



晶格小失配InGaAsP材料特性及太阳能电池应用

陆宏波, 李戈, 李欣益, 张玮, 胡淑红, 戴宁

引用本文:

陆宏波, 李戈, 李欣益, 等. 晶格小失配InGaAsP材料特性及太阳能电池应用[J]. *发光学报*, 2020, 41(4): 351–356.

LU Hong-bo, LI Ge, LI Xin-yi, et al. Small Lattice-mismatched InGaAsP: Material Characterization and Application in Solar Cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(4): 351–356.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204104.0351>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

1 MeV电子辐照下晶格匹配与晶格失配GaInP/GaInAs/Ge三结太阳能电池辐射效应研究

Radiation Effects of Lattice Matched and Upright Metamorphic GaInP/GaInAs/Ge Triple-junction Solar Cells by 1 MeV Electrons
发光学报. 2017, 38(4): 463–469 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173804.0463>

磁控溅射Sn和CuS靶制备铜锡硫薄膜电池

Fabrication of Cu₂SnS₃ Thin Films Solar Cells by Magnetron Sputtering Sn and CuS Targets
发光学报. 2018, 39(11): 1557–1564 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183911.1557>

工业级纳米绒面多晶硅太阳能电池的制备及其性能研究

Fabrication and Performance of Nano-textured Multi-crystalline Silicon Solar Cells for Industrial Production
发光学报. 2018, 39(6): 777–783 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183906.0777>

衬底温度对共蒸发法制备Cu₂ZnSnSe₄太阳能电池的影响

Influence of Substrate Temperature on Cu₂ZnSnSe₄ Thin Film Solar Cells Fabricated by Co-evaporation Process
发光学报. 2019, 40(3): 334–339 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194003.0334>

p-InGaN层厚度对p-i-n结构InGaN太阳能电池性能的影响及机理

Effect of p-InGaN Layer Thickness on The Performance of p-i-n InGaN Solar Cells
发光学报. 2015, 36(5): 534–538 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153605.0534>

文章编号: 1000-7032(2020)04-0351-06

晶格小失配 InGaAsP 材料特性及太阳能电池应用

陆宏波^{1,2,3}, 李 戈², 李欣益^{2*}, 张 玮², 胡淑红¹, 戴 宁^{1*}

(1. 中国科学院 上海技术物理研究所, 上海 200048;

2. 上海空间电源研究所, 上海 200245; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: III-V 族太阳能电池效率的持续提升要求对能量转换材料的带隙宽度进行更细致划分, 以实现全光谱的高效利用。在短波红外波段, 四元 InGaAsP 混晶材料因在带隙宽度和晶格常数的调节上具有很好的可操作性, 是一种极具潜力的短波红外光电转换材料。本文对 InGaAsP 材料生长及子电池器件制备进行了研究, 通过时间分辨荧光光谱、高分辨 X 射线衍射等表征手段对室温下晶格失配的 InGaAsP 材料进行了测试分析。实验结果表明, 在一定程度负失配生长条件下, InGaAsP 材料质量随着负失配程度逐渐提高。在后续电池制备过程中, 一定程度负失配同样有助于电池器件性能提升, 制备的单结电池开路电压由晶格匹配时的 633 mV 提高到负失配条件下的 684 mV, 从而为高效多结太阳能电池的应用提供了新的技术路线。

关键词: 晶格失配; InGaAsP; MOCVD; 太阳能电池

中图分类号: O436

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204104.0351

Small Lattice-mismatched InGaAsP: Material Characterization and Application in Solar Cells

LU Hong-bo^{1,2,3}, LI Ge², LI Xin-yi^{2*}, ZHANG Wei², HU Shu-hong¹, DAI Ning^{1*}

(1. Shanghai Institute of Technology Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200048, China;

2. Shanghai Institute of Space Power-sources, Shanghai 200245, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lixy_sisp@163.com; ndai@mail.sitp.ac.cn

Abstract: The continuous improvement in efficiency of III-V solar cells requires further detailed subdivision of the bandgap of energy conversion materials, to realize more efficient utilizing of the full solar spectrum. In the short wave infrared spectrum, InGaAsP quaternary hybrid material is a potential photoelectric conversion material due to its tunableness in bandgap and lattice constant. In this paper, the growth of InGaAsP materials and the fabrication of sub-cell devices were studied. The characteristics of lattice-mismatched InGaAsP materials were tested and analyzed by HRXRD, TRPL and other characterization methods at room temperature. Under negative mismatch growth condition, the quality of InGaAsP material increases gradually with the negative mismatch degree. Applied to sub-cell fabrication, a certain degree of negative mismatch is conducive to the improvement of device performance. The open-circuit voltage of the fabricated single-junction solar cell increases from 633 mV at lattice-matching to 684 mV at negative lattice-mismatch, thus providing a novel method to improve the efficiency of III-V multijunction solar cell.

