

InGaAsP 快速外延生长及其在太阳电池中的应用

李 戈, 陆宏波, 李欣益, 张 玮

(上海空间电源研究所, 上海 200245)

摘 要: 四元 InGaAsP 混晶是一种理想的可用于窄禁带太阳电池制备的半导体材料。本文研究了 InP 衬底上 InGaAsP 材料在不同外延生长速度下的掺杂特性和晶体质量。通过电化学电容-电压测试法, 实验发现高生长速率下 InGaAsP 材料的 Zn 掺杂的掺杂浓度与 III 族源流量无关, 而 Si 掺杂的掺杂浓度随 III 族源流量增加而减少。通过瞬态荧光光谱测试方法, 实验发现高生长速率下 InGaAsP 材料非辐射复合和界面复合占比减少, 载流子输运效率得到了提升。最后, 带隙组合为 1.16 eV/0.88 eV 的高生长速率 InP 基双结电池完成器件工艺后进行测试, 其在 AM0 光照条件下开路电压为 1 287 mV, 平均电压损失为 340 mV。

关键词: 太阳电池; InGaAsP; 窄带隙; 高生长速率; 辐射复合

中图分类号: TN 911.73; TP 391.9

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.1006-1630.2021.01.017

Rapid Growth of InGaAsP and Its Application in Solar Cells

LI Ge, LU Hongbo, LI Xinyi, ZHANG Wei

(Shanghai Institute of Space-Power Sources, Shanghai 200245, China)

Abstract: Quaternary InGaAsP crystal is an ideal material for narrow bandgap solar cells. The doping properties and crystal quality of InP based InGaAsP material grown at different growth rates are studied in this paper. The experiment based on the electrochemical capacitance-voltage (ECV) method shows that Zn doping concentration at high growth rate is constant when Group III source flow changes, and Si doping concentration in high growth rate decreases when Group III source flow increases. Furthermore, the experiment based on the time-resolved photoluminescence (TRPL) method shows that nonradiative recombination and interface recombination of InGaAsP decreases at high growth rate, and the carrier transport efficiency is enhanced. Finally, a high growth rate InP dual-junction solar cell with a band gap combination of 1.16 eV/0.88 eV is tested after the device process is completed. Its open voltage is 1 287 mV under AM0 light condition. The average voltage loss is 340 mV.

Key words: solar cell; InGaAsP; narrow bandgap; high growth rate; radiative recombination

0 引言

III-V 族化合物多结太阳电池是目前光电转化效率最高的太阳电池, 广泛应用于空间和地面光伏^[1-7]。目前, 具有 30% 效率的 Ge 基三结电池已经成为卫星上的主要物理电源^[8]。然而 Ge 基三结电池的能带隙组合无法充分利用长波太阳光谱, 造成了部分性能的损失^[9]。近年来, 大失配外延生长技

术^[10]和半导体直接键合技术^[4,6,11-12]的发展使得太阳电池的子电池组合逐渐接近理想带隙组合。而其中用于窄带隙电池的半导体材料的晶体质量越来越受到人们的关注^[13]。与 InP 晶格匹配的 InGaAsP 是四元混晶材料, 材料带隙覆盖 0.75~1.35 eV, 可以作为窄带隙子电池满足四结、五结和六结太阳电池的需求。受 InGaAsP 源流量调节限制和金属有机物气相外延(MOCVD)机台限制, 目前 InGaAsP

收稿日期: 2020-03-04; 修回日期: 2020-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(61474076, 61704106)

通信作者: 李 戈(1993—), 男, 工程师, 主要研究方向为 III-V 族高效多结太阳电池。

外生长速率在 $1.0 \mu\text{m/h}$ 左右。对于满足吸光条件的单结和双结 InGaAsP 太阳能电池而言,其基区厚度普遍大于 $3 \mu\text{m}$,考虑到太阳能电池的其他外延结构,单结和双结电池的外延生长时间分别为 5 h 和 10 h。长时间处于高温环境会使得外延层中的 Zn 原子发生扩散并使得异质结界面不清晰^[14],不利于高质量材料的生长。本文以带隙为 0.88 eV 和 1.16 eV 的 InGaAsP 材料为例,分析了提高外生长速率的 InGaAsP 掺杂特性和 InGaAsP/InP 双异质结的复合特性,成功制备了与 InP 晶格匹配的 1.16 eV/0.88 eV 双结电池,开路电压得到了 170 mV 的提升。该电池将为高效多结电池的制备和低成本外生长的实现奠定基础。

