

空间用 GaInP/GaAs/In_{0.3}Ga_{0.7}As(1 eV) 倒装三结太阳能电池研制*

张永[†] 单智发 蔡建九 吴洪清 李俊承 陈凯轩 林志伟 王向武

(厦门乾照光电股份有限公司, 厦门 361101)

(2013年1月29日收到; 2013年4月2日收到修改稿)

采用阶变缓冲层技术 (step-graded) 外延生长了具有更优带隙组合的倒装 GaInP/GaAs/In_{0.3}Ga_{0.7}As(1.0 eV) 三结太阳能电池材料, TEM 和 HRXRD 测试表明晶格失配度为 2% 的 In_{0.3}Ga_{0.7}As 底电池具有较低的穿透位错密度和较高的晶体质量, 达到太阳能电池的制备要求. 通过键合、剥离等工艺制备了太阳能电池芯片. 面积为 10.922 cm² 的太阳能电池芯片在空间光谱条件下转换效率达到 32.64% (AM0, 25 °C), 比传统晶格匹配的 GaInP/GaAs/Ge(0.67 eV) 三结太阳能电池的转换效率提高 3 个百分点.

关键词: 太阳能电池, 三结, 倒装结构

PACS: 88.40.jp, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.62.158802

1 引言

GaInP(1.90 eV)/GaAs(1.42 eV)/Ge(0.67 eV) 三结太阳能电池具有转换效率高 (约为 Si 太阳能电池的 2 倍)、抗辐照性能优良、温度特性好以及晶格匹配易于规模化生产等优势, 已全面取代 Si 太阳能电池成为空间飞行器的主电源 [1,2]. 经过近十年来的发展, GaInP/GaAs/Ge 三结太阳能电池的批产转换效率已达到 29.5%(AM0, 25 °C) [3-5], 转换效率再提升的空间极为有限. 为了进一步提高三结太阳能电池转换效率, 需调整太阳能电池带隙组合实现三个子电池对太阳光谱更有效的分割利用. 理论研究表明, 带隙组合为 1.9/1.42/1.0 eV 的三结太阳能电池能实现更好的电流匹配, 空间光谱 (AM0) 下的理论转换效率可达 38% [6]. 因此, 1 eV 的底电池材料成为近几年三结太阳能电池研究的热点.

Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y} 材料在 $y = 0.35x$ 时与 GaAs(Ge) 衬底晶格匹配且禁带宽度为 1.0 eV, 但采用 MOCVD 生长的 Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y} 材料质量较差, 难以获得电流密度高的子电池 [7-9]. In_xGa_{1-x}As

材料在 $x = 0.30$ 时, 禁带宽度也为 1.0 eV, 然而与 GaAs(Ge) 衬底晶格失配度达 2%, 生长高质量的 In_{0.3}Ga_{0.7}As(1.0 eV) 材料较为困难 [10]. 为了降低晶格失配对电池的影响, 2010 年 Emcore 报道了倒装结构的 GaInP/GaAs/In_{0.3}Ga_{0.7}As(1.0 eV) 太阳能电池, 空间光谱下转换效率达 32%, 实现了三结太阳能电池效率的突破 [11]. 然而, 其电池芯片面积仅为 4 cm², 随着芯片面积增加, In_{0.3}Ga_{0.7}As 底电池缺陷影响将使转换效率逐渐下降 [11]. 因此, 需要进一步提高底电池材料质量并制备大面积实用化的倒装三结太阳能电池. 在国内目前尚未见有关倒装三结太阳能电池的报道. 本文研制了面积为 10.922 cm² 的 GaInP/GaAs/In_{0.3}Ga_{0.7}As 倒装三结太阳能电池, 转换效率达 32.64% (AM0, 25 °C).

2 太阳能电池制备工艺

GaInP/GaAs/In_{0.3}Ga_{0.7}As 倒装三结太阳能电池材料采用 LP-MOCVD(Aixtron 2600 G3) 设备生长. 砷烷 (AsH₃)、磷烷 (PH₃)、三甲基铝 (TMAl)、三甲基镓 (TMGa) 和三甲基铟 (TMIn) 作为反应前驱

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA050512) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zy@changelight.com.cn

体, 硅烷 (SiH_4) 和二乙基锌 (DEZn) 作为掺杂剂. 采用 4 英寸 n 型 GaAs 作为生长衬底, 反应室压力为 30—100 mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), 生长温度控制在 600—700 °C, V/III 比设定为 1—50(As) 和 110—230(P).