收稿日期: 2020-02-01; 修订日期: 2020-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(61474076, 61704106); 中国科协青年托举计划(2017QNRC001); 上海市青年科技启明星计划(18QB1402500, 19QB1403800)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61474076, 61704106); Young Elite Scientist Sponsorship Program by China Association for Science and Technology(2017QNRC001); Shanghai Rising-star Program(18QB1402500, 19QB1403800)

Key words: lattice-mismatch; InGaAsP; MOCVD; solar cell

1 引 言

III-V族多结太阳能电池因为其最高的光电转化效率而广泛应用于空间和地面光伏^[1-3]。对多结太阳能电池而言,高质量窄禁带材料的制备变得越来越重要。理想的四结太阳能电池能带隙组合为1.9,1.4,1.0,0.7 eV,五结太阳能电池同样需要带隙为1.1~1.2 eV、0.8~0.9 eV的窄禁带材料。与InP晶格匹配的InGaAsP四元化合物带隙在0.74~1.34 eV之间,是理想的窄禁带半导体材料,可以满足四结、五结甚至于六结太阳能电池的需求^[4-6]。对于太阳能电池而言, W_{oc} 值($E_g/q-V_{oc}$)用于评价太阳能电池材料质量和p-n结质量^[7]。目前1.0 eV带隙的太阳能电池通过MOCVD或者MBE方法生长,由于较差的材料质量,导致 W_{oc} 在360~455 mV之间^[3,8-12],距离理论值290~330 mV仍然有较大提升空间^[7]。通过提高晶体生长质量和完善器件工艺设计,MOCVD制备的InGaAsP窄禁带材料可以减少缺陷态和深能级复合中心,减少肖克莱-里德-霍尔复合(Shockley-Read-Hall recombination, SRH)来增强电学性能。本文通过负失配外延生长方式外延生长了1.0 eV带隙的InGaAsP/InP双异质结样品,并通过瞬态荧光光谱图来分析材料质量与晶格失配度的关系,最终经过工艺优化制备得到了684 mV开路电压的1.0 eV InGaAsP单结子电池。

2 实 验

InGaAsP材料及对应子电池器件采用卧式AIX-2600 G3 MOCVD设备进行外延生长,衬底选用0度斜切角的n型或p型InP衬底,外延片生长所需的MO源包括三甲基镓(TMGa)、三甲基铟(TMIn)。而V族源则采用高纯砷烷(AsH_3)与高纯磷烷(PH_3)。硅烷(SiH_4)和二乙基锌(DEZn)分别作为外延片的n型掺杂源和p型掺杂源。反应设备使用Pd纯化的氢气作为载气,生长期间反应室压力为10 kPa,InGaAsP材料及对应电池器件的生长温度均为650 °C。

高分辨X射线衍射分析仪(HRHRD, Jordan Valley-QC3)被用来测量外延片的摇摆曲线并据此分析晶体生长质量。共聚焦显微拉曼分析系统

(LabRAM-RH, J. Y)用于测量外延层的稳态荧光(PL)并分析其能带隙分布。采用时间分辨瞬态荧光光谱仪(TRPL, LifeSpec-Red, Edinburgh)来测量外延片的瞬态荧光和稳态荧光。电化学电容电压测试仪(ECV, NanoBlue, ECV Pro)被用来测量掺杂外延片的掺杂浓度。电池器件的电性能参数使用IV测试仪进行测量,测试条件为空间标准AM0光谱(Spectrolab, X-25),电池器件的量子效率在25 °C室温下测量得到(Bentham, PVE300)。