1 实验方法

外延实验片使用卧式 AIX-2600 G3 MOCVD 设备进行生长与优化,衬底选用了具有 0° 斜切角的 n 型或 p 型 InP 衬底,外生长过程所需的 III 族源包括三甲基镓(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)则分别作为 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 100 hPa。太阳能电池的制备采用标准工艺流程,并覆盖双层减反射膜以增加入射^[13]。

高分辨 X 射线衍射分析仪(QC3, Jordan Valley)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)被用来测量外延层的稳态荧光(PL)并分析其能带隙。时间分辨瞬态荧光光谱仪(TRPL, LifeSpec-Red, Edinburgh)被用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。电池器件的具体参数使用 IV 测试仪进行测量,并在 AM0 光谱下得到光电转化效率(Spectrolab, X-25),电池器件的量子效率在 25°C 室温下测量得到(EnLi Tech, QE-R)。

2 结果与讨论

在 InP 衬底上可以外生长晶格匹配的 InGaAsP 半导体材料,其材料带隙与晶格常数关系图如图 1 蓝色区域所示,四元混晶 InGaAsP 带隙覆

盖了 0.36~2.26 eV 区间,可以广泛应用于半导体器件中。 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 的晶格常数和带隙与组分的关系可以通过如下公式表示^[15]:

$$a(x, y) = 5.8696 + 0.1894y - 0.4184x + 0.0130xy \quad (1)$$

$$E_g(x, y) = 1.35 + 0.688x - 1.17y + 0.758x^2 + 0.18y^2 - 0.069xy - 0.322x^2y + 0.03xy^2 \quad (2)$$

式中: $a(x, y)$ 为半导体材料的晶格常数,单位为 0.1 nm; $E_g(x, y)$ 为半导体材料的能带隙,单位为 eV。

通过该方程,可以求得 InGaAsP 材料的组分,并据此调控 InGaAsP 带隙和晶格常数。

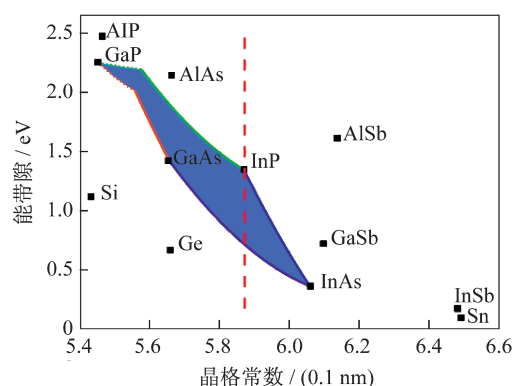


图 1 半导体带隙与晶格常数关系图

Fig.1 Relationship diagram between bandgap and lattice constant of semiconductor

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 对源流量十分敏感,调整源流量可以外生长出材料带隙位于 0.85~1.16 eV 之间的外延样品,如图 2 所示。

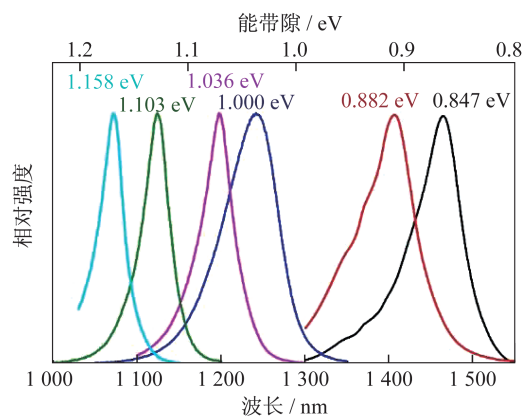


图 2 优化制备得到的带隙连续可调的 InGaAsP 外延样品
Fig.2 InGaAsP epitaxial samples with continuously tunable bandgap obtained by optimizing fabrication

