

УДК 538.958

EDN: RVUKUO DOI: 10.31429/vestnik-20-4-63-70

Фотоэлектрический преобразователь солнечного излучения на основе многослойных гетероструктур AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si

Л. С. Лунин^{1,2✉}, М. Л. Лунина¹, А. С. Пащенко¹, А. В. Донская^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, пр. Чехова, д. 41, Ростов-на-Дону, 344006, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, д. 132, Новочеркасск, 346428, Россия

✉ Лунин Леонид Сергеевич; ORCID 0000-0002-5534-9694; SPIN 4735-7317; e-mail: lunin_ls@mail.ru

Аннотация. Методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) выращены многослойные структуры AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si для каскадных фотоэлектрических преобразователей, работающих в интервале длин волн 250–1800 нм. Исследованы структурные свойства нанослоев AlGaInPAs на GaAs и GaP на AlGaInPAs. Изучены спектральные характеристики фотоэлементов четырехкаскадного фотоэлектрического преобразователя (ФЭП) AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si.

Ключевые слова: твердый раствор, зонная перекристаллизация, солнечный элемент, каскад, внешний квантовый выход, спектральная характеристика.

Финансирование. Выращивание экспериментальных образцов и измерение спектральных характеристик выполнены в рамках государственных заданий ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100254-3, ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100326-7.

Цитирование: Лунин Л. С., Лунина М. Л., Пащенко А. С., Донская А. В. Фотоэлектрический преобразователь солнечного излучения на основе многослойных гетероструктур AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2023. Т. 20, № 4. С. 63–70. EDN: RVUKUO. DOI: 10.31429/vestnik-20-4-63-70

Поступила 16 октября 2023 г. После доработки 4 ноября 2023 г. Принято 17 ноября 2023 г. Публикация 31 декабря 2023 г.

Идея/концепция работы (Лунина М. Л., Лунин Л. С.), проведение экспериментов (Пащенко А. С., Лунина М. Л.), вычислений, расчетов, анализ данных (Лунин Л. С., Пащенко А. С., Донская А. В.), написание статьи (Лунин Л. С., Донская А. В.), внесение правок, утверждение окончательного варианта (Лунина М. Л., Пащенко А. С.). Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© Автор(ы), 2023. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Photoelectric Solar Radiation Converter Based on AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si Multilayer Heterostructures

L. S. Lunin^{1,2✉}, M. L. Lunina¹, A. S. Pashchenko¹, A. V. Donskaya²

¹ Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 41, Chekhov ave., Rostov-on-Don, 344006, Russia

² Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 132, Prosveshcheniya st., Novocherkassk, 346428, Russia

✉ Leonid S. Lunin; ORCID 0000-0002-5534-9694; e-mail: lunin_ls@mail.ru

Abstract. The production of economically viable and efficient gallium arsenide photovoltaic converters is possible by growing multilayer heterostructures on a silicon substrate using a SiGe buffer layer. This work describes a method for growing an AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si heterostructure. During the calculations it was found that the AlGaInPAs and GaAs layers have isoperiodic compositions. At an aluminum concentration in the solid phase of 0.1 mol.fr., the isoperiod corresponds to the direct gap structure of the AlGaInPAs solid solution. The spectral characteristics of a cascade solar cell have been studied. Thus, radiation conversion is observed at wavelengths of 250–1800 nm. The external quantum efficiency EQE of the first Ge cascade reaches 60%, and the fourth GaP cascade — 90%. The high EQE value is associated with the matching of the crystal lattice periods of the second GaAs and third AlGaInPAs

cascades. In addition, the work presents the load current-voltage characteristic. According to the data obtained, the conversion efficiency of the heterostructure is 41.3% and the current density j is 27.2 mA/cm².

Keywords: solid solution, zone recrystallization, solar cell, cascade, external quantum efficiency, spectral characteristic.

Funding. Growing experimental samples and measuring spectral characteristics were carried out within the framework of the state assignments of the Federal Research Center of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences No. 122020100254-3, Federal Research Center of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences No. 122020100326-7.

Cite as: Lunin, L. S., Lunina, M. L., Pashchenko, A. S., Donskaya, A. V., Photoelectric solar radiation converter based on AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si multilayer heterostructures. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2023, vol. 20, no. 4, pp. 63–70. DOI: 10.31429/vestnik-20-4-63-70

Received 16 October 2023. Revised 4 November 2023. Accepted 17 November 2023. Published 31 December 2023.

