



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102227816 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 200980147610. 1

(22) 申请日 2009. 09. 28

(30) 优先权数据

0817803. 0 2008. 09. 29 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2009/002313 2009. 09. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/035014 EN 2010. 04. 01

(73) 专利权人 JDS 尤尼弗思公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 J·罗伯茨

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 李辉 张旭东

(51) Int. Cl.

H01L 31/0304(2006. 01)

H01L 31/0352(2006. 01)

H01L 31/076(2012. 01)

B82Y 20/00(2011. 01)

(56) 对比文件

D. Derkacs et al. Nanoparticle-induced light scattering for improved performance of quantum-well solar cells. 《APPLIED PHYSICS LETTERS》. 2008, 第 93 卷第 091107-1、091107-2 页.

审查员 赵致民

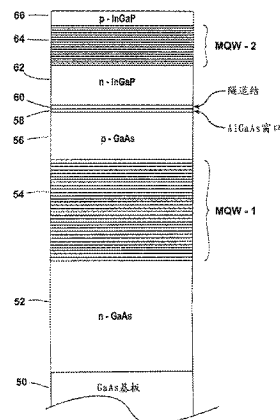
权利要求书3页 说明书13页 附图12页

(54) 发明名称

光伏电池

(57) 摘要

本发明涉及用于太阳能电池内一体光生伏打结的本征区的多量子阱 (MQW) 结构, 该光生伏打结与 GaAs 或 Ge 基本上晶格匹配。所公开的 MQW 包含位于 InGaP 势垒之间由四元 InGaAsP 形成的量子阱。



1. 一种包括第一光生伏打结的太阳能电池,该第一光生伏打结包括:
第一掺杂体相半导体区和第二掺杂体相半导体区;以及
设置在所述第一掺杂体相半导体区与所述第二掺杂体相半导体区之间的本征区,
该本征区包括由体相不能混合的四元 InGaAsP 形成并被量子势垒间隔开的多个量子阱,在该体相不能混合的四元 InGaAsP 中,As 和 P 的相对比例由 As_y 和 P_{1-y} 决定,其中, $0.2 \leq y \leq 0.5$,其中,In、Ga、As 和 P 的相对比例使得 InGaAsP 在 GaAs 或锗的晶格常数的 2% 内晶格匹配。
2. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池,其中,在该四元 InGaAsP 中,As 和 P 的相对比例由 As_y 和 P_{1-y} 决定,其中, $0.25 \leq y \leq 0.45$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,其中,至少一些所述势垒由包含 Ga、In 和 P 的半导体材料形成。
4. 根据权利要求 3 所述的太阳能电池,其中,至少一些所述势垒由三元 GaInP 形成。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,其中,至少一个所述掺杂体相半导体区由包含 Ga、In 和 P 的掺杂半导体材料形成。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,其中,在该四元 InGaAsP 中 In、Ga、As 和 P 的相对比例使得这些量子阱与以下中的至少一个晶格匹配:第一掺杂体相半导体区;第二掺杂体相半导体区;以及下覆基板。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,其中,所述量子阱和所述量子势垒的成分和厚度使得所述多个量子阱和势垒提供了补偿性的压缩应力和拉伸应力,该压缩应力和该拉伸应力在与下覆基板的晶格间距和 / 或至少一个所述掺杂体相半导体区的晶格间距匹配的公共晶格间距下平衡。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,其中,所述量子阱的吸收能带边缘的波长在 700nm 到 740nm 之间。
9. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,其中,所述本征区包括至少二十个所述量子阱。
10. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,其中,一些或者所有的所述 InGaAsP 量子阱的厚度小于 15nm。
11. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,其中,至少一些所述量子阱包括通过四元 InGaAsP 与所述势垒间隔开的 GaAs 子阱。
12. 根据权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池,该太阳能电池还包括下覆基板。
13. 根据权利要求 12 所述的太阳能电池,其中,所述下覆基板是如下基板之一:GaAs 基板;锗基板;以及与 GaAs 或锗基本上晶格匹配的基板。
14. 根据权利要求 13 所述的太阳能电池,其中,所述基板被切割成从 (100) 到 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 晶体平面成大于 2 度的角。
15. 根据权利要求 12 所述的太阳能电池,其中,该太阳能电池包括设置在第一光生伏打结与所述基板之间的第二光生伏打结,以形成两个或更多个光生伏打结的级联电池,其中,公共光电流流经所有结。
16. 根据权利要求 15 所述的太阳能电池,其中,第二结具有大于第一结的吸收边缘波长的至少 1000nm 的吸收边缘波长。

17. 根据权利要求 16 所述的太阳能电池,其中,第二结包括本征区,该本征区包括多个量子阱。

18. 根据权利要求 17 所述的太阳能电池,其中,第二结的至少一些量子阱由 InGaAs 形成。

19. 根据权利要求 18 所述的太阳能电池,其中,第二结的量子阱设置在量子势垒之间,至少一些所述量子势垒由 GaAsP 形成,并且第二结的量子阱和量子势垒的成分和厚度使得所述多个量子阱和势垒提供了补偿性的压缩应力和拉伸应力,该压缩应力和该拉伸应力在与下覆基板的晶格间距相匹配的公共晶格间距下平衡。

20. 根据权利要求 15 所述的太阳能电池,其中,第一结和第二结被设置成使得所述结的光电流在预定照明条件下匹配。

21. 一种从太阳光照产生电能的光生伏打系统,该光生伏打系统包括:

权利要求 12-20 中任一项所述的太阳能电池;以及

聚光器,其被设置为传送会聚在所述太阳能电池的表面上的太阳光。

22. 根据权利要求 21 所述的光生伏打系统,其中,所述聚光器传送会聚了至少 50 倍的所述太阳光。

23. 一种利用外延生长来形成太阳能电池光生伏打结的方法,该方法包括以下步骤:

生长第一掺杂体相半导体层;

在第一掺杂体相半导体层的顶部生长本征区,该本征区包括被势垒层间隔开的体相不能混合的四元 InGaAsP 的量子阱层,所述量子阱由 InGaAsP 形成;以及

在该本征区的顶部生长第二掺杂体相半导体层;

其中,量子阱层具有由 As_y 和 P_{1-y} 决定的 As 和 P 的相对比例,其中, $0.2 \leq y \leq 0.5$,其中, In、Ga、As 和 P 的相对比例使得 InGaAsP 在 GaAs 的晶格常数的 2% 内晶格匹配。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,一些或者所有的所述 InGaAsP 量子阱的厚度小于 15nm。

25. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述势垒层中的一个或更多个势垒层由包含 Ga、In 和 P 的半导体材料形成。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,所述一个或多个势垒层由三元 GaInP 形成。

27. 根据权利要求 25 或 26 所述的方法,其中,通过砷源的受控引入以及对应的镓源的受控减少来执行从量子势垒层到量子阱层生长的过渡,并且通过停止砷源以及对应的镓源的受控增多来执行到量子阱层生长的后续过渡。

28. 根据权利要求 23-26 中任一项所述的方法,其中,一个或更多个所述掺杂体相半导体层由包含 Ga、In 和 P 的半导体材料或者能带边缘在 640nm 到 700nm 之间的相关材料形成。

29. 根据权利要求 23-26 中任一项所述的方法,其中,生长一个或更多个所述 InGaAsP 量子阱层包括生长通过 InGaAsP 材料与势垒层间隔开的 GaAs 子阱层。

30. 一种太阳能电池光生伏打结,该光生伏打结包括:

与 GaAs 晶格匹配的第一掺杂体相半导体区和第二掺杂体相半导体区,所述第一掺杂体相半导体区和第二掺杂体相半导体区中的至少一个由包含 Ga、In 和 P 的半导体材料形成;以及

设置在所述第一掺杂体相半导体区与第二掺杂体相半导体区之间的本征区,该本征区包括被势垒层间隔开的多个量子阱层,所述量子阱层由体相不能混合的四元 InGaAsP 形成,在该体相不能混合的四元 InGaAsP 中,As 和 P 的相对比例由 As_y 和 P_{1-y} 决定,其中, $0.2 \leq y \leq 0.5$,其中,In、Ga、As 和 P 的相对比例使得 InGaAsP 在 GaAs 或锗的晶格常数的 2% 内晶格匹配。

31. 根据权利要求 30 所述的光生伏打结,其中,所述量子阱层被势垒层间隔开,所述势垒层由包含 Ga、In 和 P 的半导体材料形成。

32. 一种在与 GaAs 或者锗晶格匹配的基于 GaInP 的光生伏打结中提供扩展的吸收边缘的方法,该光生伏打结包括内有多个量子阱的本征区,该方法包括以下步骤:由体相不能混合的四元 InGaAsP 材料形成至少一些所述量子阱,在该体相不能混合的四元 InGaAsP 中,As 和 P 的相对比例由 As_y 和 P_{1-y} 决定,其中, $0.2 \leq y \leq 0.5$,其中,In、Ga、As 和 P 的相对比例使得 InGaAsP 在 GaAs 或锗的晶格常数的 2% 内晶格匹配。

光伏电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在本征区 (intrinsic region) 内具有多量子阱 (multiple quantum well) 的光生伏打结 (photovoltaic junction), 并且涉及一种包括这种结以便从入射光 (例如太阳光) 产生电能的光伏电池。特别地, 但并非仅限此, 该结可以在级联的多结太阳能电池中用作顶结 (top junction), 该级联的多结太阳能电池适于接收高度会聚的太阳光并且具有基于 GaAs 的下部 (lower) 光生伏打结, 该下部光生伏打结通过利用本征区中的多应力平衡量子阱 / 势垒而具有扩展至较长波长的吸收限 (absorption edge)。

背景技术

[0002] US2005/0247339 描述了一种在该文献的图 7 中例示的级联太阳能电池, 并且该级联太阳能电池在这里复述为图 1。例示的太阳能电池包括 GaAs 基板 10 (另选地, 可以是有源或无源 Ge 基板)、在该基板上生长并且适于由波长高达约 1040nm 的光子来生成电能的下部光生伏打结 12 和在下部光生伏打结上生长并且适于由波长高达约 720nm 的光子来生成电能的上部光生伏打结 16。利用隧道结 (tunnel junction) 将两个光生伏打结连接起来, 使得相同的光电流流经这两个光生伏打结, 通过设置在基板下面和上部结顶部的电极而耦接至电路。

[0003] 所以, 多个半导体层能够以最小缺陷 (否则会显著降低器件效率) 在彼此顶部生长, 各个半导体层的晶格常数都必须与下面层的晶格常数相匹配, 因此必须与 GaAs 或者 Ge 基板的晶格常数相匹配。这对能够用于各个层的材料提出了严格限制, 这在半导体技术的许多领域中都是熟悉的, 尽管如下面解释的这种限制可能有一些偏差。