图 2 中 0.847 eV、1.000 eV 和 1.158 eV 的材料组分分别为 $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{As}_{0.76}\text{P}_{0.24}$ 、 $\text{Ga}_{0.23}\text{In}_{0.77}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 和 $\text{Ga}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{As}_{0.26}\text{P}_{0.74}$ 。从中可以看出,不仅 As/P 比出现了大幅变动, Ga/In 比也从 0.538 减小到 0.136。外延生长过程中三甲基钢(TMIn)是固态源,流量难以迅速变化且很容易产生流量漂移,因此,通常采用固定 TMIn 流量的方法,改变三甲基镓(TM-Ga)的流量达到所需要的 Ga/In 比,这也就导致随着 InGaAsP 材料带隙的提高,外延生长时通入反应室的 III 族源流量持续降低。对于 650 °C 生长的 InGaAsP 材料而言,其处于质量控制区。在此温度下,III 族源在外延表面完全分解,其外延生长速率仅取决于 III 族源的摩尔流量,较低的 III 族源流量将会导致外延生长速率随之降低。具体而言,对于外延生长 0.847 eV 的 InGaAsP 材料,其生长速率约为 1.2 $\mu\text{m}/\text{h}$, 而外延生长 1.158 eV 的 InGaAsP 材料,其生长速率只有 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。对于厚度为 3 μm 的太阳电池基区而言,需要大约 3~4 h 的生长时间。长时间处于高温下,外延材料本身的元素会发生迁移扩散,导致出现相分离引起材料质量变差。其中, Zn 原子尤其容易扩散,对于 p 型衬底上生长的电池而言,在长时间高温环境下, Zn 原子可以从隧穿结的 p^{++} 层扩散到背场区最后再扩散到电池基区,这样就会导致电池吸光层 p~n 结被破坏,载流子无法完成有效输运。另外,低生长速率导致的外

延时间过长同样会增加外延成本和不稳定因素。

为了抑制长时间高温生长引起的 Zn 元素扩散和主族元素互混情况,需要提高 InGaAsP 外延生长速度以缩短总生长时间。InGaAsP 生长速度受多方面因素影响,对于处于质量控制区的外延生长过程,增加 III 族源的流量是一种较常用的调控方式。通过对设备进行优化可以提高 III 族源的流量,并保持其材料带隙与晶格匹配情况不发生变化。其外延片原位反射率监控曲线如图 3 所示,使用 880 nm 激光垂直照射,并记录生长过程中的反射率数值变化情况。

如图 3 所示,振荡曲线随外延层生长厚度的增加呈现周期性的变化,这是由于不同外延界面之间产生了 Fabry-Perot 干涉现象。对于特定材料而言,一个振荡周期对应的厚度是一个定值,随着生长速率加快,其振荡曲线频率增加。对振荡曲线进行拟合后可以计算得出外延生长速率,优化后的外延生长速率大约为 2 $\mu\text{m}/\text{h}$, 可以将电池生长时间缩短一半。与此同时,将提高生长速度的外延样品进行椭圆偏测试,通过模型拟合后可以得出提高生长速度后的外延样品厚度,再根据生长时间进行计算就可以得出 InGaAsP 外延样品的生长速率。经过计算,其生长速率与设定值相同。通过工艺优化手段,成功实现了窄禁带材料高生长速率外延技术。