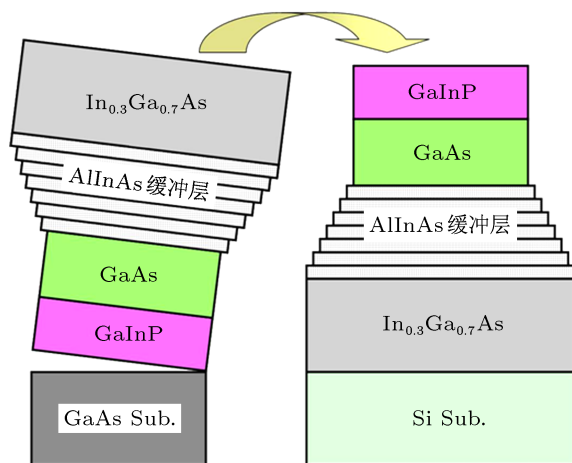


图 1 倒装三结太阳能电池制备工艺示意图

倒装三结太阳能电池制备工艺如图 1 所示, 首先在 GaAs 衬底上依次生长晶格匹配的 GaInP 顶电池和 GaAs 中电池, 然后通过阶变缓冲层技术 (step-graded) 生长晶格失配 (失配度为 2%) 的 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 底电池^[12], 即在已外延的 GaInP/GaAs 双结电池上生长 7 层组分递增的 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 阶变缓冲层, $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 中的 In 组分从第 1 层的 0 逐渐递增至第 7 层的 0.30, 然后生长与最后一层缓冲层晶格匹配的 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (1.0 eV) 底电池. 缓冲层 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 材料禁带宽度比 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 大, 采用 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 作为缓冲层材料具有良好的透光性. 生长完太阳能电池外延层后, 将外延片键合在 Si 衬底上, 通过剥离工艺将原有 GaAs 衬底去除, 然后按照传统的正装 Ge 基 GaInP/GaAs/Ge 三结太阳能电池工艺蒸镀金属电极、减反膜、划片即可得到倒装三结太阳能电池芯片. 生长的 GaInP/GaAs/ $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 倒装三结太阳能电池材料表面形貌采用 Nomarski 金相显微镜观察, 并用透射电子显微镜 (TEM) 分析材料的穿透位错分布, 底电池的 In 组分和和应力弛豫度采用高分辨 X 射线衍射仪 (HRXRD) 测试, 最后通过上海空间电源研究所多结太阳能电池量子效率测试仪 (QE) 和太阳能模拟器 (AX25) 测试太阳能电池芯片的光谱响应特性和 $I-V$ 特性.

3 实验结果和讨论

3.1 材料特性

生长的 GaInP/GaAs/ $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 倒装三结太阳能电池材料表面形貌如图 2 所示, 表面呈现纵横交错的布纹, 称为 “cross-hatch” 形貌. 这是由于在生长 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 阶变缓冲层时, 随着 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 阶变层中 In 组分逐层增加, 层与层之间约有 0.3% 的晶格失配, 当每层的 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 厚度超过其临界厚度时, 将首先产生失配位错来释放部分压应力, 在材料表面形成纵横交错的与失配位错相关的 “cross-hatch” 形貌^[13]. 在阶变缓冲层中, $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 阶变层间由于晶格失配具有一定的应力, 可驱动缓冲层中产生的穿透位错在 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 界面处转向或湮没, 从而可有效避免穿透位错向上滑移至太阳能电池有源区 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 材料中. 为了进一步研究穿透位错的分布情况, 通过 TEM 观察倒装三结太阳能电池材料截面形貌, 如图 3 所示. 图中阶变缓冲层中的各层 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 材料内产生大量的穿透位错, 但在 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 有源区材料中几乎观察不到穿透位错, 说明阶变缓冲层能够有效过滤穿透位错, 使 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 有源区材料具有较高晶体质量.