3 结果与讨论

3.1 InGaAsP晶格失配外延生长

InP衬底是生长窄禁带电池的常用衬底材料,其中InGaAs与InP组合而成的四元混晶InGaAsP带隙在0.36~2.26 eV之间。如图1所示,绿色区域所示为InGaAsP材料,其中垂直虚线表示与InP晶格匹配的材料范围。 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 是一种III-III'-V-V'类型的III-V族混晶半导体材料,当 x,y 满足一定的条件时与InP晶格匹配,其能带隙在0.75~1.35 eV之间连续分布,因而可以满足多结太阳能电池对近红外光部分能量的吸收要求。由于 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 是属于四元III-V族混晶半导体材料,因此随着 x,y 比例的变化,半导体材料的性质会有很大的差异。当轻微改变某一种源的流量时,外延层与InP衬底的晶格匹配度就会发生变化。随着Ga流量的减少,外延层的晶格常数迅速增大,而外延层半导体的能带隙则逐渐减小。根据大量实验数据可以得出与InP衬底匹配的InGaAsP材料的能带隙与流量关系,进而可以优化得到满足预期条件的InGaAsP材料。

一般而言,使用MOCVD进行外延生长时,外延材料需要与衬底晶格匹配以减少外延层应力,提高材料质量。对于四元材料InGaAsP而言,晶格不匹配不仅会带来材料缺陷,也同样会导致相分离。为对外延生长得到的InGaAsP材料质量进行表征,我们对其荧光寿命进行了测试分析。为获得最接近实际电池器件中的InGaAsP荧光寿命,我们设计了InP/InGaAsP/InP双异质结结构,该结构是提取材料荧光寿命常用且有效的手段^[13]。在该双异质结结构中,垒层InP选择了与电池结构中背

场完全一致的厚度掺杂类型和掺杂浓度, 阴层 InGaAsP 选取了基区的掺杂类型和浓度。

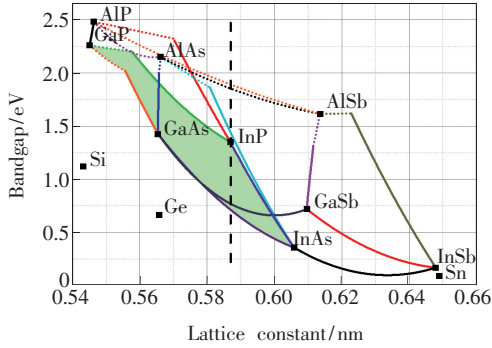


图 1 半导体能带与晶格常数关系图

Fig. 1 Relationship of bandgap and lattice constant in III-V semiconductor

采用 TRPL 设备对设计制备的双异质结结构进行发光衰减测试, 然后对获得的曲线进行拟合得到荧光寿命, 最后我们可以根据获得的荧光寿命判断基区材料生长质量和非辐射复合占比情况, 测试过程中, 激发波长为 1 050 nm。我们外延生长了具备特定厚度、特定掺杂浓度的 InP: Zn/InGaAsP: Zn/InP: Zn 双异质结样品, 其结构如图 2(a) 所示, 其中 InGaAsP 层和 InP 层的 p 型掺杂浓度分别为 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 与 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。在首

次生长的#1460 样品中, 由于生长参数的偏差, InGaAsP 材料的晶格常数偏大, XRD 测试曲线呈现负失配, 如图 2(b) 中红色曲线所示; 对应发光峰位为 1 185.4 nm, 带隙宽度为 1.046 eV, 如图 2(c) 中红色曲线所示。通过 TRPL 测试, 在 1 185.4 nm 发射波长位置的荧光发光衰减曲线如图 2(d) 中红色所示, 提取出来的荧光寿命为 62 ns。在接下来生长的#1461 样品中, 我们保持 InGaAsP 带隙宽度不变, 将晶格常数调整至与 InP 衬底匹配, 其 XRD、PL 和 TRPL 测试结果如图 2(b)、(c)、(d) 中黑色曲线所示, 提取出的荧光寿命为 33 ns, 外延生长的材料调整晶格匹配之后, 其荧光寿命反而出现了下降, 这与传统意义上晶格匹配材料质量更好的结论相违背。