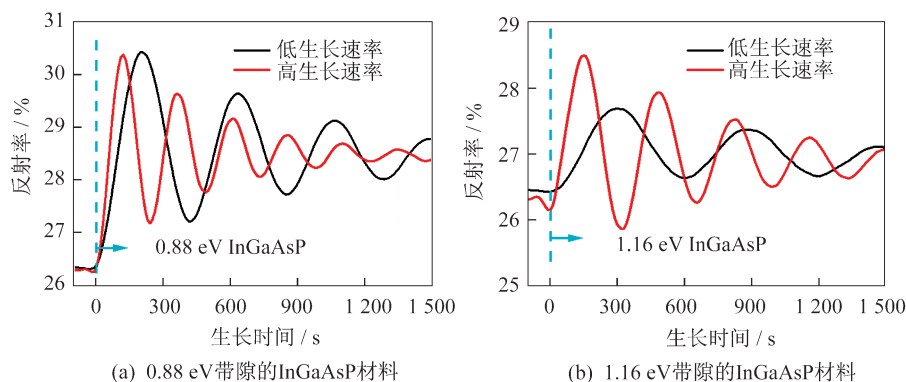


图 3 InGaAsP 材料在不同生长速率下的外延反射率原位监控曲线

Fig.3 In-situ monitoring curve of epilayer reflection rates of InGaAsP material at different growth rates

为了观察高生长速率对 InGaAsP 材料掺杂特性的影响,制备了一系列结构相同、生长条件相同但硅烷流量不同的样品,并分别对其进行电化学电容-电压法测试其电子或空穴浓度,结果如图 4 所示。这些样品分别采用二甲基锌(DEZn)和硅

烷(SiH_4)作为 InGaAsP 的 p 型和 n 型掺杂剂,在低生长速率下, InGaAsP 的掺杂浓度与 DEZn 或 SiH_4 的流量成正比,这方便对太阳能电池进行结构设计,通过调节流量来获得不同的载流子浓度。在高生长速率下, n 型 InGaAsP 的掺杂浓度也与 SiH_4 的

流量成正比,但是要达到同样的掺杂浓度, SiH_4 的流量需要比低生长速率时翻倍。如图 4(b)所示,掺杂浓度为 $7.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, SiH_4 的流量需要分别从 0.05 sccm、0.6 sccm 和 15 sccm 增加为 0.1 sccm、1.2 sccm 和 30 sccm。这是由于 SiH_4 是非挥发性掺杂剂,其掺杂效率取决于高温下裂解的 SiH_4 量,当温度保持不变时, SiH_4 的并入效率也不变。因此,当 III 族源流量翻倍时,为了维持相同的掺杂浓度,需要将 SiH_4 的分压也翻倍,这样可以保证单位时间有同样的 Si 原子并入晶格。然而对于 p 型 InGaAsP,

高生长速率下同样的 DEZn 流量基本上可以达到与低生长速率时相同的掺杂浓度。如图 4(a)所示,当 DEZn 流量为 1.65 sccm 和 40 sccm 时,不同生长速率下的空穴掺杂浓度分别由 $6.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $0.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 变为 $7.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,在考虑测试误差的情况下基本上不发生变化。这是由于 Zn 原子是挥发性掺杂剂,其掺杂效率由吸附-脱附平衡的热力学控制^[16],当外延生长表面 Zn 分压不变时,其内部的 Zn 组分也基本不变,这就导致了 Zn 原子的掺杂浓度不受材料外延生长速度的制约。