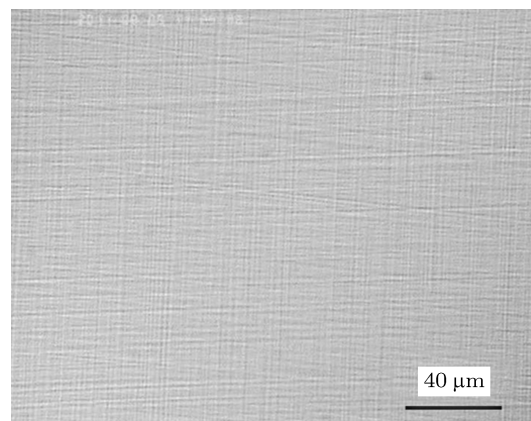


图 2 显微镜下倒装三结太阳能电池外延材料表面形貌

除了有效过滤位错外, 应力完全弛豫的缓冲层对于后续生长高质量的 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 材料也非常必要, 否则应力将传递至 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 外延层中导致新的位错产生甚至使外延片弯曲. 研究发现, 合理控制各 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 阶变缓冲层之间失配度的大小能有效调节缓冲层的应力弛豫度, 若相邻 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 层之间失配度太小, 则不利于应力弛豫. 此外, 提高缓冲层的生长温度, 也有利于缓冲层应

力释放. 高温生长为材料原子提供足够的动能, 使材料原子迁移到表面晶格能量最低点, 减小应力的累积和表面起伏. 倒装三结太阳能电池材料的应力弛豫度通过 HRXRD 测试, 同时还可以表征材料的晶体质量和 In 组分. 图 4(a) 为倒装三结太阳能电池的 HRXRD 测试曲线, (004) 面为对称面, (224) 面为非对称面. 通过 (004) 面扫描得到的 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 底电池材料的峰位在衬底峰左边 -2800 arcsec, 强度为衬底峰的 2 倍, 半高宽为 178.5 arcsec, 比衬底

半高宽 (90.2 arcsec) 略宽, 表明生长的 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 材料晶体质量较好. 结合 (224) 非对称面的扫描曲线, 可计算得到 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 底电池的 In 组分和应力弛豫度. 底电池 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 材料的弛豫度为 101%, 表明应力已经完全弛豫. 底电池 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中的 In 组分为 0.3 左右, 与 PL 测试结果一致 (图 4(b)). 通过波长与材料禁带宽度的关系, 计算得到 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 底电池的禁带宽度为 1.02 eV, 与设计值基本一致.