[0004] 下部结 12 能够以高量子效率从太阳光谱区中波长高达约 1040nm 的光子来生成电能。但是, 较长波长吸收限通常导致在下部结电压处生成光电流, 使得较短波长的光子的多数潜在电能在该结内从释放的电荷载流子的快速热化流失到对应于吸收限的带隙能中。为了在较高的电压下捕获较短波长的光子, 上部结被构造为具有较短波长吸收限。为了在最高电压下获得各个结的光电流, 该原则是具有三个、四个或更多个结的级联多结太阳能电池发展的根据。对这种多结级联电池的限制是: 当这些结生长为堆叠使得较长波长向下穿透到吸收这些较长波长的结 (靠近适当的能带边缘) 时, 整个堆叠的光电流必须与流过各个结的光电流相同。因此, 这种器件受限于生成最小光电流的结。

[0005] 利用标准的太阳光谱和各个结的特性, 能够依据诸如各个结的吸收限等因素计算出多结级联器件的期望效率。这里图 2 中复述了下部结和上部结带隙 (与吸收限密切相关) 的效率的示例轮廓图, 该轮廓图取自 US2005/0247339 并且与类似于图 1 中的级联电池的级联电池相关。由 GaAs p-n 结形成的下部电池和由 GaInP p-n 结 (GaInP 是与 GaAs 晶格匹配的合成物) 形成的上部电池的特性被示为粗十字线 (heavy cross hairs)。可以看出, 为了得到最佳效率, 这两个结的带隙都应当降低为与在较长波长处的吸收限相等。该轮廓图的强对角结构是因为需要匹配由这两个结生成的光电流。

[0006] 在图 1 例示的结构中, 下部结的吸收限被扩展到比大约 880nm 更长的波长, 这能够

通过使用本征区 18 由简单的 GaAs/GaAs p-n 结来实现,本征区 18 包含 InGaAs 材料形成的具有大约 1040nm 吸收限的薄层(量子阱),尽管薄阱(thin well)中的量子效应只是很小地改变该值。InGaAs 材料与 GaAs 基板并不晶格匹配,但是各个量子阱都位于提供补偿晶格失配的由 GaAsP 材料形成的势垒层之间。只要量子阱和势垒足够薄并且层的晶格常数、弹性系数和厚度被平衡,本征区就能够以低缺陷水平进行生长,以匹配 GaAs 基板的晶格常数。在 W003/012881 中描述了实现这些条件的“应力平衡”技术。

[0007] 上部 GaInP 电池与包含增加了铟浓度以将吸收限偏移到更长波长的量子阱的本征区相类似地构造。这些量子阱中增加的晶格常数通过插入铟浓度降低的势垒而平衡,使得由势垒和阱构成的本征区具有能使相邻的 GaInP 体相区的晶格常数与下面的 GaAs 基板的晶格常数相匹配的晶格常数。

[0008] 为了在本征区上保持有效的内建电场以使光生电荷载流子被电场分开而不依赖于散射,掺杂杂质的浓度必须保持非常低。较低的杂质浓度使得内建电场能够在较厚的本征区上得以保持,但是杂质浓度的实际下限将本征区的厚度限制在约 550nm 至 1500nm。W003/012881 中描述的技术允许阱/势垒本征区在内应力不导致显著缺陷的情况下被构造成这种厚度,但是由于量子阱的吸收截面依赖于本征区上求和的总厚度(该总厚度本身是受限的厚度),所以期望较厚的量子阱和较薄的势垒。

[0009] 鉴于这种情况,在由 GaInP 构成的上部结中使用量子势垒/阱本征区存在一些问题。为了匹配 GaAs 的晶格常数,GaInP 中的镓/铟比应当约为 0.51/0.49,得到约为 670nm 的吸收限。为了将量子阱层中的吸收限适当地扩展为约 720nm,需要镓/铟比约为 0.4/0.6,在该点,势垒约是阱厚度的两倍以实现应力平衡。在许多光谱条件下,可能期望达到大于 720nm 的波长(需要明显更宽的势垒)。这用尽了本征区中的有用厚度,因此减小了潜在的总厚度并因此减小了量子阱材料的吸收截面。并且,应力平衡条件的需求限制了能够实现特定吸收限的量子阱和势垒厚度的选择。在量子阱系统设计的选择上具有更大的灵活性是有利的。

[0010] 此外,基于 GaInP 的材料形成的连续势垒层和阱层难以成为完美的解决方案,并且没有第 III 族镓和铟材料的不期望排序,从而镓和铟原子趋于在相邻(111)平面上形成单种区域,而不是与晶体结构很好地混合。

[0011] 因此,期望提供一种具有扩展的波长吸收限的基于 GaInP 的另选势垒/阱结构,并且更具体地,期望提供一种可以生长为 GaAs 或 Ge 基板上器件的一部分的这种结构。还期望允许该结构内量子阱厚度的相对更大比例以及允许阱和势垒厚度选择的更大灵活性的这种结构。还期望允许更加可靠、无缺陷生长以及第 III 族元素的更可靠无序混合的这种结构。

发明内容

[0012] 本发明提供了一种具有本征区的光生伏打结,该本征区包括由 InGaAsP 四元材料形成的一系列量子阱。这种合成物使得利用三元 GaInP 材料获得的吸收限能够被扩展到更长波长。

[0013] 已经发现,这种四元材料能够与第 III 族原子较好混合地进行生长,从而提供较高的材料质量,而这对于形成高效运行的量子阱光生伏打结来讲很重要。通过适当调整互

补的 In/Ga 比例和互补的 As/P 比例,可以根据需要在很大的波长范围内对材料的吸收限进行控制,以便例如当用在级联的太阳能电池中时调整结的性能,而同时生成具有所需晶格参数的好材料。例如通过这种方式,可以容易地获得下面详细描述的和 GaAs (或者诸如 Ge 的另一基板) 近似晶格匹配并且具有波长在 700nm 到 800nm 之间的可调能带边缘的材料,尽管约 700nm 到 740nm 的范围在一些描述的应用中特别有用。还可以获得与基板不晶格匹配但是用在具有补偿势垒结构的应力平衡结构的相似材料。

[0014] 优选地,至少一些量子阱由 InGaAsP 四元材料形成,或者包括由 InGaAsP 四元材料形成的一个或多个层,在 InGaAsP 四元材料中,As 和 P 的相对比例由 As_y 和 P_{1-y} 决定,其中 $0.2 < y < 0.5$, 并且更优地 $0.25 \leq y \leq 0.45$, 在各种情况下,选择性地与 GaAs 或者另一基板材料晶格匹配。在现有技术中通过实验预测并发现这种体相材料是不能混合的 (K. Onabe, Jpn. J. Appl. Phys., 21, 797, 1982 以及发明人所做的实验)。但是现在发现,在量子阱结构中该材料可以按出色的材料质量来生产,这可由高光致发光信号、窄光致发光峰值宽度、低背景杂质水平和由高照明强度下辐射复合控制的材料暗电流特征得到证明。人们发现具有高达五十个这种量子阱的本征区保持在耗尽状态。

[0015] 阱材料 (以及类似的势垒材料) 的合成物应当通常在基板晶格常数的例如 2% 内晶格匹配,但是这取决于使用的应力平衡和 / 或其他技术的程度。作为指引,以使得构建数十个量子阱的适宜的精确晶格匹配被认为是在基板晶格尺寸的约 0.1% 内,并且更优地约 0.03%。在对数十个量子阱使用应力平衡的情况下,量子阱 / 势垒结构应当具有受到类似限制的计算的独立晶格常数。

[0016] 本发明还由需要所讨论的光生伏打结的单片生长限定,在结与下覆基板之间插入或不插入单片层,基板可以是由例如 Ge、GaAs 或具有相似晶格常数 (包括虚拟基板) 的另一材料、Si 或 Ge 绝缘体等形成。根据一个这种实施方式,如果 a_s 是器件所生长的基板表面的晶格常数, a_{GaAs} 是 GaAs 的晶格常数,而 a_{Ge} 是 Ge 的晶格常数,则:

$$[0017] \quad -0.001 < \frac{a_s - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} < +0.001 \text{ 或者}$$

$$[0018] \quad -0.001 < \frac{a_s - a_{Ge}}{a_{Ge}} < +0.001$$

[0019] 分别用于 GaAs 或者 Ge 匹配。这对应于上述的 0.1% 条件,并且可以进行调整以反映同时提到的值 0.03% 和 2%。

[0020] 为了有效地运行,量子阱优选具有至少 2nm 的厚度。类似地,该厚度优选地小于约 15nm,更优地小于 10nm。可以对量子阱的数量进行调整以提供所需的光吸收量和电流。但是,优选地,使用至少 15 个并且更优地 20 个量子阱。

[0021] 量子阱被势垒层间隔开。便利地,这些阱可以由三元 GaInP 材料形成。然后通过开启和关闭砷源、利用外延技术来生长交替的势垒和阱层。由于砷原子通常比磷原子更容易掺入外延生长,因此相比磷进料材料 (Phosphorous feed) 需要更少的砷进料材料并且仅需要砷进料材料量的小变化,从而可以精确且简单地控制掺入的砷的比例。势垒可以更通常地由包括 Ga、In 和 P 的半导体材料 (包括进一步掺入例如 Al、As、N 或 Sb 的四元材料) 形成。

[0022] 为了实现结中扩展的波长能带边缘并且与 GaAs 或者 Ge 晶格匹配,用于 GaInP 势

垒之间的阱的另一种可选择材料是 GaAs。但是,为了构建如此的一系列势垒和阱需要附加的开启和关闭磷原料所需的更大流量。并且,相比使用 InGaAsP 可能提供的能带边缘, GaAs 阱提供了更长波长的能带边缘,使得光生伏打结的内建电压对于许多应用来说可能会太低。另外,使用这种材料,阱的能带边缘将会是合成物不可调的。

[0023] 阱材料的晶格常数可以与势垒材料的晶格常数不同,在这种情况下,阱和势垒应当相对于基板应力平衡,也即是说,势垒和阱中交替的压缩应力和拉伸应力应当在与下面基板(和/或在阱和势垒上面和下面的体相半导体区)的晶格间距相匹配的公共晶格间距下保持平衡。为了避免缺陷并且实现用于大量的量子阱(例如三十个或者多个阱)的出色材料质量,这种应力平衡需要考虑材料的弹性系数以及层厚度和晶格常数。

[0024] 但是,方便地,阱和势垒的材料应当如此选择:阱材料和势垒材料的晶格常数均与基板的晶格常数基本上相匹配。这使得能够独立于应力平衡限制来选择阱和势垒层的厚度。这有助于在本征区中的量子阱有更大的总厚度。