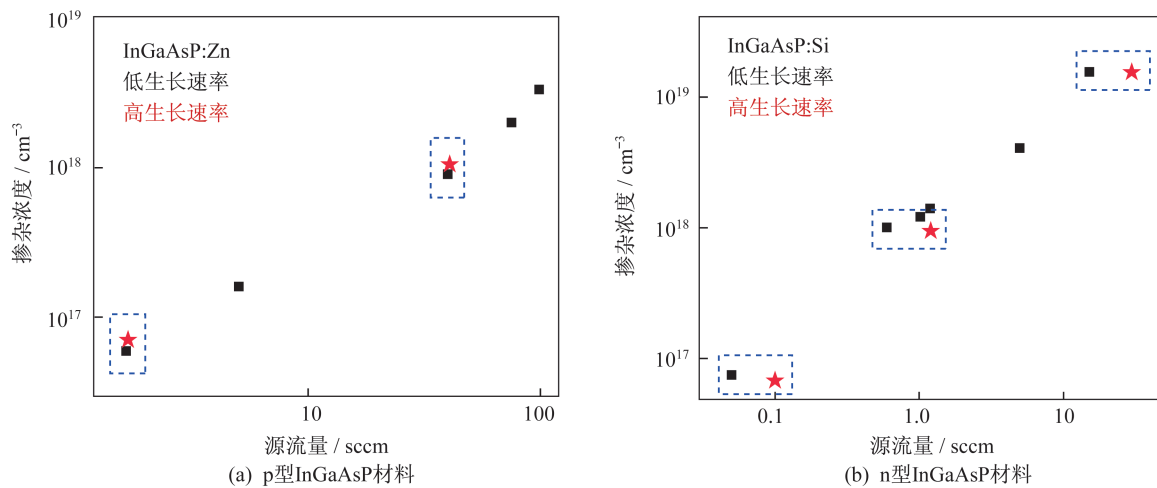


图 4 InGaAsP 材料不同生长速度下的掺杂特性曲线

Fig.4 Doping characteristic curve of InGaAsP material at different growth rate

为了评判高生长速率对外延质量是否有提升效果,我们制备了 p-InP/p-InGaAsP/p-InP 结构的双异质结样品并测试其瞬态荧光寿命。其中,p-InGaAsP/p-InP 模拟了太阳能电池中基区/背场界面,各层的外延生长参数与电池相一致,通过对该双异质结样品进行荧光测试,可以获知太阳能电池基区/背场的界面载流子输运情况。InP 基双结电池采用了带隙分别为 0.88 eV 和 1.16 eV 的 InGaAsP 材料作为子电池,因此,实验采用不同生长速率外延生长了 0.88 eV 和 1.16 eV 的双异质结样品,其中,InGaAsP 外延层的厚度保持为 500 nm 不变。如图 5 所示,将生长速率提高后,0.88 eV 和 1.16 eV 的 InGaAsP 材料荧光寿命分别从 61 ns 和 4 ns 提高到 131 ns 和 91 ns,对于辐射复合过程而言,其辐射复合寿命与空穴浓度成反比,当空穴浓度维持不变时,辐射复合寿命在理论上是一个定值,此时荧光

寿命反映了肖克莱-里德-霍尔复合和界面复合的整体作用。荧光寿命越长,非辐射复合占比越低,载流子输运效率更高,对于太阳能电池而言,更高的载流子输运效率可以提高电池的开路电压,降低电压损失。荧光寿命的提高这证明了生长速率提高有助于抑制元素扩散,提高材料质量。随着 InGaAsP 能带隙增加,材料 Ga 含量减少,P 含量增加,材料生长速率逐渐降低。因此,同样厚度的 InGaAsP 材料,带隙越窄,其外延层质量越高,这也与图 5 所示结果相吻合。

为了验证高生长速率对于太阳能电池提升效果,我们将带隙为 0.88 eV 和 1.16 eV 的单结 InGaAsP 电池通过隧穿结串联为双结电池,其电池结构如图 6(a)所示。与单结电池相同,双结电池也采用 InP 作为每一结电池的背场和窗口层材料,并选用合适的掺杂以使电池结构得到最佳优化。不同生

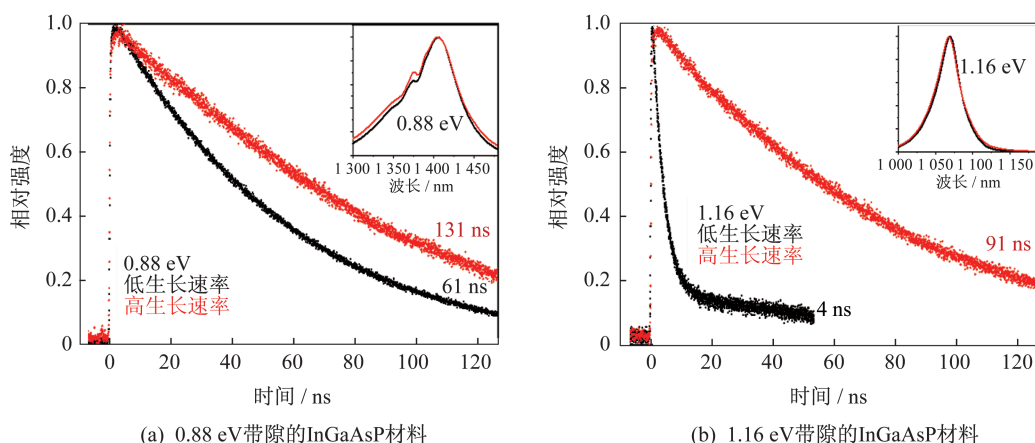


图 5 InGaAsP 材料在不同生长速率下的瞬态荧光光谱对比

Fig.5 Transient fluorescence spectra comparison on InGaAsP material at different growth rates