The idea/concept of the work (Lunina M.L., Lunin L.S.), experiments (Pashchenko A.S., Lunina M.L.), calculations, data analysis (Lunin L.S., Pashchenko A.S., Donskaya A.V.), writing the article (Lunin L.S., Donskaya A.V.), making corrections, approval of the final version (Lunina M.L., Pashchenko A.S.). The authors declare no competing interests.

© The Author(s), 2023. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

Введение

В солнечной энергетике значительную роль играют такие материалы как кремний и арсенид галлия [1, 2]. На основе кремния изготавливают плоскостные солнечные батареи большой площади [3]. В свою очередь, высокий коэффициент преобразования элементов на основе арсенида галлия позволяет достичь таких же эксплуатационных параметров на значительно меньшей площади [4, 5]. Но распространение арсенид-галлиевых солнечных батарей ограничено высокой себестоимостью их изготовления. Ее снижение возможно за счет получения активных слоев GaAs и твердых растворов соединений A³B⁵ на кремниевых подложках. Выращивание структурно-совершенных пленок полярных полупроводников A³B⁵ в частности GaAs на неполярных подложках кремния позволит решить проблему технологического совмещения оптоэлектронных приборов на основе A³B⁵ с кремниевой технологией. Возникающие при выращивании таких гетероструктур технологические трудности связаны главным образом с различием параметров решеток Si (0,357 nm) и GaAs (0,357 nm). В этом случае из-за различия постоянных решеток Si и GaAs возникает большое количество структурных несовершенств в объеме слоя, значительно снижающих эффективность приборов на их основе [6]. Однако использование буферных слоев, например, SiGe может значительно снизить дефектность гетероструктур соединений A³B⁵ на кремнии и повысить эффективность приборов на их основе [7].

Создание высокоэффективных ФЭП, состоящих из соединений A³B⁵, выращенных на дешевых кремниевых подложках, является одной из приоритетных задач развития экологически чистых источников электроэнергии [8]. Наибольшая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую достигается при использовании каскадных солнечных элементов [9].

Цель настоящей работы состоит в получении и исследовании многослойных гетероструктур AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si.

1. Теоретический анализ

Основными проблемами при получении многослойных гетероструктур соединений A³B⁵ на подложках кремния является рассогласование постоянной решетки (a) и коэффициентов термического расширения (КТР). Поэтому необходимо провести теоретический анализ зависимости a и КТР от состава эпитаксиальных слоев твердых растворов A³B⁵. Использование метода ЗПГТ [10] применительно к системе Si–Ge предполагает в начале рассмотрение фазовых равновесий в присутствии растворителя. Таким растворителем выбрано олово согласно

фазовой диаграмме Si–Ge–Sn в диапазоне температур 900–1150 К. Расчет проводился на основе модели регулярных растворов решением следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \ln X_{Si}^L = \ln X_{Si}^S + G_{Si} + \frac{\Delta H_{плSi}}{R} \left[\frac{1}{T_{плSi}} - \frac{1}{T} \right], \\ \ln X_{Ge}^L = \ln X_{Ge}^S + G_{Ge} + \frac{\Delta H_{плGe}}{R} \left[\frac{1}{T_{плGe}} - \frac{1}{T} \right], \\ X_{Sn}^L = 1 - X_{Si}^L - X_{Ge}^L. \end{cases}$$

Здесь величина G_i , характеризующая отклонение распределения i -компонента от распределения в идеальном растворе, была взята из работы [11]. Далее значения были уточнены на основе экспериментальных данных, где $G_{Si} \approx 2$, $G_{Ge} = 0$. Коэффициенты отклонения распределения компонентов G_i в общем случае являются функциями от температуры и концентраций компонентов. По составленным уравнениям с помощью ЭВМ были построены кривые зависимости коэффициентов распределения Si и Ge от температуры и концентрации, а также линии ликвидуса в системе Si–Ge–Sn. Полученные данные использовались для выбора технологических параметров при практической реализации первого каскада гетероструктуры Ge/Si_xGe_{1-x}/Si.

Основные параметры пятикомпонентного твердого раствора рассчитаны в программе [12, 13]. Значения постоянной решетки твердого раствора AlGaInPAs представлены на рис. 1а. Изменяя содержание галлия, индия, фосфора и мышьяка в твердой фазе, получаем спектр значений постоянной решетки. На рис. 1б приведены изопериодические линии твердого раствора Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z} к подложке GaAs. Следовательно, существует множество составов, при которых второй и третий каскад полностью согласуются по периоду кристаллической решетки a .