[0025] 特别地,如果下覆基板是 GaAs 或者 Ge 或者在顶面与 GaAs 或者 Ge 晶格匹配,则势垒可以由三元 GaInP 材料形成,阱可以由四元 InGaAsP 材料形成,两者均具有使得它们与 GaAs 或者 Ge 基本上晶格匹配的合成物。方便地,根据需要,体相半导体层(其中一个或者两者都在本征区上面和下面)还可以由与 GaAs 或者 Ge 晶格匹配的 GaInP 材料或者更概括地来讲包括 Ga、In 和 P 的半导体材料(包括掺入了诸如 Al、As、N 或 Sb 的第四种元素的四元材料)形成。还可以使用虚拟基板来提供具有适当晶格间距的下覆基板。

[0026] 根据一种变型例,通过包含 GaAs 子阱, InGaAsP 阱可以生长为阶梯式阱,其中 GaAs 子阱通过四元 InGaAsP 材料与势垒层(通常为 GaInP)间隔开。为了形成 InGaAsP-GaAs-InGaAsP 阶梯式阱,包含 GaAs 子阱可以将结构的能带边缘扩展到约 850nm 的波长。InGaAsP 层有助于稳定从不含 As 的 GaInP 到不含 P 的 GaAs 的过渡。

[0027] 优选地,结与太阳能电池基板一体形成。结可以与器件的一个、多个或者所有其他的级联结一体形成。

[0028] 本发明还提供了一种太阳能电池,其包括上面讨论的光电压结、半导体基板和电极,电极被设置为将光电流和光电压从所述结耦接到负载。

[0029] 该太阳能电池可以包括两个、三个、四个或更多个具体来讲被布置成级联结构的光电压结,使得同一光电流流经所有的结。在这种结构中,为了在典型的照明条件下匹配各个结的光电流,重要的是调整一个或多个结的吸收能带边缘的能力,并且在一个或多个结中使用 InGaAsP 阱对此有所帮助。

[0030] 具体来讲,具有由四元 InGaAsP 材料形成的阱的光电压结可以提供用于从任何上覆层接收入射光的上部结,该太阳能电池还包括用于从上部结接收光的至少一个下部结。在下部结接收的光可以是未被上部结吸收的入射光,但是还可以包括通过量子阱中电荷载流子的辐射复合过程由上部结发射的光子。

[0031] 通常,下部结的特征在于吸收限具有比例如基于 GaAs 材料(如 GaAs、GaAsP 和 InGaAs)的上部结更长的波长。具体来讲,下部本征区可以包括具有被 GaAsP 量子势垒间隔开的 InGaAs 量子阱的本征区。合适的太阳能电池可以使用约二十个至一百个 InGaAs 量子阱, InGaAs 量子阱与 GaAsP 势垒应力平衡以匹配下面的 GaAs 或 Ge 基板的晶格常数。优选地,下部结的阱的特征在于 InGaAs 材料具有大于 1000nm(与常规 GaAs 结的约 875nm 的能

带边缘相比)或者更优地大于 1020nm 的吸收能带边缘波长。与常规 GaAs 光电压结相比,可以形成这种下部结以在典型照明条件下提供显著增加的光电流,使得常规 GaInP 上部结提供的光电流不足以匹配。接着可以在上部结中使用四元 InGaAsP 材料的量子阱以提供匹配的光电流,通过调整合成物和阱厚度可以对该光电流进行调整以在很宽的照明条件范围内优化太阳能电池。

[0032] 讨论的光电压结和太阳能电池可以特别地用作工作在例如太阳光在太阳能电池表面被会聚约 50 倍或者更优地至少 100 倍的强照明条件下的聚光电池。为此,本发明还提供了这样一种装置,其包括上述一个或多个太阳能电池、用于将会聚的太阳光引导至该一个或多个太阳能电池的太阳聚光器和用于从该一个或多个太阳能电池收集电能的电路。

[0033] 本发明还提供了一种利用诸如 MOVPE 的外延生长技术在反应室中形成光电压结的方法,该方法包括以下步骤:生长第一体相(bulk)半导体层;在第一体相层顶部生长本征区,本征区包括与四元 InGaAsP 形成的量子阱层交替的势垒层;以及在本征区顶部生长第二体相半导体层。势垒、量子阱和体相半导体层可以具有上述特征的各种组合,并且结可以生长为多结光电器件的一部分。具体来讲,势垒层可以由 GaInP 形成,一个或两个体相半导体区可以由 GaInP 形成,基板可以是 GaAs 或 Ge 或者是具有前表面或晶格常数与 GaAs 或 Ge 的晶格常数基本上匹配的虚拟基板或者其他基板。

[0034] 优选地该结,且优选地任何其他的光电压结,彼此地以及与基板一体生长,以形成一体生长的太阳能电池器件,尽管通常需要一些其他步骤,例如金属化。

[0035] 本发明还可用于除太阳能电池之外的应用以及其他的光电压结中,例如 LED、激光器和光电二极管,因此本发明提供了一种具有 p-i-n 结的电和/或光器件,该结的本征区包括由 InGaAsP 四元材料形成的一系列量子阱。优选地,这些量子阱具有适用的和上述的其他特征,例如与 GaAs 基板晶格匹配。

附图说明

[0036] 将仅通过示例并且参照附图描述本发明的实施方式,在附图中:

[0037] 图 1 示出了 US2005/0247339 中讨论的级联太阳能电池;

[0038] 图 2 是在典型太阳光照下与图 1 中级联太阳能电池相似的级联太阳能电池的顶部和底部结的带隙范围的效率的图;

[0039] 图 3 例示了根据本发明第一实施方式的级联太阳能电池的结构;

[0040] 图 4 例示了根据本发明第二(更详细)实施方式的级联太阳能电池的结构;

[0041] 图 5 是根据第二实施方式的顶部光电压结的测量的和模拟的暗电流的图,该顶部光电压结基于 GaInP 并且在本征区中包括 22 个 InGaAsP 量子阱。约 1.4V(接近电池的工作电压)偏压下的更陡斜率和接近以“辐射极限”标识的预测曲线均表示符合辐射复合控制的出色材料质量;

[0042] 图 6 是基于 GaInP 并且在本征区中包括 5 个 GaAs 量子阱的光电压结的测量的和模拟的暗电流的图。明显更高的暗电流(1V 偏压下约 100 倍)表示比图 5 中的电池高得多的复合和低得多的电池效率;

[0043] 图 7 是图 5 的器件的测量的和模拟的内部量子效率的图;

[0044] 图 8 是图 6 的器件的测量的和模拟的内部量子效率的图;

[0045] 图 9 是图 5 和图 7 的器件的内部量子效率的图,但是还示出了包括 50 个 GaAsP 量子阱的下部结的模拟值、组合起来的下部结和上部结的测量的和模拟的值以及现有技术级联器件的顶部电池的测量值;

[0046] 图 10 概括了实现本发明的用于多量子阱结构的外延生长机制;

[0047] 图 11 示出了 InGaAsP 量子阱机制的变形,其中设置了 GaAs 子阱以形成阶梯式结构;

[0048] 图 12 例示了使用所讨论的光电池的聚光器系统。

具体实施方式

[0049] 现在参照图 3,其示意性示出了根据本发明第一实施方式的太阳能电池的结构。不是所有层都必须在图表中示出。概括来讲,该电池包括在上面形成有下部光生伏打结 22 的基板 20。下部结 22 的顶部形成有隧道结 24,并且隧道结 24 上形成有上部光生伏打结 26。覆盖了上部光生伏打结的结构可以包括窗口层 28,并且电极 30 通常将被设置在窗口层上面和基板下面。通过在电池的顶部提供光照 32(通常是会聚的太阳光照)并且通过与电极 30 的连接提取所生成的电能,来使太阳能电池工作。上部光生伏打结吸收能量比结的能带边缘 (band edge) 更高的入射光子。较低能量的光子穿过而到达具有较低能量能带边缘的下部结。由于较高能量能带边缘的材料通常提供了较高的结电压,因此入射光的光子被用于尽可能地在较高电压下生成电流,而较低能量的光子被下部结回收而不会被浪费。

[0050] 下部光生伏打结和上部光生伏打结均被例示为 p-i-n 结。对于这种结,通常期望在运行中,本征区 i 应当充分耗尽,使得光照 32 在本征区内生成的电荷载流子被结的电场运送至相邻的 p 型和 n 型掺杂体相半导体区。当然,在这个和其他的示例中,根据需要可以反转掺杂的极性。

[0051] 上部结的本征区由多个量子阱构成,每个阱都包括 InGaAsP 材料。

[0052] 太阳能电池中其他材料的选择取决于多种因素和限制,在下面的第二实施方式中给出了特别详细的示例。通常,基板可以由 GaAs 或锗形成,下部光生伏打结可以是基于 GaAs 的结。具体来讲,下部结可以是 p-i-n 结并且具有由 GaAs 形成的体相半导体区。下部结的本征区例如可以本身包含量子阱,以将结的能带边缘扩展至更长波长。这些阱和周围的势垒可以按现有技术和本文档其他地方所讨论的方式应力或应变平衡,例如使得本征区的能带边缘能够扩展到更长波长。这对于器件能更好地利用入射光的可用光谱来说可能很重要。器件中,在下部结与上部结的中间、上面或下面可以有其他光生伏打结,并且 / 或者可以略去下部结。

[0053] 例示的上部结的量子阱设置在量子势垒之间。尽管可以采用其他材料,但是这些势垒可以由三元 GaInP 或基于 GaInP 的四元结构形成,并且上部结的体相 p 型和 n 型区中的一个或者两者可以类似地由 GaInP 或者基于 GaInP 的四级结构构成,本征区周围更复杂的结构也是如此。尽管如本文档中其他地方所述的,根据需要可以使用应力 / 应变平衡的阱和势垒,但是通常情况下,体相 p 型和 n 型区以及量子阱和势垒的材料可以与下部光生伏打结和下面的 GaAs 或 Ge 基板晶格匹配。在这种结构中使用 InGaAsP 量子阱使得本征区的能带边缘可以扩展到更长波长。这可用于控制上部结的光电流与下面结(如讨论的基于 GaAs 的结)的光电流更好地匹配。

[0054] 0.25 到 0.45 之间的砷比例被认为适合于 InGaAsP, 特别适合于与 GaAs 在约 2% 内晶格匹配的材料。可以调整第 III 族元素的比例来提供合适的晶格尺寸, 例如以匹配特定的基板或者相对于基板平衡补充的势垒合成物。

[0055] 可以在太阳能电池中包括一个或多个反射结构, 例如反射镜或者布拉格反射器结构, 以将入射光的光子或者由结中辐射复合生成的光子反射回结中。这种结构例如可以设置在下部光生伏打结与基板之间。

[0056] 现在参照图 4, 其例示了本发明的第二实施方式的结构。该结构是根据第一实施方式的结构更详细示例, 尽管为了清楚起见省略了一些方面 (诸如电极)。可以对该第二实施方式进行调整并且按照如上面关于第一实施方式所讨论的各种方式来使用。对技术人员显而易见的, 第二实施方式的特定细节也可以按各种方式用于第一实施方式。例如, 第二实施方式的上部光生伏打结的细节可以用在关于第一实施方式总体讨论的各种不同的太阳能电池结构中。