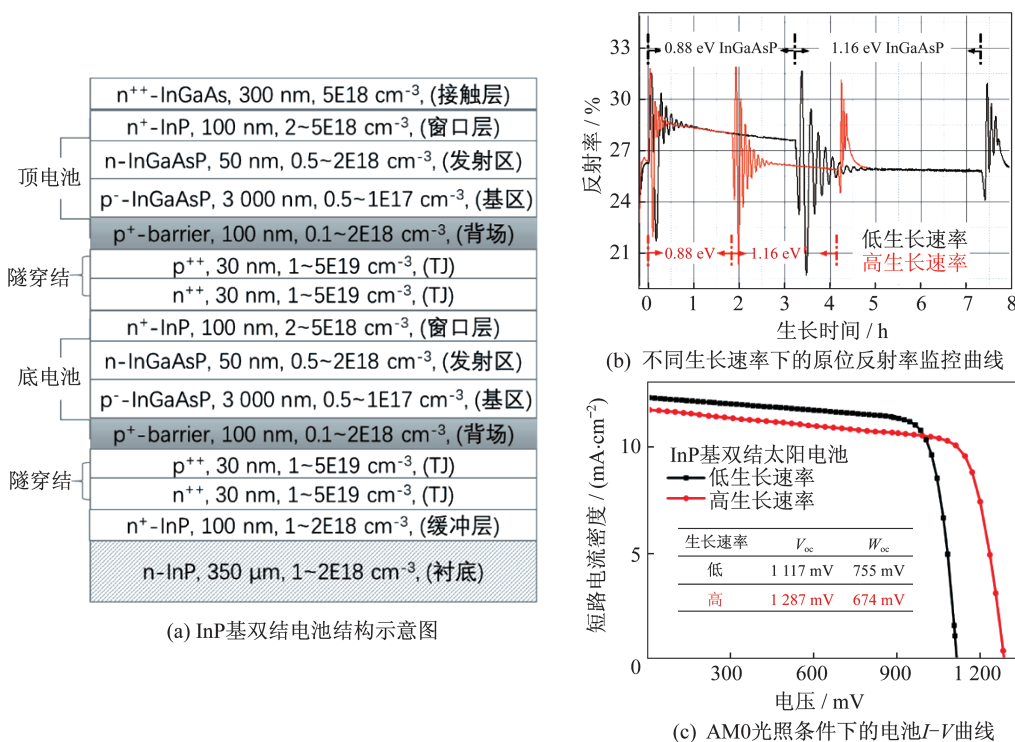


图 6 不同生长速率的 InP 基双结电池结构示意图及电学性能测试结果

Fig.6 Schematic and I - V performance of InP based dual-junction solar cells grown at different growth rate

长速率的外延生长原位反射率监控曲线如图 6(b) 所示,低生长速率下完成双结电池的外延生长总共需要 8 h 以上,若将其生长速率增加,总耗时将小于 5 h。图中,1.16 eV 电池生长速率较 0.88 eV 电池生长速率缓慢,这是由于其较高的带隙导致 Ga/In 比降低。在外延生长过程中,高生长速率的外延反射率变化趋势与低生长速率的外延片相一致,只是频率加快,这表明提高生长速率并未对电池整体结构