为了验证该现象是偶然出现还是呈现一定规律性, 我们生长了一系列双异质结结构, 其中三层材料的掺杂类型、掺杂浓度、厚度等所有生长条件均与#1460、#1461 样品一致, 仅通过组分变化使得 InGaAsP 外延层与衬底呈现不同程度的负失配, 制备得到的样品 XRD 曲线如图 3(a) 所示。相比衬底 InP 材料 (其晶格常数为 0.586 90 nm), 样品的失配程度分别为 -60 arcs (#1460)、0 arcs (#1461)、-111 arcs (#1462)、-147 arcs (#1463)

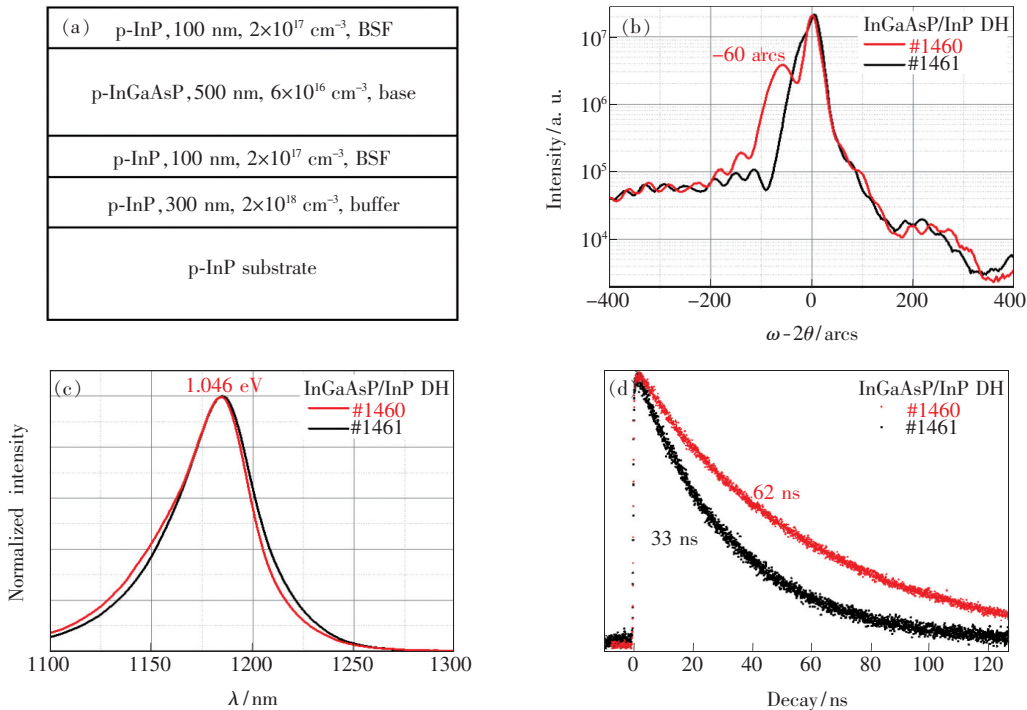


图 2 InGaAsP/InP DH 结构示意图 (a)、XRD 测试曲线 (b)、PL 发光曲线 (c) 及荧光寿命 (d)。

Fig. 2 Schematic structure of InGaAsP/InP DH (a), XRD rocking curves (b), photoluminescence curves (c) and PL decay curves (d).

和 -198 arcs (#1464)。对这些样品进行稳态 PL 测试,其结果如图 3(b)所示。考虑到稳态荧光测试时,不同样品的荧光强度不同,需要增加不同倍率的衰减片以使其稳态荧光曲线位于最佳检测范围内,无法保证所有样品均在同样光路下进行测试,因此对测量得到的稳态荧光曲线进行了归一化处理。由于 InGaAsP 具有不同程度的失配,因此其能带隙在 $1.031 \sim -1.046$ eV 之间变动。对应双异质结样品的瞬态荧光寿命测试结果如图

3(c)所示,我们发现,随着 InGaAsP 负失配程度逐渐增大,其瞬态荧光寿命呈现先增加后减少的趋势,如图 3(c)中插图所示。具体而言,晶格匹配时,荧光寿命仅有 33 ns,在外延失配达到 -147 arcs 时,其荧光寿命达到极值 97 ns,之后随着 InGaAsP 失配增加到 -198 arcs,其荧光寿命减小到 70 ns。测试结果表明,在一定程度上,InGaAsP 材料中存在的负失配对双异质结的荧光寿命提升起到了积极作用。