[0057] 使用金属有机物气相外延 (MOVPE) 在 GaAs 基板 50 上生长第二实施方式的太阳能电池, 但是也可以使用其他外延技术。例示的依次从基板上移除的主要层是下部光生伏打结、隧道结和上部光生伏打结。如图中所示, 下部光生伏打结包括 n 型掺杂 GaAs 体相半导体层 52、第一多量子阱 (MQW) 结构 54 和 p 型掺杂 GaAs 体相半导体层 56。接着提供 AlGaAs 窗口层 58, 随后是隧道层 60。上部光生伏打结包括 n 型掺杂 GaInP 体相半导体层 62、第二多量子阱结构 64 和 p 型掺杂 GaInP 层。

[0058] 下部多量子阱结构包括量子阱材料的数十个薄层, 优选三十层或更多, 该量子阱材料比周围的体相 GaAs 材料具有更长波长的能带边缘。如现有技术中所述, 阱材料的能带边缘优选地扩展至超过 1000nm 的波长, 例如扩展至 1020nm、1040nm 或者甚至达 1100nm, 以便更好地利用入射的太阳光谱。这可以按照诸如在 US2005/0247339 和 US2003/0089392 (这两者以引用的方式并入本文以用于各种用途) 中所述的各种方式来实现。在这里描述的第二实施方式中, 通过使用晶格参数比周围的体相材料和 / 或基板更大的 InGaAs 三元材料, 形成下部结的阱。为了避免形成会使结中载流子复合增加到过度降低效率的程度的晶格缺陷, 由晶格参数相对更小的材料 (在该示例中使用 GaAsP 三元材料) 形成阱之间的量子势垒层, 使得当考虑到层厚度、晶格参数和材料弹性系数时, 量子阱结构具有与基板的晶格参数相匹配的总晶格参数。

[0059] 类似地构造上部量子阱结构, 但是使用在三元 GaInP 材料形成的势垒层之间由四元 InGaAsP 材料形成的多量子阱。在第二实施方式中, 上部结的阱和势垒都是由与周围 GaInP 体相区晶格匹配并且还与 GaAs 基板晶格匹配的材料形成的, 而不是以第一量子阱结构的方式应力或应变平衡 (尽管根据需要可以使用这种方案)。

[0060] 更详细来讲, 第二实施方式的太阳能电池从基板往上的层可以大体如下提供:

[0061] GaAs 基板, 可以使用与 111 平面成 10 度而不是常规的与 [100] 基板成 3 度的 (100) 来切割 (100) 基板, 以协助增加 GaInP 层中第 III 族原子的无序化 (与 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 晶体平面大于 2 度并且优选大于 7 度也是有利的);

[0062] 硅原子 n 型掺杂浓度达到 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的 100nm 厚的 GaAs 层;

[0063] $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 硅原子 n 型掺杂的 2000nm 的 GaAs;

[0064] 被量子势垒间隔开的 50 个量子阱, 每个量子阱都是 6.8nm 厚的 $\text{In}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$, 每个

量子势垒都是 28.6nm 厚的 $\text{Ga}_{0.89}\text{AsP}_{0.11}$, 其中势垒的半厚度在末端阱的外部, 这些阱的特点是 1016nm 处的光致发光峰值和 57.7meV 的半高全宽;

[0065] 未掺杂的 10nm 的 GaAs;

[0066] $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 碳原子 p 型掺杂的 400nm 的 GaAs 发射极;

[0067] 43nm 的 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ p 型窗口;

[0068] 由 p 型重掺杂的 15nm $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ 和以硅原子 n 型重掺杂的 15nm GaAs 构成的隧道结;

[0069] 30nm 的 AlInP, 以硅原子 n 型掺杂的少数载流子反射器;

[0070] $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 硅原子 n 型掺杂并且与 GaAs 晶格匹配的 570nm 的 GaInP;

[0071] 被量子势垒间隔开的 22 个量子阱, 每个量子阱都是 4.4nm 厚的 GaInAsP (参照下面的合成物), 每个量子势垒都是 15.4nm 厚的 GaInP, 这些均与 GaAs 晶格匹配 (或者非常接近匹配, 表现出非常小的应变平衡), 这些阱的特点是在所用的 4 英寸晶片的中心 716nm 处的光致发光峰值和 19.8nm 的 x 射线周期;

[0072] 以 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 锌原子掺杂的与 GaAs 晶格匹配的 60nm GaInP;

[0073] 以 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 锌原子掺杂的与 GaAs 晶格匹配的 40nm GaInP;

[0074] 以 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 锌原子掺杂的与 GaAs 晶格匹配的 30nm AlInP;

[0075] 以 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 碳原子 p 型掺杂 150nm GaAs。

[0076] 接着根据需要添加合适的电极触点和保护层。

[0077] 在上面的层列表中未指定 GaInAsP 量子阱中 In 和 P 的比例。通过改变这些比例, 尤其是 In 和 P 的相对比例, 可以调整阱的能带边缘并且因此调整太阳能电池的特性, 并且可以调整 Ga 和 As 的比例以确保这些阱保持与 GaAs 晶格匹配。根据“Semiconductors: Data Handbook”, O. Madelung, Birkhauser 2004 pp167-168, 对于根据下面式子的所有 y 值, GaInAsP 都可以与 GaAs 匹配:

[0078] $\text{Ga}_{(1+y)/2.08} \text{In}_{1-(1+y)/2.08} \text{As}_y \text{P}_{1-y}$

[0079] 从 $y = 0$ 到 $y = 1$ 值的全部范围为第二量子阱结构的阱提供了约 1.42eV 到 1.9eV 的带隙范围。根据本发明 y 的一个合适值约为 $y = 0.33$, 合成物 $\text{Ga}_{0.66} \text{In}_{0.34} \text{As}_{0.33} \text{P}_{0.67}$ 采用了该值。与 GaAs 晶格匹配的另一个合适的合成物是 $\text{Ga}_{0.705} \text{In}_{0.295} \text{As}_{0.4} \text{P}_{0.6}$, 为厚度为 4.4nm 的量子阱提供了达到 724nm 的吸收。至少从约 0.25 到 0.45 并且可选地从约 0.2 到约 0.5 的 y 值, 适合于与 GaAs 或 Ge 在百分之几 (例如 2%) 内晶格匹配的 GaInAsP 化合物。在这个范围内, 四元 GaInAsP 量子阱适度地增加了上部结的光电流, 并且足以使得上部结的光电流与下部基于 GaAs 的结的光电流匹配, 而不会严重降低上部结的电压输出。在 $y = 0.33$ 时, 阱的能带边缘位于约 70nm, 比体相 GaInP 光生伏打结约 650nm 的能带边缘高了约 40nm。正如在上面图 2 的讨论中提到的, 还可以调整下部结的阱的材料合成物, 以控制能带边缘和类似特性, 从而对优化用于特定光谱条件的太阳能电池提供进一步的控制。

[0080] 图 5 示出了具体实现上面详细描述的本发明的级联器件的上部光生伏打结在实验室试验中测量出的暗电流 (粗黑点)。具体来讲, 使用 InGaAsP 量子阱的试验器件具有约 0.28 的砷比例和约 0.66 的镓比例 (精确的晶格匹配需要约 0.64 的镓比例), 与 GaAs 基本上晶格匹配 (试验器件以非常小的应变平衡生长在阱和势垒之间, 以使本征区晶格常数与基板匹配)。这种合成物位于上面 K. Onabe 参考文献中报道的“不混合间

隙”(immiscibility gap) 内,但是图 5 和图 7 示出了其可以成功生长为具有高发光并因此还具有高辐射吸收效率的薄量子阱结构。

[0081] 暗电流是当结的光生伏打结未被照射但是被在期望的二极管导电方向上以横坐标的电压正向偏压时产生的二极管电流。为了测量级联器件的上部结的暗电流,生长出仅包括上部结的试验器件。

[0082] 由于可以通过开路光电流减去暗电流估计出被试验的结的整体性能,因此较低的暗电流通常表明了改善的太阳能电池性能。由于较高的正向偏压在器件中生成了较大的暗电流,因此其还用于代表在较高照明度下的运行情况。

[0083] 也已经利用 J.P.Connelly 等人在 Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, June 2004, pp355-359 的“Efficiency limits of quantum well solar cells”中描述的“SOL”模型模拟了试验的器件。对单个自由参数(载流子寿命)进行调整以实现适于数据的好模型(表示为实线,“理论总量”),并且这里该载流子寿命的值为 90.0ns。图中所示的值 R_s 是器件的串联内阻抗,它会影响约 10^3A/m^2 以上的暗电流,使得暗电流密度朝着器件偏压的线性函数逐渐减小(注意图 5 是线性对数图)。这种模型还能够基于各种假设示出性能的理论极限以便进行比较。具有三角点的线示出了对于理想二极管运行情况从 Shockley 方程预期得到的较低电流,该理想二极管的运行情况能使本征 p-n 结电场中的载流子扩散与漂移相平衡。具有圆圈点的线示出了当允许电荷载流子的光致复合(光致复合是对于载流子的光致产生来讲必然的逆向过程)时,在辐射极限中期望得到的电流。通过经由与晶格缺陷和相似的不完整性相关联的陷阱态(trap state)的复合,具有加号点的线还允许非辐射 Shockley-Read-Hall 载流子损耗。

[0084] 图 5 中,辐射极限和理想的 Shockley 曲线仅相隔约一个数量级。重要的是,测量的和模拟的暗电流在高偏压和更高的密度下均接近并达到辐射极限曲线。由于暗电流测量中更高的偏压代表太阳能电池正常工作状态下较高的照明度,所以可以看到,在高照明度下该电池接近效率的理论辐射极限,这种情况下对应于标准太阳照明的约 100 ~ 200 倍。这能够通过非辐射机制将载流子损耗降低到可忽略的水平而实现,这反过来表示量子阱和势垒材料的非常好的材料质量以及产生非常高效太阳能电池的能力。

[0085] 为了与图 5 比较,图 6 示出了性能非常差的试验器件的等效暗电流曲线。该器件包含与 GaAs 晶格匹配的基于 GaInP 的上部光生伏打结,其中本征区中已补充了由 GaAs 形成的 5 个量子阱。从图 8 中的量子效率可以看出,这提供了能量明显小于 GaInP 的 1.85eV 带隙的光子的吸收。与仅由 GaInP 形成本征区的结构相比,可以期望额外的吸收范围产生更多的光电流。但是,阱的非常深的性质(即低能量带隙)还意味着结的电压被降低以及暗电流显著增加,使得与图 5 的结相比,太阳能电池结的整体性能受到不利影响。

[0086] 还注意到,图 8 中的量子效率(峰值低于 0.7)远低于图 7 的量子效率(峰值约为 0.95)。这表示本征区中带电杂质造成的电场损耗。

[0087] 详细来讲,图 6 的器件包括:

[0088] 由 $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ n 型掺杂的 GaAs 形成的 500nm 厚的 n 缓冲区;

[0089] 由 $2.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 掺硅的 AlInP 形成的 60nm 少数载流子反射器层;

[0090] 由 $1.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 掺硅的 GaInP 形成的 570nm 体相 n 区;

[0091] 5 次重复的势垒和阱层,势垒 60nm 且由未掺杂 GaInP 形成,阱层 6nm 且由未掺杂

GaAs 形成；

[0092] 未掺杂 GaInP 形成的 100nm 厚的 i 区缓冲区；

[0093] 以 $7.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 掺 Zn 的 100nm 体相 p 区；

[0094] 以 10^{18}cm^{-3} 掺 Zn 的 AlInP 形成的 30nm 的窗口层；以及

[0095] 以 $2.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 掺 C 的 100nm GaAs 罩。

[0096] 在图 6 中可以看到，合适的载流子寿命较短，仅为 23ns，并且约 0.6V 以上的暗电流在所有偏压下受 Shockley-Read-Hall 载流子损耗控制，表示量子阱较差的材料质量和无效的太阳能电池。尽管使用了高的串联电阻 ($2900 \Omega/\text{m}^2$)，模拟的或测量的暗电流也都不能接近圆圈所示的辐射极限，并且测量的暗电流甚至在高偏压下都比根据理想的 Shockley 曲线的电流大几个数量级。

[0097] 图 7 和图 8 示出了在与分别用于图 5 和图 6 的暗电流图的器件相同的器件的实验室试验中测量的内部量子效率（粗黑点）。量子效率是给定波长的光子在器件中被吸收，并且产生的电荷载流子在电触点被收集以及产生流经电池的电流的可能性。当考虑到入射光（例如太阳光谱）的波长依赖性时，量子效率曲线下的区域就与器件生成的总光电流成比例。通过在器件上表面的反射，内部量子效率忽略了光子的损耗。为了只测量上部电池的量子效率，使用波长仅被下部结吸收并且强度足以使下部结光电流不受器件限制的光来照射器件。从而测量的量子效率仅表示上部结的性能。

[0098] 对于图 7 和图 8 中的每个图，执行利用上述 SOL 模型的模拟。该模拟用于计算体相 p 区、体相 n 区和本征 i 区中的各个区对量子效率的贡献。正如所预期的，对于这两个试验器件，本征区的贡献占主要地位，其中在本征区中电场将新的光生载流子快速地分开。在体相半导体材料（两种情况均是 GaInP）的能带边缘处，量子效率从主峰值急剧下降，接着是持续到更高波长的较低台阶。该台阶是由量子阱中波长太长而无法在体相区中被吸收的光子的光吸收造成的，当扩展到更长波长时，GaAs 阱的台阶远大于 InGaAsP 阱的台阶（由于 GaAs 的较小带隙），如上所述，这会造成更高的光电流（更多光子被吸收）但是更低的结电压（结的有效带隙较小）。与图 8 中 5 个 GaAs 阱（每个 6nm）相比，由于量子阱总吸收横截面更大，所以图 7 中更大数量的 InGaAsP 量子阱（22 个阱并且每个 4.4nm）产生了相对更高的台阶。

[0099] 具有五个 GaAs 量子阱的对照器件的特征在于相对差的量子效率，峰值约在 68%。这指示了由界面复合、移位和其他缺陷引起的本征区中带电杂质所造成的电场损耗。相反，具有 22 个 InGaAsP 阱的器件（i 区的贡献占主要地位）具有超过 95% 的峰值量子效率，再次代表了量子阱和势垒中极佳的材料质量。如已经讨论的，为了匹配下部结的光电流，可以容易地调整 InGaAsP 器件中量子阱区的元件结构和合成物以控制量子效率曲线中长波长台阶的尺寸，并由此控制上部结的总光电流。并且，这可以在太阳照射的选择条件的各种范围（包括期望的光谱和强度变化）内实现。

[0100] 图 9 示出了上面详细描述的全级联电池的内部量子效率测量，在图 5 和图 7 中仅示出了该全级联电池的上部结的试验结果。对上部结和下部结的各个结以及组合的两个结分别示出了利用 SOL 模型计算的量子效率（细实线）。对上部电池和组合的两个结示出了测量的内部量子效率（圆圈）。为了进一步比较，以粗实线示出众所周知的 JEC 级联电池的顶部电池的内部量子效率（“Over 30% efficient InGaP/GaAs tandem solar cells” T.

Takamoto et al., Appl. Phys. Lett. 70, 381, 1997)。

[0101] 在 GaAs 能带边缘之上约 880nm (可扩展到约 1040nm) 波长处的台阶是由在下部结的五十个 InGaAs 阱中的吸收造成的。与该台阶相关联的增加的光电流在上部结中与上部结的量子效率曲线中 GaInP 带隙之上的相对较为适中的台阶相匹配, 由于该波长范围内光子的可用性降低, 这会造成下部结的量子效率的对应下降。

[0102] 由于通过引入控制的砷进料量可以对将砷掺入到材料里进行精确的控制, 四元 GaInAsP 的上部结多量子阱结构对于利用诸如 MOVPE 的外延技术进行生长特别便利。其他 V 族元素磷难以掺入到 GaAs 类型的材料中, 并且需要相当高浓度的磷原料或原材料 (通常为磷化氢)。掺入砷则容易的多, 因此通过保持高的磷的进料以及开启和关闭小的并且精确控制的砷进料 (通常是砷化三氢), 可以生长出具有精确砷比例的 GaInP 和 GaInAsP 的交替层。在下面的详细示例中, 将可以看到, 为了生长出交替的 GaInP 和 GaInAsP 层, 进入 MOVPE 室的磷化氢流量保持在掺磷的饱和水平, 而砷则在低得多的水平上被开启和关闭以分别提供阱和势垒。为了按照需要保持与 GaAs 的晶格匹配或者应变平衡的量子阱结构, 三甲基镓 (Trimethylgallium) 在较高和较低的进料浓度之间切换 (例如当三甲基镓进料保持恒定的饱和水平时, 通过开启和关闭两个补充的进口), 分别生成阱和势垒。

[0103] 下面详细地提供了产生与上面概述的第二光生伏打结类似的结构适当的 MOVPE 生长机制。为了清楚起见, 将这里的结结构描述为直接生长在 GaAs 基板上。根据需要, 它当然可以生长在隧道结和 / 或其他结构的顶部, 并且将可以看到, 提供了将阱和势垒与 GaAs 晶格匹配或者提供应变平衡的 MQW 结构的选择。还可以根据需要在量子阱顶部生长其他结构。图 10 中例示了这种机制。

[0104] 1) 与 (111)A 成 10 度的错误定向的 A(100)n-GaAs 基板首先被设置在运行于 100 托压力和 20L/min 的纯氢载体流量下的 MOVPE 反应器中 (Thomas Swan 顶部翻转的 7*2 喷头)。在 150 标准毫升 / 分钟 (sccm) 砷流量下, 基板被加热超过 980 秒的时段, 以达到 720°C 至 730°C 的最大高温计温度 (从 950nm 发射)。在此期间, 从基板上去除表面氧化物。

[0105] 2) 接着基板被冷却至 670°C 的高温计温度, 同时保持砷流量在 150sccm。引入 1.86×10^{-2} cm 摩尔比例的三甲基镓 (TMG) 蒸汽流, 产生以 0.83nm/sec 沉积速率生长的 500nm GaAs (缓冲层)。

[0106] 3) 接着通过将砷流量更换为 250sccm 的磷化氢同时以另外的 4.2×10^{-3} cm 摩尔比例的 TMG 源以及 3.9×10^{-3} cm 摩尔比例的三甲基镓流代替缓冲层 TMG 流, 沉积 15.4nm 的 GaInP 势垒层, 从而产生以 0.38nm/sec 生长速率生长的拉伸应变的 GaInP (53.3% 的 Ga, 46.7% 的 In)。另选地, 利用合适的 TMG 流, GaInP 可以与 51.3% 的 Ga 和 48.75% 的 In 的合成物晶格匹配。

[0107] 4) 通过利用在氢中双重稀释的砷流将 2.3sccm 的砷添加至反应器, 同时将 TMG 更换为另外的 4.2×10^{-3} cm 摩尔比例的 TMG 源, 建立了压缩应变的四元 QW; 产生用于四元合金的 64% 的镓比例。对 $x = 0.64$ 、 $y = 0.32$ (不匹配 2.1×10^{-3} cm 的压缩) 的压缩应变的四元合金沉积 10.3 秒, 得到了 4.4nm 厚的量子阱层。在势垒是晶格匹配的 GaInP 的情况下, 对四元合成物条件进行调整以提供晶格匹配的合成物。

[0108] 5) 接着通过更换 TMG 源来沉积进一步的 GaInP 势垒层, 使得镓比例返回到 53.3% 并将砷从反应器中排出。得到的 MQW 具有 5×10^{-4} 的残余拉伸应变, 它可以通过对生长温度

或者四元 TMG 流的细微调整而被优化为真应变平衡结构。

[0109] 6) 重复过程步骤 4 和 5 以建立通常 37 个应变补偿的 GaInAsP/GaInP 周期的多量子阱结构。另选地, GaInP 和 GaInAsP 可以晶格匹配。

[0110] 图 11 例示了上面讨论的图 3 和图 4 的结构的进一步变型。根据这种变型, 在一些或全部的四元 InGaAsP 量子阱 72 内生长 GaAs 子阱 70, 使得 InGaAsP 层将各个 GaAs 子阱 70 与各个势垒层 74 分开, 其中势垒层 74 可以由图中例示的 GaInP 三元材料构成。如上面讨论的, 量子阱结构可以是晶格匹配的, 或者部分 (诸如 InGaAsP 层) 可以包含少量应变。

[0111] 如上所述或者在特定的示例中, 四元合成物可以是接近于通过利用 GaAs 基板使量子阱具有约 735nm 波长的吸收能带边缘的合金, 即 $\text{Ga}_{0.62}\text{In}_{0.38}\text{As}_{0.34}\text{P}_{0.66}$ 。四元层的厚度应当足够小以便不被相位分离。InGaAsP 层提供了从 GaInP 到 GaAs 的过渡材料, 该过渡材料包含 As, 因此提高了 GaInP 到 GaAs 的界面质量。在 GaInP 势垒到 GaAs 阱之间直接过渡的量子阱结构具有从含 As 不含 P 到含 P 不含 As 的界面变化, 并且主要由于非辐射复合集中在阱-势垒界面上, 因此该量子阱结构表现出相对差的发光产额 (luminescence yield)。

[0112] 图 11 的阶梯式多量子阱结构的典型尺寸可以是对于 InGaAsP 层厚度为 1.7nm 而对于 GaAs 层的厚度为 2.0nm, 从而实现在约 850nm 处辐射。基于仅作为势垒材料的四元合成物和作为阱材料的 GaAs 的多量子阱结构并不提供任何束缚的电子态。因此需要 GaInP 势垒层以使得该结构能够运行。