产生影响。将外延生长的电池完成工艺后测试其电池电学性能,测试结果如图 6(c) 所示。在 AM0 光谱下,提高生长速率前后电池开路电压由 1 117 mV 增加到 1 287 mV,考虑到外延层 InGaAsP 细微的流量漂移导致材料带隙不一致,经过计算可以证明提高生长速率前后电池 W_{oc} 值从 755 mV 降低到了 674 mV。电池开路电压的提高来源于基区材料互混的减少和 Zn 原子扩散的抑制,这证明了高生长速

率下InGaAsP电池材料性能得到了提升。然而,双结电池仍然需要继续优化隧穿结和背场阻挡层,这可以从*I-V*曲线较大的串联电阻和较差的填充因子看出。

3 结束语

本文研究了与InP衬底晶格匹配的InGaAsP材料的外延生长特性。研究发现,提高InGaAsP材料的外延生长速率可以大幅缩短外延生长时间,抑制Zn原子扩散和主族元素互混,最终增加p-InGaAsP/p-InP基区/背场界面的载流子输运能力,提高太阳电池开路电压。通过提高外延生长速率,带隙组合为1.16 eV/0.88 eV的InP基双结太阳电池在AM0光谱下开路电压由1 117 mV提高到1 287 mV,平均每一结子电池的电压损失减小为340 mV。该研究将为多结太阳电池的高效低成本外延生长奠定基础。

参考文献

- [1] GREEN M A, DUNLOP E D, HOHLEBINGER J, et al. Solar cell efficiency tables (version 55)[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2020, 28(1):3.
- [2] CORNFELD A B, AIKEN D, CHO B, et al. Development of a four sub-cell inverted metamorphic multi-junction (IMM) highly efficient AM0 solar cell[C]// *Photovoltaic Specialists Conference*. Washington D. C., USA: IEEE Press, 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]// *Photovoltaic Specialist Conference*. Washington D. C., USA: IEEE Press, 2014:11-13.
- [4] DIMROTH F, GRAVE M, BEUTEL P, et al. Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014, 22(3):277-282.
- [5] DIMROTH F, TIBBITS T N, NIEMEYER M, et al. Four-junction wafer-bonded concentrator solar cells [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2016, 6 (1) : 343-349.
- [6] CHIU P T, LAW D C, SINGER S B, et al. High performance 5J and 6J direct bonded (SBT) space solar cells [C]// *Photovoltaic Specialist Conference*. Washington D. C., USA: IEEE Press, 2015:1-3.
- [7] CHIU P T, LAW D C, WOO R L, et al. Direct semiconductor bonded 5J cell for space and terrestrial applications[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014, 4(1): 493-497.
- [8] LU H, LI X, ZHANG W, et al. A 2.05 eV AlGaInP sub-cell used in next generation solar cells[J]. *Journal of Semiconductors*, 2014, 35(9):094010.
- [9] KING R R, LAW D C, EDMONDSON K M, et al. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multi-junction solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18):183516.
- [10] KING R R, BOCA A, HONG W, et al. Band-gap-engineered architectures for high-efficiency multijunction concentrator solar cells[C]// *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. Hamburg, Germany: IEEE, 2009:55.
- [11] HÖHN O, NIEMEYER M, WEISS C, et al. Development of germanium-based wafer-bonded four-junction solar cells[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2019, 9 (6):1625-1630.
- [12] 彭红玲, 张玮, 孙利杰, 等. 直接键合的三结太阳能电池研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(17):178801.
- [13] LU H, LI X, ZHANG W, et al. MOVPE grown 1.0 eV InGaAsP solar cells with bandgap-voltage offset near to ideal radiative recombination limit[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 19(6):65-69.
- [14] TAKAMOTO T, YUMAGUCHI M, IKEDA E, et al. Mechanism of Zn and Si diffusion from a highly doped tunnel junction for InGaP/GaAs tandem solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85 (3) : 1481-1486.
- [15] ZILKO J L, DAVISSON P S, LUTHER L, et al. Improved compositional uniformity of InGaAsP grown by low pressure metalorganic vapor phase epitaxy using tertiary butyl phosphine as the phosphorus source[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1992, 124(1):112-117.
- [16] CHICHIBU S, KUSHIBE M, EGUCHI K, et al. High concentration Zn doping in InP grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(2):859-861.