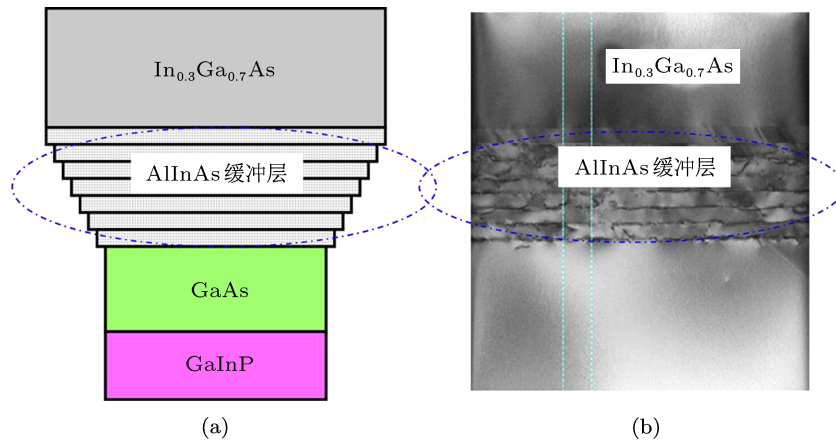


图 3 (a) 倒装三结太阳能电池结构示意图; (b) AlInAs 缓冲层和 GaAs 有源区截面 TEM 形貌

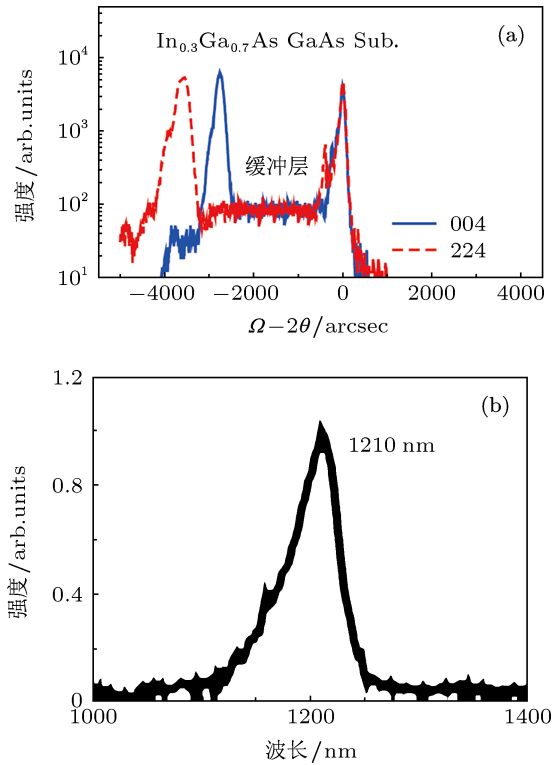


图 4 (a) 倒装三结太阳能电池 $\Omega-2\theta$ 扫描曲线; (b) $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 底电池 PL 测试曲线

3.2 电学特性

图 5 示出了倒装三结太阳能电池的外量子效率曲线, 为了对比, 传统 Ge 基三结太阳能电池的外量子效率曲线也一并示出. 图中倒装三结太阳能电池 GaInP 顶电池和 GaAs 中电池的吸收限均比 Ge 基三结太阳能电池短 5—10 nm. 这是因为在 GaAs 衬底上生长的 GaInP 具有更宽的禁带宽度^[14]. 此外, Ge 基三结太阳能电池为了使中电池与 Ge 衬底晶格更匹配, 通常在 GaAs 中电池中掺入 1% 的 In, 使得禁带宽度变窄, 具有更宽的吸收限. 尽管如此, 仍然可以通过电池结构的微调保持中、顶电池短路电流与 Ge 基三结太阳能电池一致. 对于 GaInP 顶电池, 可适当增加吸收层厚度吸收更多的太阳光谱能量, 从而弥补由于吸收限变窄导致的短路电流损失. 而 GaAs 中电池尽管长波方向吸收限变短, 但短波方向变宽, 同样可以保持短路电流不变, 因此倒装三结太阳能电池的中、顶电池性能与 Ge 基三结太阳能电池基本保持一致, 计算得到中、顶电池电流密度分别为 17.4 mA/cm^2 和 17.6 mA/cm^2 . 差异最大之处主要体现在底电池, Ge 底电池的吸收限为 1.8 μm

左右, 具有更大的电流密度, 达到 27.8 mA/cm^2 . 但是由于三结太阳能电池各子电池为串接方式, 整个太阳能电池的短路电流受中、顶电池限制, 导致此部分多吸收的光谱能量浪费. 而倒装三结太阳能电池的吸收限为 $1.25 \mu\text{m}$ 左右, 尽管较窄的吸收限将导致短路电路密度降低, 但通过计算得到的电流密度为 17.3 mA/cm^2 , 与中、顶电池接近. 这样使得三个子电池间短路电流基本匹配, 没有电流损失. 而对于晶体质量良好的子电池, 光照产生的开路电压与禁带宽度的关系为 $V_{oc} = E_g/q - 0.4$ ^[15], 倒装三结太阳能电池底电池的禁带宽度由 $0.67 \text{ eV}(\text{Ge})$ 提升至 $1.0 \text{ eV}(\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As})$, 因而可以获得更高的开路电压, 从而可获得更高的转换效率, 这也是倒装三结太阳能电池的优势所在.

