

In_{0.68}Ga_{0.32}As 热光伏电池的制作和特性分析

谭明^{1,2} 季莲² 赵勇明² 朱亚旗^{1,2} 陈治明¹ 陆书龙²

¹西安理工大学自动化与信息工程学院, 陕西 西安 710054
²中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所纳米器件与应用重点实验室, 江苏 苏州 215125

摘要 用在 InP 衬底上失配生长的能隙为 0.6 eV 的 In_{0.68}Ga_{0.32}As 制成了热光伏(TPV)电池。对其光伏特性的测试分析表明,通过对 As 组分渐变的 InAs_xP_{1-x}缓冲层厚度的优化,可以将晶格失配引起的位错完全弛豫在缓冲层内,从而大幅改善热光伏电池的性能。在 AM1.5G 标准光谱下,与晶格失配没有被完全弛豫的热光伏电池相比,优化措施可将开路电压从 0.19 V 提高到 0.21 V,外量子效率在长波处可达到 85%,转换效率也提高了 30%。

关键词 材料;热光伏电池;开路电压;InAs_xP_{1-x}缓冲层;外量子效率

中图分类号 G316 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.091603

Fabrication and Characterization of In_{0.68}Ga_{0.32}As Thermophotovoltaic Cell

Tan Ming^{1,2} Ji Lian² Zhao Yongming² Zhu Yaqi^{1,2} Chen Zhiming¹ Lu Shulong²

¹Automation and Information Engineering Institute, Xi'an University of Technology,
Xi'an, Shaanxi 710054, China

²Key Laboratory of Nanodevices and Applications, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics,
Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215125, China

Abstract Thermophotovoltaic (TPV) cells are fabricated based on lattice-mismatched In_{0.68}Ga_{0.32}As with bandgaps of 0.6 eV grown on InP substrates. The performance of TPV cell is significantly improved for the optimized material quality owing to the strain relaxation of the InAs_xP_{1-x} buffer layer, and therefore to suppress the dislocation. Under a standard AM1.5G spectra, the open circuit voltage of TPV cell increases from 0.19 V to 0.21 V, the long wavelength external quantum efficiency reaches 85%, and the conversion efficiency is increased by 30%.

Key words materials; thermalphotovoltaic cell; open circuit voltage; InAs_xP_{1-x} buffer layer; external quantum efficiency

OCIS codes 160.2120; 230.0250; 310.1860; 310.6870

1 引言

热光伏(TPV)电池是将高温热发射体发出的红外辐射直接转换成电能的一种半导体光电器件。考虑到高温热辐射体的工作温度一般在 1000 ℃~1500 ℃,为了获得尽可能多的辐射吸收,TPV 电池材料的禁带能隙一般选择在 0.4~0.7 eV 之间。TPV 电池技术是太阳能光伏技术的延伸,应用潜力很大,由于其可应用于热电联产和太阳能热发电系统,因此,无论是在军事、航天方面的应用,还是民用的商业化前景都非常广阔。早在 1956 年,美国麻省理工学院林肯实验室的 Kolm^[1]就实现了第一套热光伏能量转换系统,利用硅电池来转换普通野营灯的热辐射,结果获得了约为 1 W 的系统电能输出。1994 年,JX Crystals 开发出输出功率密度为 1.6 W/cm² 的 TPV 系统,1998 年输出功率密度达到 2.5 W/cm²[2,3]。近年来,以 InP 为衬底

收稿日期: 2012-05-28; 收到修改稿日期: 2012-06-25; 网络出版日期: 2012-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(61176128)和苏州市工业支撑计划(Y1SAQ31001)资助课题。

作者简介: 谭明(1985—),男,硕士研究生,主要从事 InGaAs 热光伏电池方面的研究。E-mail: tanming36@126.com

导师简介: 陈治明(1945—),男,教授,主要从事光电材料、器件以及电力电子器件等方面的研究。

E-mail: chenzm@xaut.edu.cn

的 InGaAs 材料因其具有较窄的禁带而成为制备热光伏电池的一种理想材料^[4,5]。2003 年, Hudait 等^[6]制造出了禁带能隙为 0.6 eV 的 InGaAs 热光伏电池, 在 2050 K 的辐射温度下测得其开路电压为 0.357 V, 短路电流密度为 1.18 A/cm²; 2007 年, Su 等^[7]在 p 型 InP 衬底上制作了晶格失配的 InGaAs 热光伏电池, 在 AM0 标准光谱下测得开路电压可达 0.27 V, 短路电流密度可达 45 mA/cm²。