Проведя вычисления зависимости ширины запрещенной зоны E_g от состава y, z (рис. 2), пришли к выводу, что твердый раствор AlGaInPAs обладает прямыми (область 1) и непрямыми (область 2) переходами. Следует заметить, что изопериодные составы наблюдаются только для прямозонной структуры. Этот факт доказывает актуальность применения гетероструктуры AlGaInPAs/GaAs в качестве фотопреобразователей.

На основании полученных зависимостей E_g от состава с помощью программы AFORS-НЕТ было проведено моделирование каскадных солнечных элементов (рис. 3), энергетическая диаграмма которых представлена на рис. 4.

2. Экспериментальная часть

Многослойные гетероструктуры были выращены на подложках p -Si (100) методом зонной перекристаллизации градиентом температуры. Процесс ЗПГТ проводили на базе промышленной установки «Радуга» с помещенной в рабочую зону графитовой кассетой для двенадцати образцов. На данной аппаратуре имеются механизмы, которые обеспечивают возможность механического перемещения и вращения различных приспособлений внутри рабочей камеры. Это связано с необходимостью использования жидких зон всевозможной конфигурации и получения многослойных гетероструктур. Для первого каскада использовали расплав олова, для второго – расплав (Ga + As), третьего – раствор-расплав (Al + Ga + In + P + As), четвертого – расплав (Ga + P) и широкозонного окна (In + Al + P). Кроме того, для получения n -типа слоев применяли легирующую примесь Te, для p -типа – Zn.

Технологическая кассета, где происходит выращивание эпитаксиальных слоев, расположена на одинаковом расстоянии между верхним и нижним нагревательными элементами. Кассета устанавливается на опорные кольца, которые обеспечивают ее фиксацию в строго горизонтальном положении во избежание неравномерной заливки подложек расплавом. В этих кольцах имеются отверстия для термопар, которые расположены одно над другим в трех различных кольцах. Такое расположение термопар объясняется тем, что верхняя часть кассеты вращается относительно центральной оси, и замер температуры в ней с помощью термопары затруднен. Поэтому термопары поместили практически в те же температурные условия, что и подложки

с источником в кассете. С целью предотвращения окисления и разложения пластин соединений A^3B^5 рабочую камеру предварительно откачивали до 10^{-3} Па, заполняли водородом под давлением $\sim 0,5$ Па. Выращивание гетероструктур проводилось при интервале температур 723–1150 К в зависимости от каскада гетероструктуры и градиента температур 20 К/см.

3. Результаты и их обсуждение

На основе многослойной гетероструктуры AlInP/GaP/AlGaInPAs/ GaAs/Ge/SiGe/Si был создан четырехкаскадный солнечный элемент (рис. 3), спектральная характеристика которого представлена на рис. 5.

Использование широкозонного фосфида галлия и узкозонного германия позволило расширить диапазон от 250 до 1800 нм. При этом внешний квантовый выход фотоответа (EQE) первого каскада составлял 60 %, четвертого — 90 %. Высокое значение величины внешнего квантового выхода 3-го и 4-го каскада говорит о низкой плотности рекомбинационных центров на гетерограницах p -GaP/ n -AlGaInPAs и p -AlGaInPAs/ n -GaAs за счет согласованности периодов решеток указанных материалов (рис. 1). В дополнение широкозонное окно AlInP позволяет повысить EQE благодаря пропусканию излучения широкого спектрального диапазона в активной области [14].

В тоже время низкие значения внешнего квантового выхода в первом и втором каскадах обусловлены высокой разностью в постоянных решетках Ge и GaAs, которая достигает ~ 4 %. На границах образуются дефекты несоответствия, которые в дальнейшем выполняют роль рекомбинационных центров.

На рис. 6 представлена вольтамперная характеристика фотопреобразователя n -AlInP / n - p -GaP / n - p -AlGaInPAs / n - p -GaAs / n - p -Ge / SiGe / p -Si.

Важным параметром, определяющим качество нагрузочной вольтамперной характеристики, является фактор заполнения ВАХ (FF), а основной характеристикой солнечного элемента — коэффициент полезного действия η , значения которого приведены в табл. 1.

Высокие значения характеристик солнечных элементов каскадного фотопреобразователя, как и внешний квантовый выход обусловлены снижением скорости поверхностной рекомбинации за счет согласования эпитаксиальных слоев твердых растворов с подложкой.