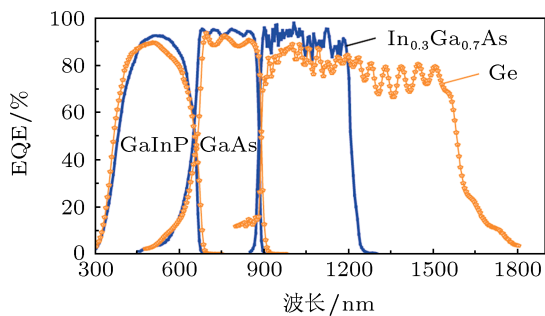


图5 倒装三结太阳能电池 QE 曲线图

图6为上海空间电源研究所测试的倒装三结太阳能电池 I - V 曲线, 使用的模拟器光源为连续光源, 测试前采用独立的子电池对光谱进行分段校准, 测试光谱功率为 $136.7 \text{ mW/cm}^2(\text{AM0})$, 环境温度为 25°C , 用于测试的电池芯片面积为 10.922 cm^2 . 图中倒装三结太阳能电池的开路电压为 2.97 V , 短路电流密度为 17.36 mA/cm^2 , 而目前国际上一些主要厂商生产的 $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ 三结太阳能电池的开路电压和短路电流密度分别为 2.7 V 和 17.5 mA/cm^2 左右, 转换效率为 29.5% ^[3,4]. 可见, 倒装三结太阳能电池短路电流密度与 Ge 基三结太阳能电池基本相同, 但

开路电压提高了近 0.3 V , 转换效率达到 32.64% , 比传统的 Ge 基三结太阳能电池提高了3个百分点.

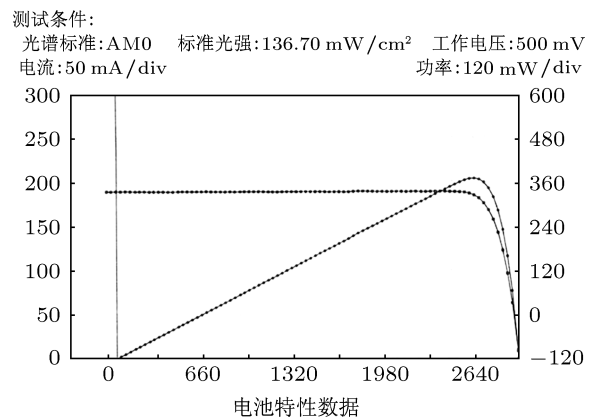


图6 倒装三结太阳能电池 I - V 测试曲线 (AM0 , 25°C)

4 结论

采用阶变缓冲层技术生长了带隙组合为 $1.9/1.42/1.0 \text{ eV}$ 的 $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 倒装三结太阳能电池材料, TEM 和 HRXRD 测试表明 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 底电池具有较低的穿透位错密度和较高的晶体质量, 达到太阳能电池的制备要求. 通过键合、剥离等工艺制备了面积为 10.922 cm^2 的太阳能电池芯片, 通过 QE 测试对比, 倒装三结电池 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 底电池短路电流密度与 GaInP 顶电池和 GaAs 中电池电流密度基本匹配, 实现对太阳光谱的合理分割利用, 而 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 底电池禁带宽度比 Ge 底电池更宽有助于提高电池开路电压. I - V 特性测试表明, 倒装三结太阳能电池开路电压达到 2.97 V , 比 Ge 基三结太阳能电池提高 0.3 V , 而短路电流密度与 Ge 基三结太阳能电池相近. 因此, 倒装三结太阳能电池转换效率更高, 达到 32.64% , 比 Ge 基三结太阳能电池提高3个百分点.

感谢中国航天科技集团上海空间电源研究所在太阳能电池测试方面给予的帮助与支持.

- [1] Meusel M, Bensch W, Bergunde T, Kern R, Khorenko V, Köstler W, LaRoche G, Torunski T, Zimmermann W, Strobl G 2007 *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, Italy*, September 3-7 2007 p16
- [2] Chen M B, Cui R Q, Wang L X, Zhang Z W, Lu J F, Chi W Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3632 (in Chinese) [陈鸣波, 崔容强, 王亮兴, 张忠卫, 陆剑峰, 池卫英 2004 物理学报 **53** 3632]

- [3] Emcore corp. http://www.emcore.com/wp-content/uploads/ZTJ_Data-sheet.pdf 2012
- [4] Azur Space corp. <http://www.azurspace.com/images/pdfs/HNR-0003384-00-01.pdf> 2012
- [5] Spectrolab corp. <http://www.spectrolab.com/DataSheets/cells/PV%20XTJ%20Cell%205-20-10.pdf> 2010
- [6] Stan M, Aiken D, Cho B, Cornfeld A, Diaz J, Ley V, Korostyshevsky

