотоэлемента (30.6 мА/см^2 , АМ0) были получены при использовании слабо легированной

подложки InP ($n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и оптимизации толщин эмиттерной и базовой областей [10].

На рис. 5 (кривые 3, 4) представлены спектральная характеристика квантовой эффективности и спектр отражения для термофотоэлемента n - p -типа, выращенного на подложке с концентрацией носителей $n = (1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ толщиной 400 мкм. В диапазоне длин волн $\lambda = 1000-1550 \text{ нм}$ значения внешней квантовой эффективности для фотоэлемента с толстым окном — подложкой (рис. 2, б) составили 0.8–0.9. При этом плотность фототока достигала $j = 27.1 \text{ мА/см}^2$. Уменьшение значения фототока по сравнению с максимально достигнутым в работе [10] связано с использованием материала подложки с более высоким уровнем легирования $n = (1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Коэффициент отражения от тыльного зеркала, сформированного непосредственно на p -слое InGaAs, оказался ниже (рис. 5, кривая 4), чем для p - n -ТФЭП (рис. 5, кривая 2).

Термофотоэлементы p - n - и n - p -типа с одинаковой конфигурацией контактов площадью 1 см^2 имели одинаковые фотоэнергетические характеристики: напряженное холостого хода $U_{oc} = 0.46 \text{ В}$ и фактор заполнения нагрузочной характеристики $FF = 64\%$ при плотности фототока 1 А/см^2 .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что можно существенно упростить конструкцию термофотопреобразователя с тыльным зеркалом, используя проводящие подложки фосфида индия.

4. Заключение

Показано, что термофотоэлементы на основе гетероструктуры InGaAs/InP, сформированные на проводящих подложках n -типа проводимости с тыльным зеркалом MgF_2/Au , имеют коэффициент отражения до 80% для длин волн $\lambda > 1860 \text{ нм}$. Коэффициент отражения ТФЭП слабо зависит от толщины и концентрации носителей в подложках фосфида индия. Это позволяет использовать подложки с относительно высокой концентрацией носителей, $n = (0.1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, обеспечивающей возможность уменьшения площади контактов без увеличения их омического сопротивления.

Термофотоэлементы, выращенные на проводящих подложках n -InP, могут быть как p - n , n - p -полярности. Выбор полярности определяется только конструкцией термофотоэлектрического генератора, в котором эти элементы используются. Дальнейшее уменьшение потерь на отражение для термофотоэлементов InGaAs/InP предполагает уменьшение толщины и уровня легирования слоев InGaAs p -типа проводимости, а также уменьшение площади омических контактов.

В завершение авторы выражают благодарность В.М. Андрееву за проявленный интерес и обсуждение результатов этой работы, М.З. Шварцу за полезные замечания. Авторы признательны Н.В. Ковальчук и О.В. Ковальчук за нанесение просветляющих покрытий и зеркал.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 03-02-17603, и Европейской Комиссии, проект „FULLSPECTRUM“ № SES6-ST-2003-502620.

Список литературы

- [1] A. Gombert. *5th Conf. Thermophotovoltaic Generation of Electricity* [AIP Conf. Proc., **653**, 123 (2003)].
- [2] K.W. Stone, N.S. Fatemi, L. Garverick. *Proc. 25th IEEE PVSC* (Washington DC, 1996) p. 1421.
- [3] D.M. Wilt, R. Wehrer, M. Palmisiano, M. Wanlass, Ch. Murray, *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, S209 (2003).
- [4] L.B. Karlina, B.Ya. Ber, P.A. Blagnov, M.M. Kulagina, A.S. Vlasov. *5th Conf. Thermophotovoltaic Generation of Electricity* [AIP Conf. Proc., **653**, 373 (2003)].
- [5] K. Kurishima T. Kobayashi, H. Ito. *J. Appl. Phys.*, **79**, 4017 (1996).
- [6] G.W. Charache, D.M. DePoy, P.E. Baldasaro, B.C. Campbell. *2th Conf. Thermophotovoltaic Generation of Electricity* [AIP Conf. Proc., **358**, 339 (1996)].
- [7] M. Bugajski, W. Levandowski. *J. Appl. Phys.*, **57**, 521 (1985).
- [8] V.M. Andreev. *5th Conf. Thermophotovoltaic Generation of Electricity* [AIP Conf. Proc., **653**, 289 (2003)].
- [9] В.М. Андреев, И.А. Жебулев, Л.Б. Карлина, И.А. Мокина, В.Д. Румянцев. *Письма ЖТФ*, **19**(7), 13 (1993) [V.M. Andreev, I.A. Zhebulev, L.B. Karlina, I.A. Mokina, V.D. Romyantsev. *Tech. Phys. Lett.*, **19** (4), 194 (1993)].
- [10] L.B. Karlina, A.V. Kazantsev, M.Z. Shvarts. *Proc. First WCPEC* (Hawaii, 1994). p. 1918.

Редактор Л.В. Шаронова

$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ thermophotovoltaic cells

L.B. Karlina, A.S. Vlasov, M.M. Kulagina,
N.H. Timoshina

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

Abstract The results of infrared reflection investigation of InP substrates with a backside MgF_2/Au mirror in the range of 1000–2200 nm are presented. Substrates with doping level in the range of $(0.1-6) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ show a very weak dependence of reflection coefficient both on their thickness and doping. Thermophotovoltaic converters based on lattice matched InP– $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ heterostructures of $p-n$ and $n-p$ polarity have been obtained by means of liquid phase epitaxy and diffusion of zinc and phosphorous from gas phase. It is shown, that $p-n$ and $n-p$ thermophotovoltaic $1 \times 1 \text{ cm}^2$ square cells with identical contacts reveal similar behavior: open circuit voltage $U_{oc} = 0.465 \text{ V}$ and fill-factor $FF = 64\%$ at 1 A/cm^2 current density and reflection coefficient $R = 76-80\%$ for wavelengths longer than $1.86 \mu\text{m}$.