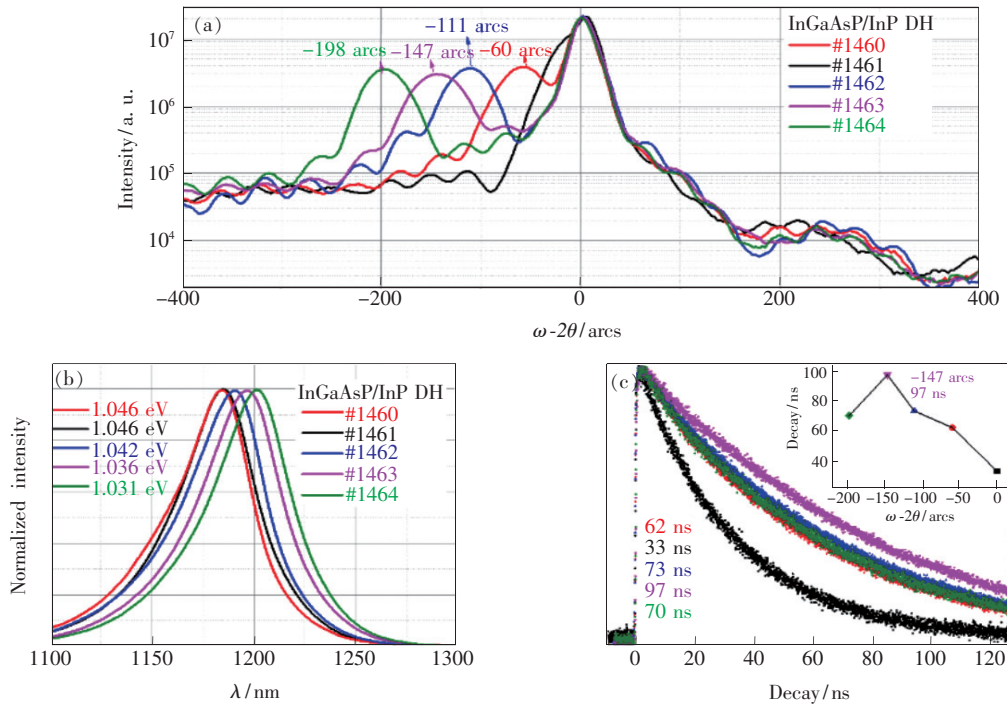


图 3 不同晶格失配下的 InGaAsP/InP DH XRD 测试曲线(a)、PL 发光曲线(b)及荧光寿命(c)。

Fig. 3 XRD rocking curves(a), PL curves(b) and fluorescence decays(c) of InGaAsP/InP DH under different lattice mismatch.

由于不同材料热膨胀系数不同,因此我们尝试从生长过程中和生长结束后晶格变化方向与程度进行分析。文献[14]报道了 InP、InGaAs 和 InGaAsP 材料热膨胀系数的实验测定结果,在 $0 \sim 400$ °C 范围内,3 种材料的热膨胀系数分别为 $(4.56 \pm 0.10) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $(5.66 \pm 0.10) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $(5.42 \pm 0.10) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。本文中的 InGaAsP 材料组分和实际生长温度与文献报道会存在一定差异,但是总体来看,InGaAsP 材料的热膨胀系数要比 InP 衬底大。因此倘若要保证在高温生长过程中外延层与衬底晶格匹配以实现高质量材料制备,生长结束后降至室温测量时,由于 InGaAsP 材料热膨胀系数更大,常温下其晶格常数将小于

InP 衬底,表现在 XRD 曲线中应该为正失配。实验结果与基于热膨胀系数得出的结论相背离,表明还有更深层次的因素在影响材料晶格质量,例如文献[15]报道了 Zn 掺杂会引起晶格畸变,在后续的工作中将继续探索该现象产生的原因。

3.2 InGaAsP 子电池制备

为进一步验证上述实验结果的有效性,我们外延生长了具有不同失配程度的 1.0 eV 的 InGaAsP 电池器件,探索晶格小失配对器件性能的影响趋势。电池结构如图 4 所示,首先在 p 型衬底上生长 InP 缓冲层,然后分别生长 InP: Zn 背场、InGaAsP: Zn 基区、InGaAsP: Si 发射区和 InP: Si 窗口层,接触层采用 InGaAs: Si。实验中我们生