- A, Patel P, Sharps P, Varghese T 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 5204
- [7] King R R, Fetzer C M, Law D C, Edmondson K M, Yoon H, Kinsey G S, Krut D D, Ermer J H, Hebert P, Cavicchi B T 2006 *Photovoltaic Energy Conversion Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference: IEEE Waikoloa, USA, May 7–12, 2006* p1757
- [8] Shan W, Walukiewicz W, Ager I J, Haller E, Geisz J, Friedman D, Olson J, Kurtz S R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1221
- [9] Ptak A, Kurtz S, Johnston S, Friedman D, Geisz J, Olson J, McMahon W, Kibbler A, Kramer C, Young M 2003 *National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting* Denver, USA, March 24–26, 2003 p24
- [10] Geisz J, Kurtz S, Wanlass M, Ward J, Duda A, Friedman D, Olson J, McMahon W, Moriarty T, Kiehl J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 023502
- [11] Cornfeld A B, Stan M, Varghese T, Diaz J, Ley A V, Cho B, Korosty-shevsky A, Aiken D J, Sharps PR 2008 *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 33rd IEEE* San Diego, USA, May 11–16, 2008 p1
- [12] Zhang Y Q, Cai J J, Zhang S X, Zhang Y, Lin Z Y, Wang X w, Chen K J 2012 *Research & Progress of SSE* **30** 469 (in Chinese) [张银桥, 蔡建九, 张双翔, 张永, 林志园, 王向武, 陈开建 2010 固体电子学研究与进展 **30** 469]
- [13] Chang K H, Gilbala R, Srolovitz D J, Bhattacharya P K, Mansfield J F 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 4093
- [14] Yoon H, Haddad M, Mesropian S, Yen J, Edmondson K, Law D, King R R, Bhusari D, Boca A, Karam N H 2008 *Photovoltaic Specialists Conference(PVSC), 33rd IEEE* San Diego, USA, May 11–16, 2008 p1
- [15] King R R, Sherif R A, Kinsey G S, Kurtz S, Fetzer C, Edmondson K, Law D, Cotal H, Krut D, Ermer J, Karam N H 2005 *International Conference on solar concentrators for the Generation of Electricity or Hydrogen* Arizona, USA, May 1–5, 2005 p30

Investigation of inverted metamorphic GaInP/GaAs/In_{0.3}Ga_{0.7}As (1 eV) triple junction solar cells for space applications*

Zhang Yong[†] Shan Zhi-Fa Cai Jian-Jiu Wu Hong-Qing Li Jun-Cheng
Chen Kai-Xuan Lin Zhi-Wei Wang Xiang-Wu

(Xiamen Changelight Co., LTD, Xiamen 361101, China)

(Received 29 January 2013; revised manuscript received 2 April 2013)

Abstract

High efficiency inverted metamorphic (IMM) GaInP/GaAs/In_{0.3}Ga_{0.7}As(1.0 eV) triple-junction solar cells have been fabricated by growing In_{0.3}Ga_{0.7}As(1.0 eV) sub-cell using step-graded buffer layer, which is 2% lattice mismatch to the GaAs middle cell. The high crystalline quality and low threading dislocation density are confirmed by high resolution X-ray diffraction (HRXRD) and transmission electron microscopy (TEM). The quantum efficiency and *I-V* characteristic are measured for the IMM GaInP/GaAs/In_{0.3}Ga_{0.7}As solar cells, as well as for the conventional triple-junction solar cell based on Ge substrate (GaInP/GaAs/Ge). The efficiency of the designed cell with an area of 10.922 cm² is 32.64% (AM0, 25 °C), which is 3% higher than the conventional GaInP/GaAs/Ge triple junction solar cell.

Keywords: solar cell, triple junction, inverted metamorphic structure

PACS: 88.40.jp, 88.40.H–, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.62.158802

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA050512).

[†] Corresponding author. E-mail: zy@changelight.com.cn