[0113] 下面的表提供了能够生长以例示图 11 的阶梯式阱结构的器件或结的结构细节。该表适当地提供了层的层厚度、掺杂类型、 cm^{-3} 为单位的掺杂浓度和 nm 为单位的光致发光波长。

[0114]

功能	重复	材料	厚度 nm	掺杂类型	掺杂浓度	光致发光波长 nm
罩		GaAs	200	Si	1.0×10^{18}	
发射极		GaInP	200	Si	4.0×10^{18}	
势垒	50	GaInP	15		未掺杂	
台阶	50	GaInAsP	17		未掺杂	730
阱	50	GaAs	17		未掺杂	855
台阶	50	GaInAsP	17		未掺杂	730
间隔区		GaInP	50		未掺杂	
基底		$\text{Al}_{0.45}\text{GaAs}$	200	C	1.0×10^{19}	
缓冲层		GaAs	200	C	1.0×10^{18}	

[0115] 上述的光生伏打结和太阳能电池可以特别地用于聚光太阳能电池, 其中太阳光通常被会聚到约 50 到 1000 倍之间并且被引导至通常每个的表面积仅仅约为 0.1nm^2 到 200nm^2 的聚光太阳能电池。如图 12 中例示的这种系统, 可以包括例如聚光器元件 80、多个太阳能电池 82 和电力管理电路 84, 电力管理电路 84 从太阳能电池收集电力用于适当的向前供应 (onward supply)。跟踪系统 86 可用于确保聚光器适宜地指向太阳以使聚光太阳能电池尽可能运行在最佳效率。可能需要冷却装置 88 将太阳能电池保持在合适的工作温度。图 12 中计算机化的控制单元 90 整合了对各个子系统的控制。

[0116] 尽管已经描述了特定的实施方式, 但是显而易见的是, 可以在不脱离本发明范围的情况下进行各种修改。例如, 尽管已经描述了各种材料和厚度的量子阱、势垒和其他层,

但是并不排除所述结构内不同特性的附加层,例如具有另选合成物和 / 或厚度的一个或多个阱或势垒。已经提到二元和三元半导体材料,如果适宜的话,可以采用对这些材料的修改(包括合适的三元和四元材料)。

[0117] 由 GaInP 形成的体相半导体区还可以由例如具有相似晶格尺寸和 / 或带隙特征的其他材料形成,例如密切相关的四元合成物(包括具有附加 Al、As、N 或 Sb 的基于 GaInP 的四元物),上部电池势垒结构也可以如此。

[0118] 尽管已经描述了诸如 GaAs 的一些基板,但是如果适宜的话,可以使用诸如虚拟的缓和基板的其他基板材料。类似地,也可以使用不同材料、特性和厚度的体相半导体层,包括 p 掺杂和 n 掺杂机制的反转等。