长了 3 种具有不同程度晶格小失配的子电池, 失配度分别为 0 arcs (#1465)、-72 arcs (#1466) 和 -132 arcs (#1467), 3 种子电池除了基区/发射区晶格失配度不一致外, 其余参数完全一致。



图 4 InGaAsP 单结电池结构示意图

Fig. 4 Schematic structure of InGaAsP sub-cell

我们对 3 种 InGaAsP 子电池器件进行了电学性能测试, 其电池量子效率曲线和电流-电压曲线如图 5(a) 和 5(b) 所示。由于 InGaAsP 材料的失配情况不同, 其组分会有细微的差异, 反映在材料能带上会有 ± 8 meV 的区别。通过对内量子曲线带边区域进行线性拟合, 在电池失配达到 0, -72, -132 arcs 时, InGaAsP 材料的带隙分别为 1.000, 0.996, 1.008 eV。电池的电流-电压曲线测试条件为: AM0 光谱、25 $^{\circ}$ C, 测试得到 3 种子电池的开路电压分别为 633, 651, 684 mV。其短路电流密度分别为 47.65, 49.39, 48.34 mA/cm², 与相应的 QE 积分电流相一致。基于带隙上存在的细微差异, 单纯用开路电压难以准确评价电池的性能, 为了比较具有不同带隙 InGaAsP 材料的电池性能, 通常引入了带隙补偿差 W_{oc} ($W_{oc} = E_g/q - V_{oc}$)^[5], 它表征了电池开路电压偏离吸光层能带隙的程度, 其值越小, 表明材料质量越高。 W_{oc} 消除了不同材料带隙的影响, 可以用来衡量电池整体的性能。通过比较具有不同失配情况的电池能带隙和开路电压, 我们可以计算出 3 种子电池的 W_{oc} 分别为 367, 345, 324 mV。这表明在一定范围内, 随着失配程度逐渐增加, 子电池的器件性能呈

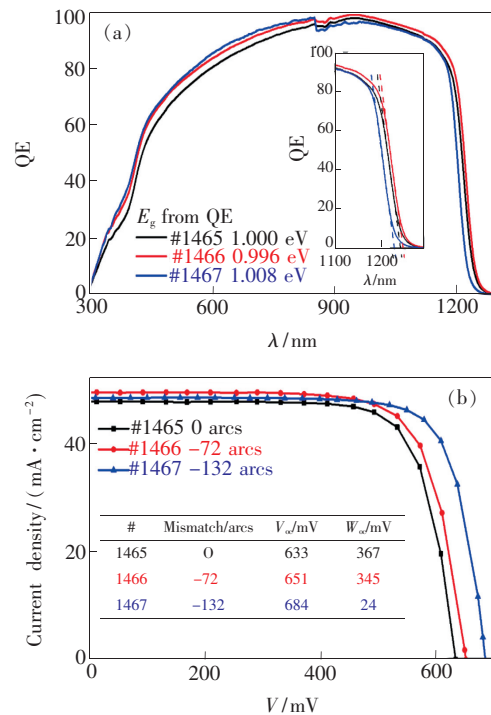


图 5 不同失配情况下 InGaAsP 单结电池的 QE(a) 和 I-V(b) 曲线

Fig. 5 QE(a) and I-V(b) curves of InGaAsP sub-cells with different lattice-mismatch

逐步提升趋势, 与材料荧光寿命变化趋势一致。

4 结 论

采用时间分辨荧光光谱对 InGaAsP 材料的荧光寿命进行测试分析, 常温下具有一定负晶格失配的 InP/InGaAsP/InP 双异质结的荧光寿命逐渐增加, 表明 InGaAsP 材料质量随负失配程度增大而逐渐提升。基于这一现象, 在后续一系列故意失配生长的 1.0 eV 带隙的 InGaAsP 子电池制备中, 失配程度从 0 arcs 逐步增加到 -132 arcs, 对应子电池的开路电压由 633 mV 提高到 684 mV, W_{oc} 由 367 mV 降低到 324 mV。对比分析可知, 一定程度的负失配显著提高了 InGaAsP 子电池的开路电压。高开路电压子电池的成功制备, 将为新型高效多结电池的研制奠定坚实的技术基础。

参 考 文 献:

[1] GREENM A, HISHIKAWA Y, DUNLOP E D, *et al.*. Solar cell efficiency tables (version 51) [J]. *Prog. Photovolt.*, 2018, 26(1): 3-12.
 [2] CORNFELD A B, AIKEN D, CHO B, *et al.*. Development of a four sub-cell inverted metamorphic multi-junction (IMM)

- highly efficient AMO solar cell [C]. *Proceedings of The 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu*, 2010: 105-109.
- [3] CHIU P T, LAW D C, WOO R L, *et al.*. 35.8% space and 38.8% terrestrial 5J direct bonded cells [C]. *Proceedings of The IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference, Denver*, 2014:11-13.
- [4] CHIU P T, LAW D C, SINGER S B, *et al.*. High performance 5J and 6J direct bonded (SBT) space solar cells [C]. *Proceedings of The 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans*, 2015:1-3.
- [5] 李再金, 芦鹏, 李特, 等. 1.06 μm InGaAs/InGaAsP 量子阱半导体激光器的温度特性 [J]. *发光学报*, 2012, 33(6): 647-650.
- LI Z J, LU P, LI T, *et al.*. Temperature characteristic of 1.06 μm InGaAs/InGaAsP quantum well laser diode [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(6):647-650. (in Chinese)
- [6] 徐华伟, 宁永强, 曾玉刚, 等. 852 nm 半导体激光器 InGaAlAs、InGaAsP、InGaAs 和 GaAs 量子阱的温度稳定性 [J]. *发光学报*, 2012, 33(6):640-646.
- XU H W, NING Y Q, ZENG Y G, *et al.*. Temperature stability of InGaAlAs, InGaAsP, InGaAs and GaAs quantum-wells for 852 nm laser diode [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(6):640-646. (in Chinese)
- [7] KING R R, BHUSARI D, BOCA A, *et al.*. Band gap-voltage offset and energy production in next-generation multijunction solar cells [J]. *Prog. Photovolt.*, 2011, 19(7):797-812.
- [8] GARCIA I, FRANCE R M, GEISZ J F, *et al.*. Thin, high quality GaInP compositionally graded buffer layers grown at high growth rates for metamorphic III-V solar cell applications [J]. *J. Cryst. Growth*, 2014, 393:64-69.
- [9] OSHIMA R, MAKITA K, TAYAGAKI T, *et al.*. Enhanced open circuit voltage in inverted thin film solar cells lattice-matched to InP [C]. *Proceedings of The 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference, Portland*, 2016:2354-2357.
- [10] JI L, TAN M, HONDA K, *et al.*. Investigation of InGaAsP solar cells grown by solid-state molecular beam epitaxy [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2015, 137:68-72.
- [11] JI L, LU S L, WU Y Y, *et al.*. Carrier recombination dynamics of MBE grown InGaAsP layers with 1 eV bandgap for quadruple-junction solar cells [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2014, 127:1-5.
- [12] SCHIMPER H J, KOLLONITSCH Z, MÖLLER K, *et al.*. Material studies regarding InP-based high-efficiency solar cells [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 287(2):642-646.
- [13] KING R R, ERMER J H, JOSLIN D E, *et al.*. Double heterostructures for characterization of bulk lifetime and interface recombination velocity in III-V multijunction solar cells [C]. *Proceedings of The 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna*, 1998:86-90.
- [14] BISARO R, MERENDA P, PEARSALL T P. The thermal-expansion parameters of some $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 34(1):100-102.
- [15] LI X Y, ZHANG J Q, ZHANG W, *et al.*. Zinc-induced lattice contraction in metalorganic vapor phase epitaxy grown Al-GaInP [J]. *Thin Solid Films*, 2015(592):24-28.



陆宏波(1988 -),男,广西河池人,硕士,高级工程师,2014 年于上海航天技术研究院获得硕士学位,主要从事 III-V 族光电材料及器件制备的研究。

E-mail: lhb2139@163.com



戴宁(1958 -),男,上海人,博士,研究员,博士研究生导师,1993 年于美国 Notre Dame 大学获得博士学位,主要从事半导体量子阱、超晶格的生长和光学性质的研究。

E-mail: ndai@mail.sitp.ac.cn



李欣益(1988 -),男,山西晋中人,博士,高级工程师,2012 年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事 III-V 族光电器件结构设计及空间应用的研究。

E-mail: lixy_sisp@163.com