本文采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)的方法制作了禁带宽度为 0.6 eV 的失配生长的 InGaAs 热光伏电池, 介绍了热光伏电池的结构设计、工艺制作和特性测试, 着重分析了 As 组分渐变的 InAs_xP_{1-x}缓冲层的厚度对热光伏电池输出特性的影响。

2 InGaAs 热光伏电池

2.1 热光伏电池的结构设计

考虑到 1050 °C 的热辐射源的峰值波长为 2 μm, 因此, 为了获得最大的辐射吸收, 在 p 型 InP 衬底上失配生长了禁带宽度为 0.6 eV 的 TPV 电池, 其器件结构剖面图和有源区能带结构图分别如图 1(a) 和(b) 所示。

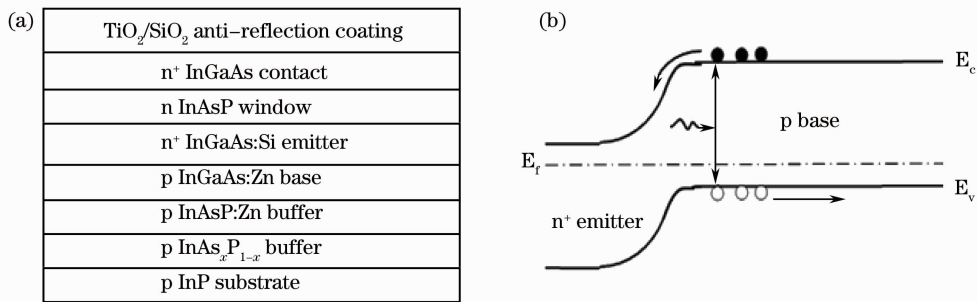


图 1 InGaAs TPV 电池的器件结构剖面图(a)和有源区能带结构图(b)

Fig. 1 (a) Cross-section and (b) band structure of the active region of InGaAs TPV cells

首先利用 AIXTRON 的 200/4 型 MOCVD 在 p 型(001) InP 衬底上生长 As 组分渐变的 InAs_xP_{1-x} 缓冲层, 通过张应变、压应变交替组合的方式将因晶格失配而引起的应力释放在缓冲层内, 从而保证有源区材料的质量, 然后在 InAs_xP_{1-x} 缓冲层上依次生长 p 型 InGaAs 基区层和 n 型 InGaAs 发射层, 其中基区层较厚, 掺杂浓度相对较低, 发射层相对较薄而掺杂浓度相对较高。从图 1(b) 可以看出, 当光子入射到电池有源区时, 由于内建电场的作用, n⁺ 发射区的空穴向 p 基区运动, p 基区的电子向 n⁺ 发射区运动, 从而产生光电流。此外, 为了降低表面复合速度, 提高光的吸收率, 在 In_{0.68}Ga_{0.32}As 发射层上生长了与其晶格相匹配的 n 型 InAs_{0.32}P_{0.68} 窗口层。同时, 为了使正面电极与半导体表面形成良好的欧姆接触, 在窗口层上进一步生长了 n 型 InGaAs 接触层, 其中窗口层带隙相对较宽, 以保证光的吸收损失最小, 同时也降低电池的表面复合速度。最后在窗口层上淀积 TiO₂/SiO₂ 抗反射涂层(ARC), 使尽可能多的辐射被电池吸收, 从而最大限度地提高电池的效率。需要指出的是, 由于禁带宽度范围在 0.5~0.6 eV 之间的 InGaAs 材料与 InP 衬底的晶格失配介于 1.0%~1.4% 之间, 因此, 在结构设计时, 采用组分渐变的 InAs_xP_{1-x} 作为缓冲层, 通过调节 As 流量使其晶格常数与 InGaAs 相同, 从而减小了界面处的复合速率, 同时也保证了材料的生长质量。