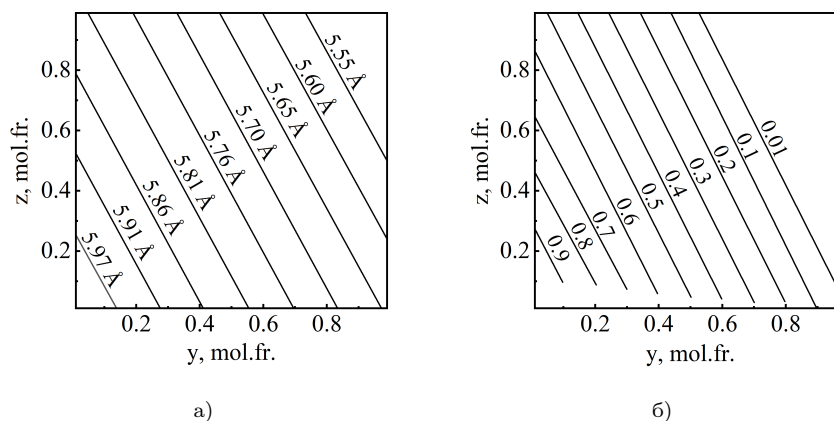


Рис. 1. а) Концентрационная зависимость периода кристаллической решетки твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ при $x = 0,1$ мол. долей; б) Зависимость изолиний твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ к подложке GaAs от состава (значения x указаны рядом с прямыми)

Fig. 1. a) Concentration dependence of the crystal lattice parameter of the $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ solid solution at $x = 0.1$ mol. fr.; б) Dependence of isolines of the $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ solid solution to the GaAs substrate on composition (x values are indicated next to the lines)

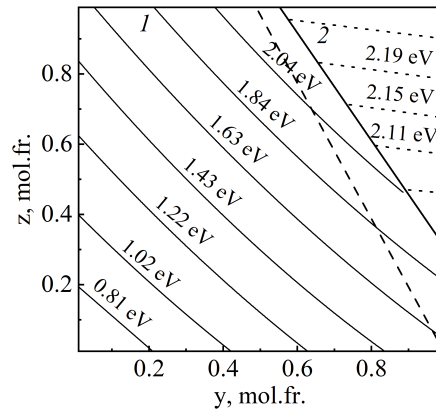


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ при $x = 0,1$ мол. долей от состава: 1 – Γ -перехода; 2 – X-перехода (значения E_g указаны над кривыми).
Пунктирной прямой отмечены изопериодные составы

Fig. 2. Dependence of the band gap of the $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$ solid solution at $x = 0.1$ mol. fr. of the composition: 1 – Γ -transition; 2 – X-transitions (E_g values are indicated above the curves).
The dotted line indicates isoperiodic compositions

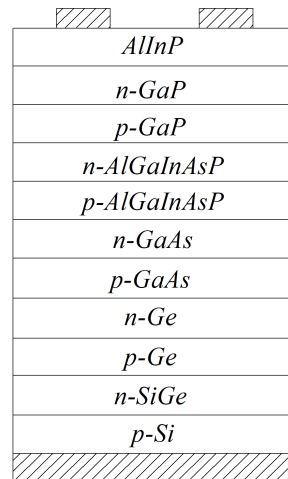


Рис. 3. Схема конструкции разрабатываемого солнечного элемента

Fig. 3. Design diagram of the solar cell being developed

Таблица 1. Параметры солнечных элементов (СЭ) ФЭП

Table 1. Parameters of solar cells

Параметры СЭ	Элементы ФЭП			
	Ge	GaAs	AlGaInPAs	GaP
$FF, \%$	72,0	75,1	79,3	85,2
$\eta, \%$	14,6	27,4	34,1	41,3
U_{xx}, B	0,80	0,92	1,00	1,20
$j, mA/cm^2$	19,6	23,5	25,0	27,2