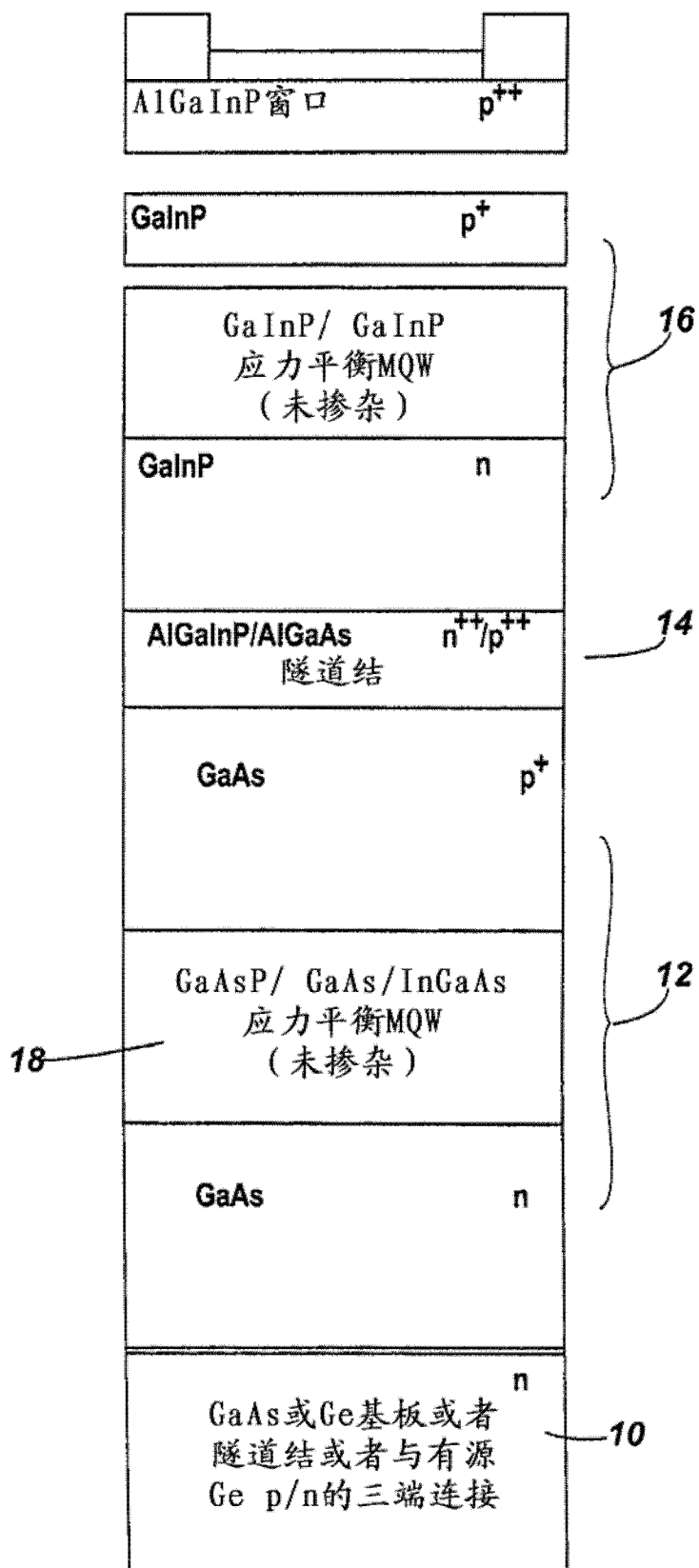


图 1

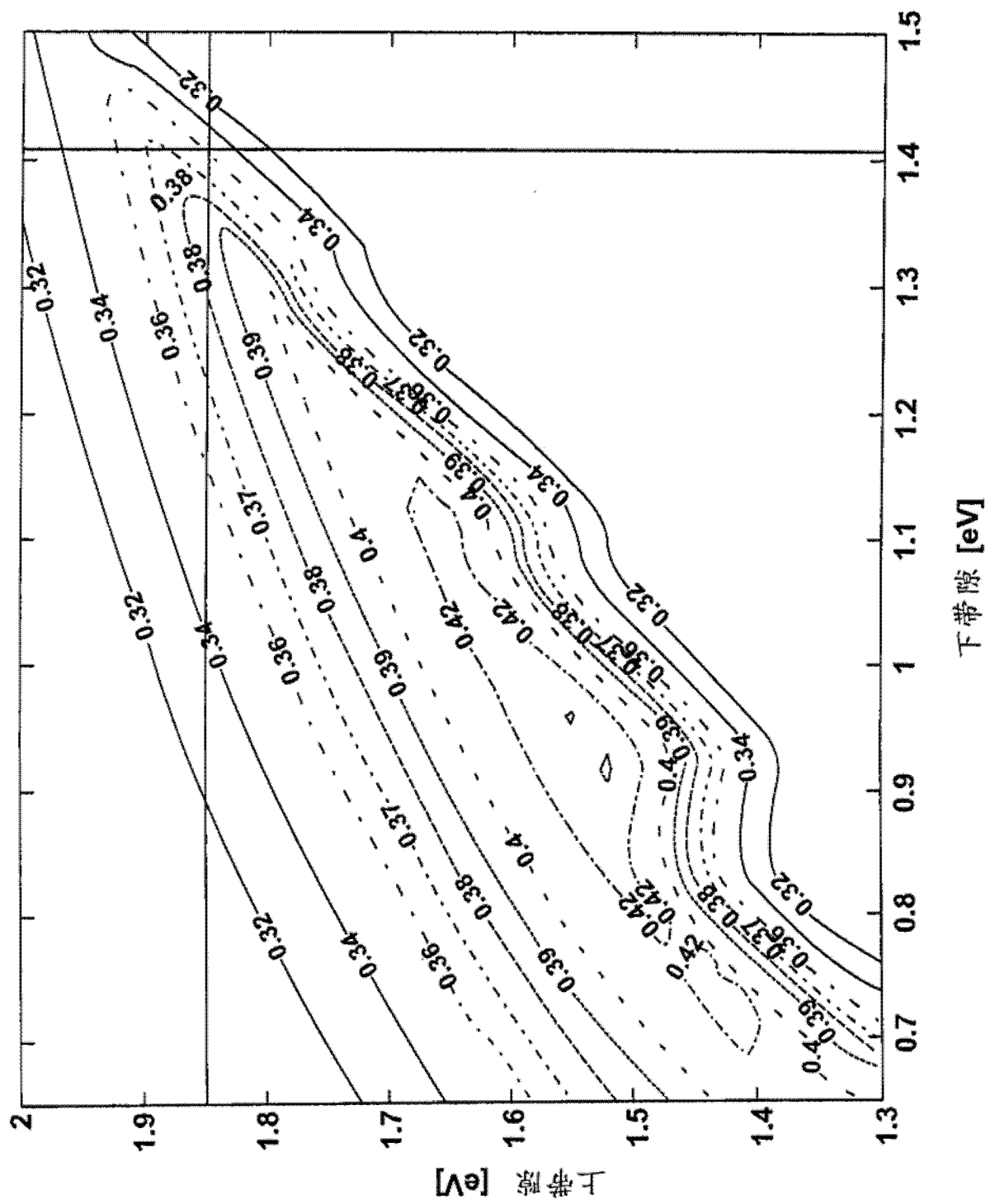


图 2

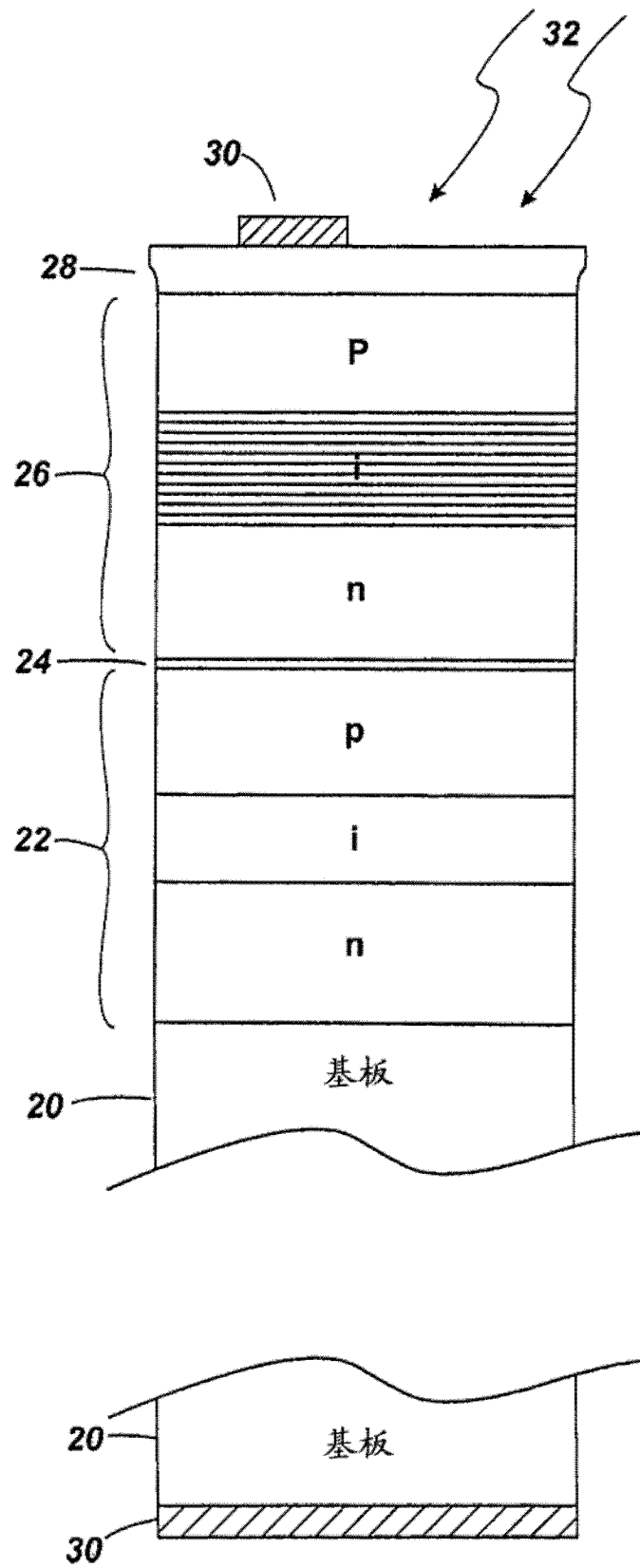


图 3

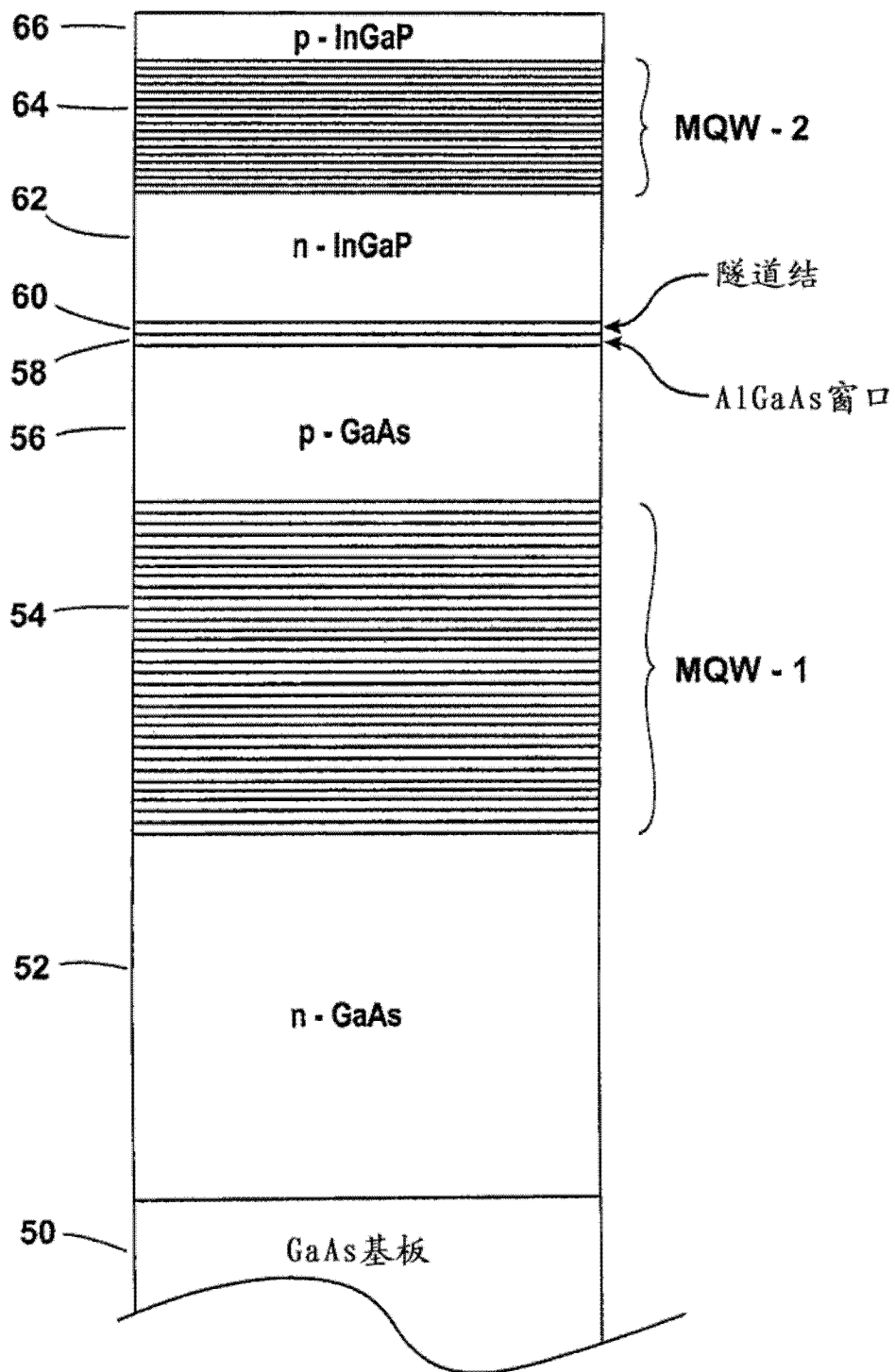


图 4