为了研究 TPC 电池的电学特性, 在 As 组分渐变且其他参数相同的情况下, 生长了 InAs_xP_{1-x} 缓冲层个数相同而厚度不同的样品 A 和 B, 其结构如表 1 所示。

表 1 样品 A 和 B 的结构

Table 1 Structure of samples A and B

Sample	Number of InAs _x P _{1-x} buffer layers	Thickness of InAs _x P _{1-x} buffer layer /nm	Atomic fraction of As in InAs _x P _{1-x} buffer layer /%	Thickness of In _{0.68} Ga _{0.32} As /nm
A	14	100	7.62~32.5	3000
B	14	150	7.62~32.5	3000

同时, 对样品 A 和 B 做了高分辨透射电镜(TEM)测试, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, 虽然缓冲层均采用应力补偿的方式生长, 但相对于样品 A, 样品 B 更好地将因晶格失配产生的应力完全释放在缓冲

层内,从而使位错被有效抑制在 $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ 缓冲层中,因此获得了质量相对完美的 InGaAs 有源区,从而为提高电池的输出特性打下了基础。

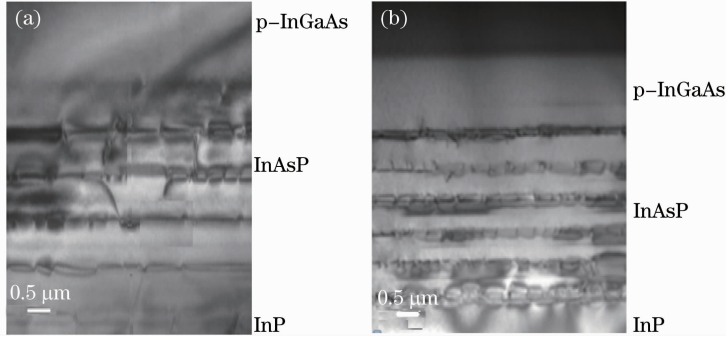


图 2 样品 A (a) 和 B (b) 的 TEM 图片

Fig. 2 TEM photographs of (a) samples A and (b) B

2.2 热光伏电池的工艺制作

在整个工艺流程中,采用标准的 III-V 族化合物半导体工艺。TPV 电池的工艺制作主要包括以下几个过程:

1) 正面电极制作。利用光刻技术在 InGaAs 接触层上图形化电极,之后通过电子束蒸发、剥离以及快速退火工艺在电池正面制备 n 型欧姆接触电极 $\text{Ni}/\text{AuGe}/\text{Ni}/\text{Au}$ 。在电极制作过程中,由于金属对光有很强的吸收作用,因此,为了使尽可能多的光入射到有源区,提高电池对光的吸收率,将电极设计成梳状结构,占空比为 90%。同时在两端制作宽电极用于压焊。

2) 芯片隔离。通过光刻工艺将不需要刻蚀的区域用光刻胶保护起来,之后通过感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀工艺刻蚀隔离槽,在完成去胶工艺后通过等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 工艺在表面生长一层 SiO_2 薄膜作为侧壁保护,最后通过反应离子刻蚀 (RIE) 工艺进行侧壁保护刻蚀,去除表面和隔离槽底部的 SiO_2 ,从而实现隔离槽侧壁的保护。

3) 减薄研磨。为了提高电池的散热性能,在做背电极之前,利用减薄工艺将衬底减薄到 $200 \mu\text{m}$ 以下,同时做抛光处理,增加表面的光滑度,以提高 p 型电极的接触特性,从而减小接触电阻,提高电池的电学性能。

4) 背电极制作。利用磁控溅射和快速退火工艺制作欧姆接触背电极 $\text{Pd}/\text{Zn}/\text{Pd}/\text{Au}$,之后在欧姆电极之上蒸镀 Ag/Au 厚电极,以提高指状电极的导电性,降低串联电阻。