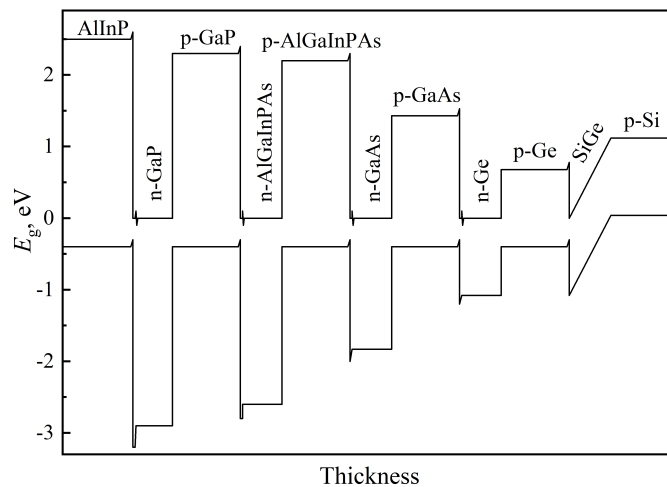


Рис. 4. Энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si

Fig. 4. Energy band diagram of the AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si heterostructure

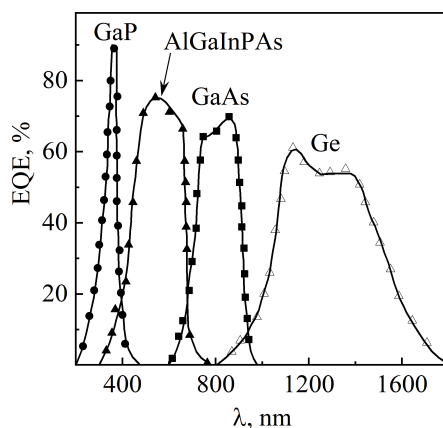


Рис. 5. Спектральная характеристика гетероструктуры AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si

Fig. 5. Spectral characteristics of the AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si heterostructure

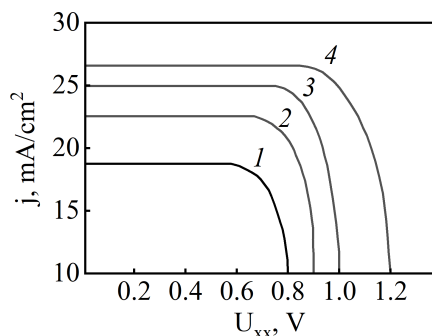


Рис. 6. Зависимость плотности потока от напряжения холостого хода для каскадов (условия освещения AM0, 1367 Вт/м²): 1 — Ge; 2 — GaAs; 3 — AlGaInPAs; 4 — GaP

Fig. 6. Dependence of flux density on closed-circuit voltage for cascades (lighting conditions AM0, 1367 W/m²): 1 - Ge; 2 - GaAs; 3 - AlGaInPAs; 4 - GaP

Заклучение

Проведено моделирование структуры четырехкаскадного элемента на основе многослойной гетероструктуры AlInP/GaP/AlGaInPAs/GaAs/Ge/SiGe/Si. Исследованы зависимости параметров твердых растворов AlGaInPAs от концентрации компонентов в твердой фазе, а также рассчитаны изопериодные линии относительно GaAs. Методом зонной перекристаллизации градиентом температуры получены образцы многослойных эпитаксиальных структур, из которых изготовлены солнечные элементы $20,4 \text{ см}^2$ с максимальным значением КПД более 40 % при AM0 1367 Вт/м², 26°.

Благодарности

Теоретический анализ выполнен в рамках инициативной НИР ЮРГПУ (НПИ) ПЗ-932.

Литература [References]