5) 窗口层刻蚀。为了使光直接照射在对 $2 \mu\text{m}$ 左右波长的光透明的 $\text{InAs}_{0.32}\text{P}_{0.68}$ 窗口层上,采用湿法腐蚀去除栅条之间的 InGaAs 接触层,使尽可能多的光被电池吸收。采用指状电极的设计,则栅条之间的半导体材料产生的光生载流子需要横向扩展到指状电极处才能被电极收集,因此要求 $\text{InAs}_{0.32}\text{P}_{0.68}$ 窗口层的掺杂浓度尽可能高,生长的 $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ 窗口层的掺杂粒子浓度为 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

6) 减反膜制作。由于 TPV 电池的禁带宽度是一定的,因此能量低于禁带宽度的光子不能被有效进行光电转换,而且还会造成整个 TPV 系统的温度升高。为了回收利用这部分低能量的辐射,在窗口层上用物理气相沉积的方法蒸镀了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [8~10] 介质膜,减少了入射光子在电池表面的反射率,使得更多的光子能够透过 InAsP 窗口层到达 InGaAs [11,12] 有源区而被电池吸收,从而提高了 TPV 电池的转换效率。在光学镀膜后,在室温下利用 Lambda750 近红外分光光度计测试了 TPV 电池在 $900 \sim 2500 \text{nm}$ 之间的反射率,其反射率曲线如图 3 所示。

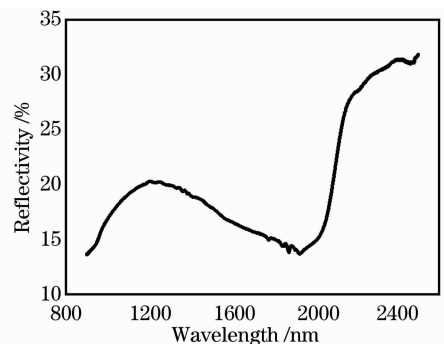


图 3 TPV 电池的反射率曲线

Fig. 3 Measured reflectance curve of the TPV cell

7) 解理和压焊。利用解理机将 TPV 电池沿晶向解理,之后进行压焊处理。

2.3 热光伏电池的电学特性

为了研究 TPV 电池的电学特性,利用 I-V 测试系统分别测试了 TPV 电池 A 和 B 在 AM1.5G 标准光谱下的 I-V 特性曲线。该测试系统主要由太阳光模拟器、电压电流源、电压电流计以及温度控制系统组成,其中太阳光模拟器(Abet Technologies Sun 2000 Solar Simulator)主要功能是提供太阳电池在室内测试时所需的光照,电压电流源和电压电流计型号为 Keithley 2440。通过在每一次测试之前用标准硅电池测试电流密度来校准 AM1.5G 光谱,从而保证测试的准确性和统一性。同时,将电压电流源和电压电流计通过一个 GBIP 卡与计算机相连从而获取开路电压、短路电流、转换效率等电学参数。在 AM1.5G 标准光谱下,测得晶格失配的禁带宽度为 0.6 eV 的 TPV 电池的 I-V 特性曲线如图 4 所示,可以看出,TPV 电池的开路电压从 0.19 V 提高到了 0.21 V,转换效率提高了 30%。

从图 4 可以看出,由于采用了应力补偿的方法,既有效地降低了外延层中的失配位错密度,又能将位错控制在缓冲层中而不会延伸到有源区中去,避免了因位错而产生复合中心,降低了表面复合电流,增加了少子的扩散长度,从而大大提高短路电流密度,同时开路电压也得到相应提高。

需要说明的是,定性来讲,开路电压的最大值即为电池的内建电势,而最大内电势接近半导体的禁带宽度,因此,开路电压在很大程度上反映了材料的结晶质量和器件结构的改进程度,它与禁带宽度的差的大小在一定程度上反映了材料的晶体质量。

为了计算 TPV 电池的效率,利用外量子效率(EQE)测试系统测试了 TPV 电池的 EQE,该系统主要由氙灯光源、单色仪、斩波器、透镜系统以及锁相放大器等几个部分组成。首先利用单色仪把氙灯光源发出的复合光分解成不同波长的单色光,单色光经斩波器后被转变为脉冲光,当这些脉冲光照射到电池上时,电池将产生脉冲光电流,这些微弱的脉冲光电流经锁相放大器后加以放大,最后将放大后的信号与相同测试条件下 EQE 值已知的 Si 标准探测器的相应脉冲光电流信号进行比较,从而获得 TPV 电池的 EQE,结果如图 5 所示。

比较 A、B 两个晶格失配 TPV 电池的 EQE^[4,13],在短波长处 B 的效率与 A 相似,说明窗口层的材料质量没有明显改进;而在长波长范围内 B 电池的效率有显著提高,说明电池的背场材料质量得到改善。电池的背场采用的是 $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ 弛豫缓冲层的顶层,这也说明采用压应变、张应变交替变换的 $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ 弛豫缓冲层结构,有效抑制了位错的穿透,提高了有源层材料的晶体质量。

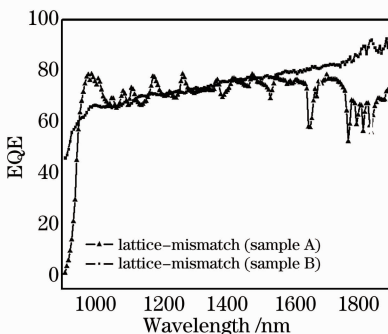


图 5 TPV 电池 A 和 B 的 EQE 曲线

Fig. 5 Measured EQE of TPV cells A and B

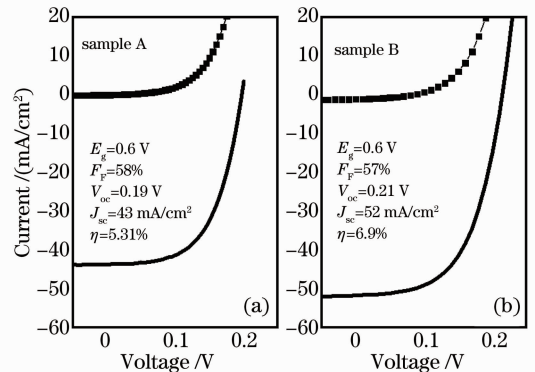


图 4 TPV 电池样品 A 和 B 在 AM1.5G 标准太阳光谱下 I-V 特性曲线

Fig. 4 I-V characteristics of TPV cells A and B in the standard solar spectrum

为了计算 TPV 电池的效率,利用外量子效率(EQE)测试系统测试了 TPV 电池的 EQE,该系统主要由氙灯光源、单色仪、斩波器、透镜系统以及锁相放大器等几个部分组成。首先利用单色仪把氙灯光源发出的复合光分解成不同波长的单色光,单色光经斩波器后被转变为脉冲光,当这些脉冲光照射到电池上时,电池将产生脉冲光电流,这些微弱的脉冲光电流经锁相放大器后加以放大,最后将放大后的信号与相同测试条件下 EQE 值已知的 Si 标准探测器的相应脉冲光电流信号进行比较,从而获得 TPV 电池的 EQE,结果如图 5 所示。

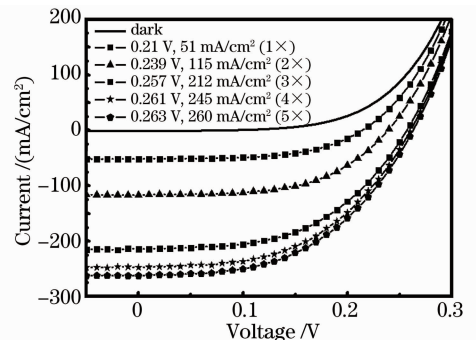


图 6 不同能流密度下 TPV 电池的 I-V 特性曲线

Fig. 6 I-V characteristics of TPV cell under different illumination levels

与此同时,利用 I-V 测试系统在室温下测试了不同聚光倍数下($1\times$ 、 $2\times$ 、 $3\times$ 、 $4\times$ 、 $5\times$)样品 B 的 I-V 特性曲线,如图 6 所示。可以看出,随着能流密度的增加,开路电压和短路电流^[4~16]均显著上升,开路电压最高可达到 0.263 V,短路电流最高可达 260 mA,每个单片的输出功率达到了 40 mW 以上。