1. Aberle, A.G., Fabrication and characterization of crystalline silicon thin-film materials for solar cells. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 511–512, pp. 26–34. DOI: [10.1016/j.tsf.2005.12.070](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.070)
2. Green, M.A., Polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cell. *Applied Physics A*, 2009, vol. 96, no. 1, pp. 153–159. DOI: [10.1007/s00339-009-5090-9](https://doi.org/10.1007/s00339-009-5090-9)
3. Косяченко, Л.А., Грушко, Е.В., Микитюк, Т.И., Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей. *Физика и техника полупроводников*, 2012, т. 46, вып. 4, с. 482–486. [Kosyachenko L.A., Grushko E.V., Mikityuk T.I. Absorptivity of semiconductors used in the production of solar cell panels. *Semiconductors*, 2012, vol. 46, iss. 4, pp. 482–486. (in Russian)] DOI: [10.1134/S1063782612040124](https://doi.org/10.1134/S1063782612040124)
4. Колтун, М.М., *Солнечные элементы*. Москва, Наука, 1987. [Koltun M.M. *Solnechnye elementy = Solar cells*. Moscow, Nauka, 1987. (in Russian)]
5. Андреев, В.М., Евстропов, В.В., Калиновский, В.С., Лантратов, В.М., Хвостиков, В.П., Токопхождение и потенциальная эффективность (КПД) солнечных элементов на основе p-n-переходов из GaAs и GaSb. *Физика и техника полупроводников*, 2009, т. 43, № 5, с. 671–678. [Andreev V.M., Evstropov V.V., Kalinovsky V.S., Lantratov V.M., Khvostikov V.P. Current flow and potential efficiency of solar cells based on GaAs and GaSb p-n junctions. *Semiconductors*, 2009, vol. 43, no. 5, pp. 671–678. (in Russian)] DOI: [10.1134/S1063782609050200](https://doi.org/10.1134/S1063782609050200)
6. Seredin, P.V., Goloshchapov, D.L., Arsentyev, I.N., Nikolayev, D.N., Pikhtin, N.A., Slipchenko, S.O., Leiste, H., Prutskij, T. Structural-spectroscopic study of epitaxial GaAs layers grown on compliant substrates based on a superstructural layer and protoporous silicon. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 537, pp. 147985. DOI: [10.1016/j.apsusc.2020.147985](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147985)
7. Nikhil, J., Mantu, K.H., III-V multijunction solar cell integration with silicon: Present status, challenges and future outlook. *Energy Harvesting and Systems*, 2014, vol. 1, iss. 3–4, pp. 121–145. DOI: [10.1515/ehs-2014-0012](https://doi.org/10.1515/ehs-2014-0012)
8. Alferov, Zh.I., Andreev, V.M., Rumyantsev, V.D., Solar photovoltaics: trends and prospects. *Semiconductors*, 2004, vol. 38, no. 8, pp. 899–908. DOI: [10.1134/1.1787110](https://doi.org/10.1134/1.1787110)
9. Скачков, А.Ф., Оптимизация структуры трёхпереходного солнечного элемента GaInP/GaAs/Ge со встроенным брэгговским отражателем Al_{0,1}Ga_{0,9}As/Al_{0,8}Ga_{0,2}As. *Автометрия*, 2014, т. 50, № 4, с. 122–126. [Skachkov A.F. Optimization of the structure of a GaInP/GaAs/Ge triple-junction solar cell with an Al_{0,1}Ga_{0,9}As/Al_{0,8}Ga_{0,2}As integrated bragg reflector. *Autometriya = Autometry*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 122–126. (in Russian)] DOI: [10.3103/S8756699014040165](https://doi.org/10.3103/S8756699014040165)
10. Лозовский, В.Н. Лунин, Л.С. Попов, В.П., *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*. Москва, Металлургия, 1987. [Lozovsky, V.N. Lunin, L.S. Popov, V.P., *Zonnaya perekristallizaciya gradientom temperatury poluprovodnikovyh materialov = Zone recrystallization by temperature gradient of semiconductor materials*. Moscow, Metallurgy, 1987. (in Russian)]
11. Губенко, А.Я., *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, 1990, т. 26, № 2, с. 413–417. [Gubenko, A.Ya., *News of the AS USSR. Inorganic materials*, 1990, vol. 26, no. 2, pp. 413–417. (in Russian)]
12. Донская А.В., *Расчёт периода кристаллической решётки полупроводниковых твёрдых растворов АЗВ5*. Пат. 2022614299 Российская Федерация. 2022. [Donskaya, A.V., *Raschyot perioda kristallicheskoj*

- reshyotki poluprovodnikovyh tvyordyh rastvorov A3B5 = Calculation of the crystal lattice period of semiconductor solid solutions A3B5. Pat. 2022614299 Russian Federation, 2022. (in Russian)]*
13. Донская, А.В., *Расчёт ширины запрещённой зоны полупроводниковых твёрдых растворов A3B5. Пат. 2022613673 Российская Федерация. 2022.* [Donskaya, A.V., *Raschyot shiriny zapreshchyonnoj zony poluprovodnikovyh tvyordyh rastvorov A3B5 = Calculation of the band gap of semiconductor solid solutions A3B5. Pat. 2022613673 Russian Federation, 2022. (in Russian)]*
 14. Lu, X., Hao, R., Diaz, M., Opila, R.L., Barnett, A., Improving GaP solar cell performance by passivating the surface using Al_xGa_{1-x}P epi-layer. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2013, vol. 1, no. 5, pp. 111–116. DOI: [10.1109/JEDS.2013.2266410](https://doi.org/10.1109/JEDS.2013.2266410)