3 结 论

对禁带能量为 0.6 eV 的失配生长的 InGaAs TPV 电池的特性进行了分析,通过调整 $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ 缓冲层的厚度,使得 TPV 电池的开路电压从 0.19 V 提高到 0.21 V, EQE 在长波处达到了 85%,转换效率也提高了 30%。在后续的工作中,将继续通过优化工艺,不断改善 TPV 电池的性能。

参 考 文 献

- 1 H. H. Kolm. Solar-Battery Power Source[R]. Quarterly Progress Report, Solid State Research, Group 35, 1956. 13~15
- 2 L. Fraas, R. Ballantyne, J. Samaras *et al.*. A thermophotovoltaic electric generator using GaSb cells with a hydrocarbon burner[C]. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1994. 1713~1716
- 3 L. M. Fraas, J. Samaras, H. X. Huang *et al.*. Development status on a TPV cylinder for combined heat and electric power for the home[C]. Fourth NREL Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity, AIP Conference Proceedings, 1998, **460**: 371~383
- 4 R. R. Siergiej, B. Wernsman, S. A. Derry *et al.*. 20% efficient InGaAs/InPAs thermophotovoltaic cell[C]. Fifth Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity, 2003. 414~423
- 5 C. Murray, F. Newman, S. Murray *et al.*. Multi-wafer growth and processing of 0.6-eV InGaAs monolithic interconnected modules[C]. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002. 888~891
- 6 M. K. Hudait, Y. Lin, M. N. Palmisiano *et al.*. 0.6-eV bandgap $\text{In}_{0.69}\text{Ga}_{0.31}\text{As}$ thermophotovoltaic devices grown on $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$ step-graded buffers by molecular beam epitaxy[J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2003, **24**(9): 538~540
- 7 Ning Su, Patrick Fay. Characterization and modeling of InGaAs/InAsP thermophotovoltaic converters under high illumination intensities[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(6): 064511
- 8 Zhang Xue, Li Yuping, Han Peide *et al.*. Band gap properties and photocatalytic activities of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ multilayer film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(7): 0716001
张 雪, 李玉平, 韩培德 等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的带隙结构及光催化性能[J]. 光学学报, 2012, **32**(7): 0716001
- 9 Zhang Yun, Shen Yue, Gu Feng *et al.*. Influence of ions doping on the optical properties of mesoporous TiO_2 thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(6): 1841~1845
张 贇, 沈 悦, 顾 峰 等. 掺杂离子对介孔 TiO_2 薄膜光学性能的影响[J]. 光学学报, 2010, **30**(6): 1841~1845
- 10 Li Xue, Gong Haimei, Tang Hengjing *et al.*. 1024×1 elements near-infrared InGaAs linear focal plane arrays assembly[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(s1): s100305
李 雪, 龚海梅, 唐恒敬 等. 1024×1 元近红外 InGaAs 线列焦平面组件[J]. 光学学报, 2011, **31**(s1): s100305
- 11 Cao Yanming, Wu Meng, Yang Fuhua. Simulation and design of InGaAs/InAlAs avalanche photodiode[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(9): 56~60
曹延名, 吴 孟, 杨富华. InGaAs/InAlAs 雪崩光电二极管仿真设计[J]. 激光与光电子学进展, 2008, **45**(9): 56~60
- 12 Wang Yunji, Tang Hengjing, Li Xue *et al.*. Microstructure and performance of the integrated filter film on InGaAs detector [J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(5): 0507002
王云姬, 唐恒敬, 李 雪 等. InGaAs 探测器片上集成滤光膜的微结构与性能[J]. 中国激光, 2012, **39**(5): 0507002
- 13 T. J. Coutts, M. W. Wanlass, J. S. Ward *et al.*. A review on recent advances in thermophotovoltaics[C]. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996. 25~30
- 14 M. K. Hudait, Y. Lin, S. A. Ringel. Strain relaxation properties of InAsP metamorphic materials grown on InP substrates[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **105**(6): 061643
- 15 M. K. Hudait, C. L. Andre, O. Kwon *et al.*. High-performance $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ thermophotovoltaic devices grown by solid source molecular beam epitaxy[J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2002, **23**(12): 697~699
- 16 D. M. Wilt, E. B. Clark, M. B. Clevenger *et al.*. 0.55 eV n/p/n MIM TPV cell development [C]. 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002. 1024~1027