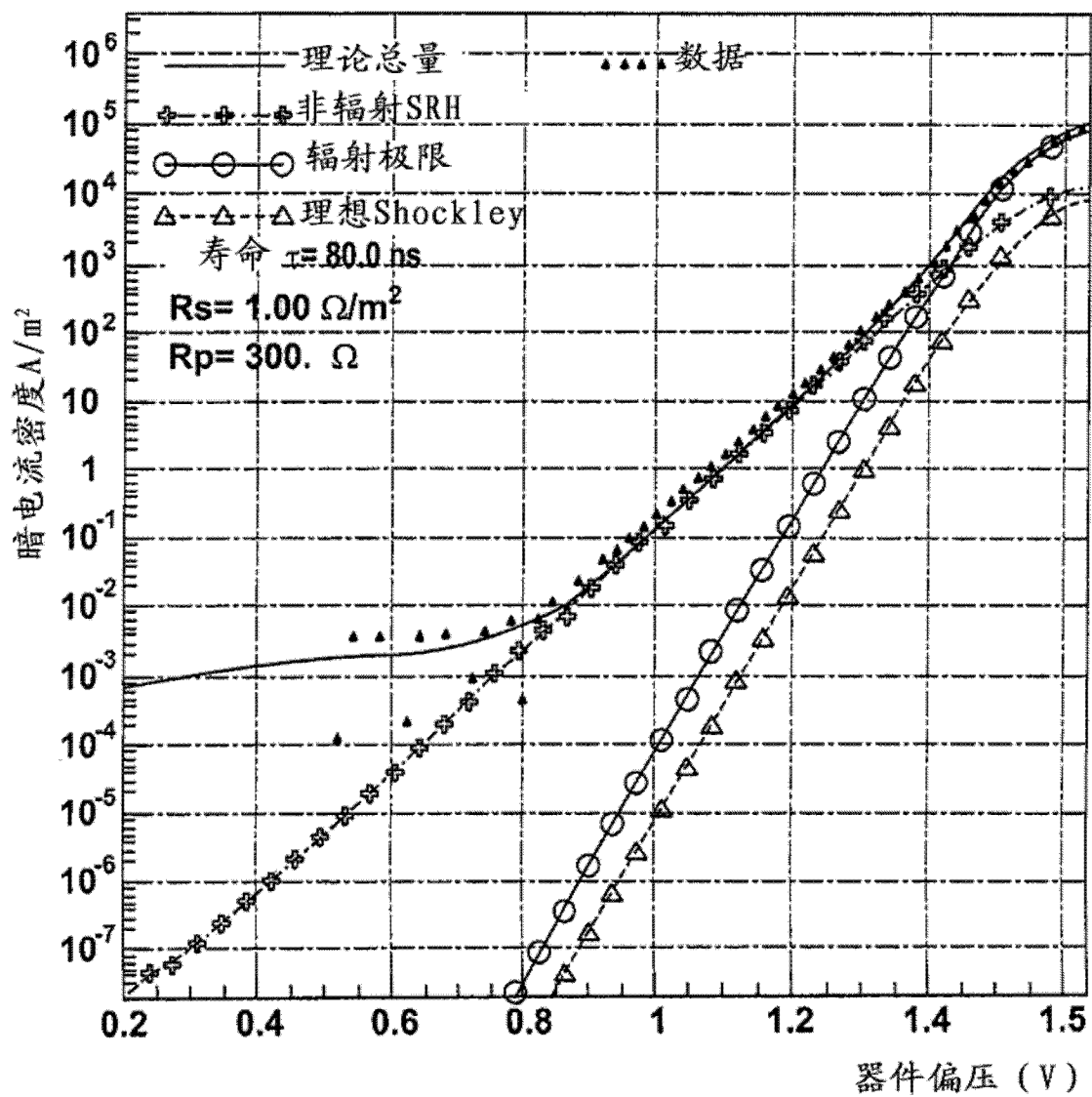


图 5

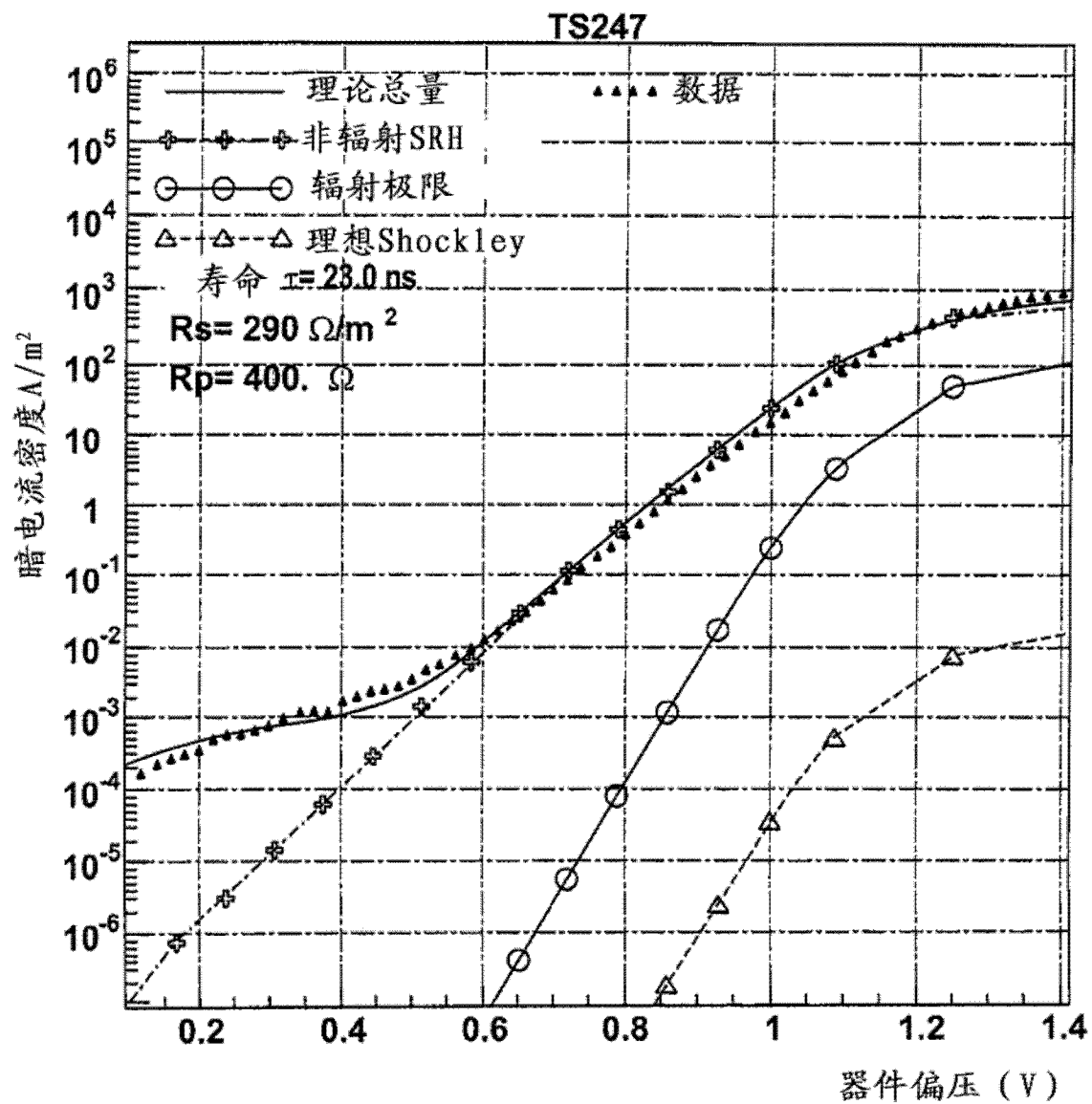


图 6

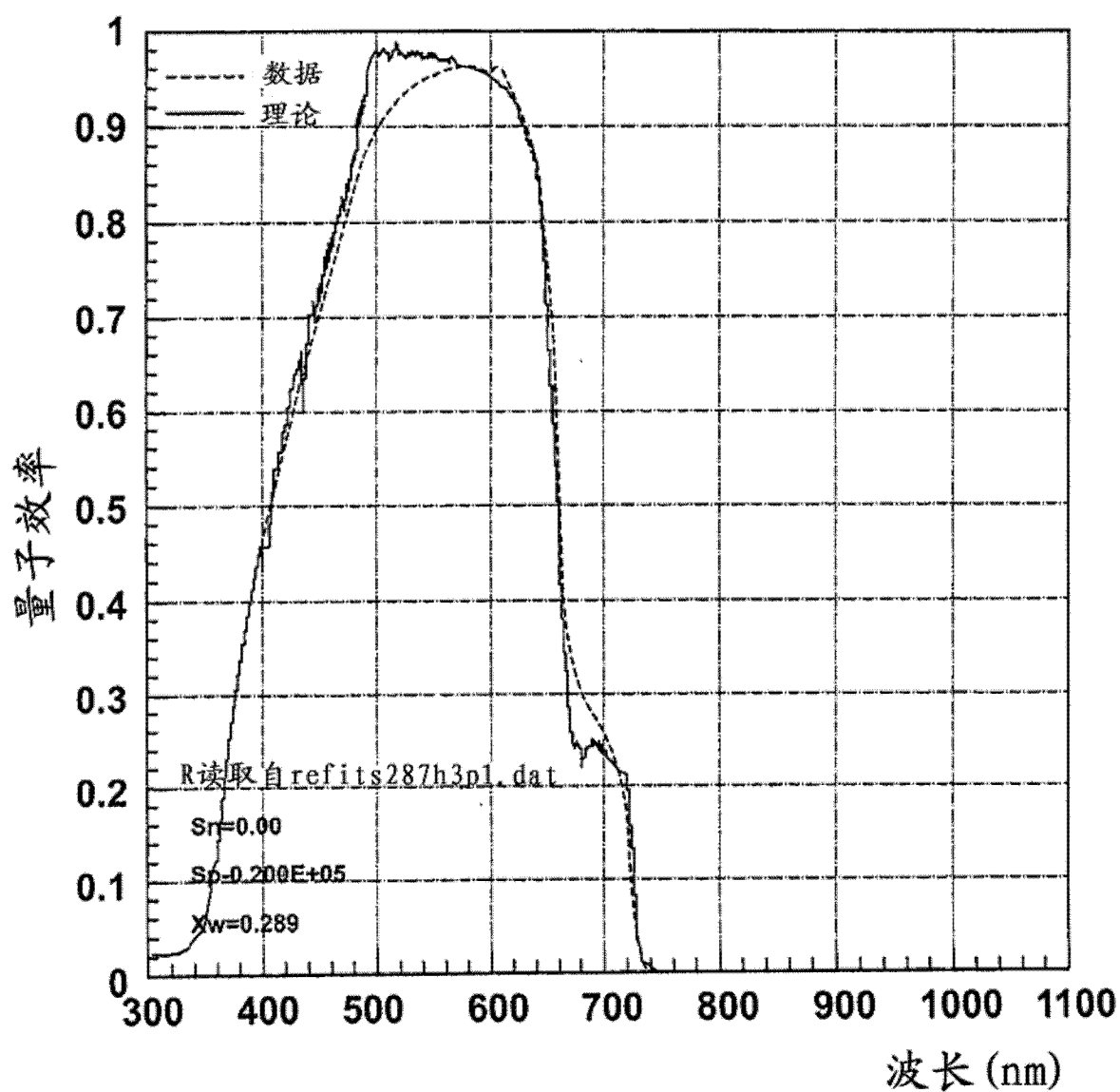


图 7

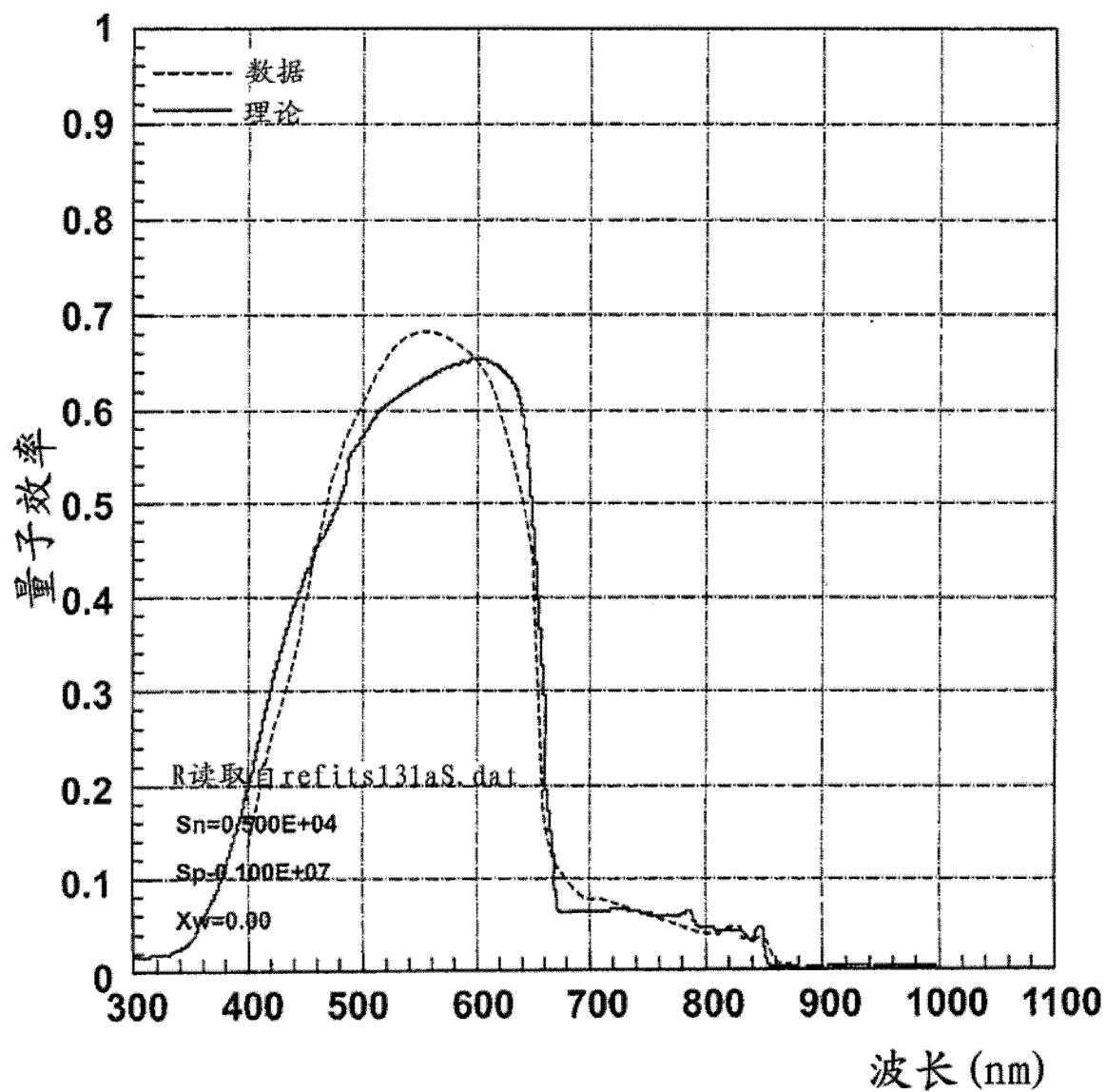


图 8

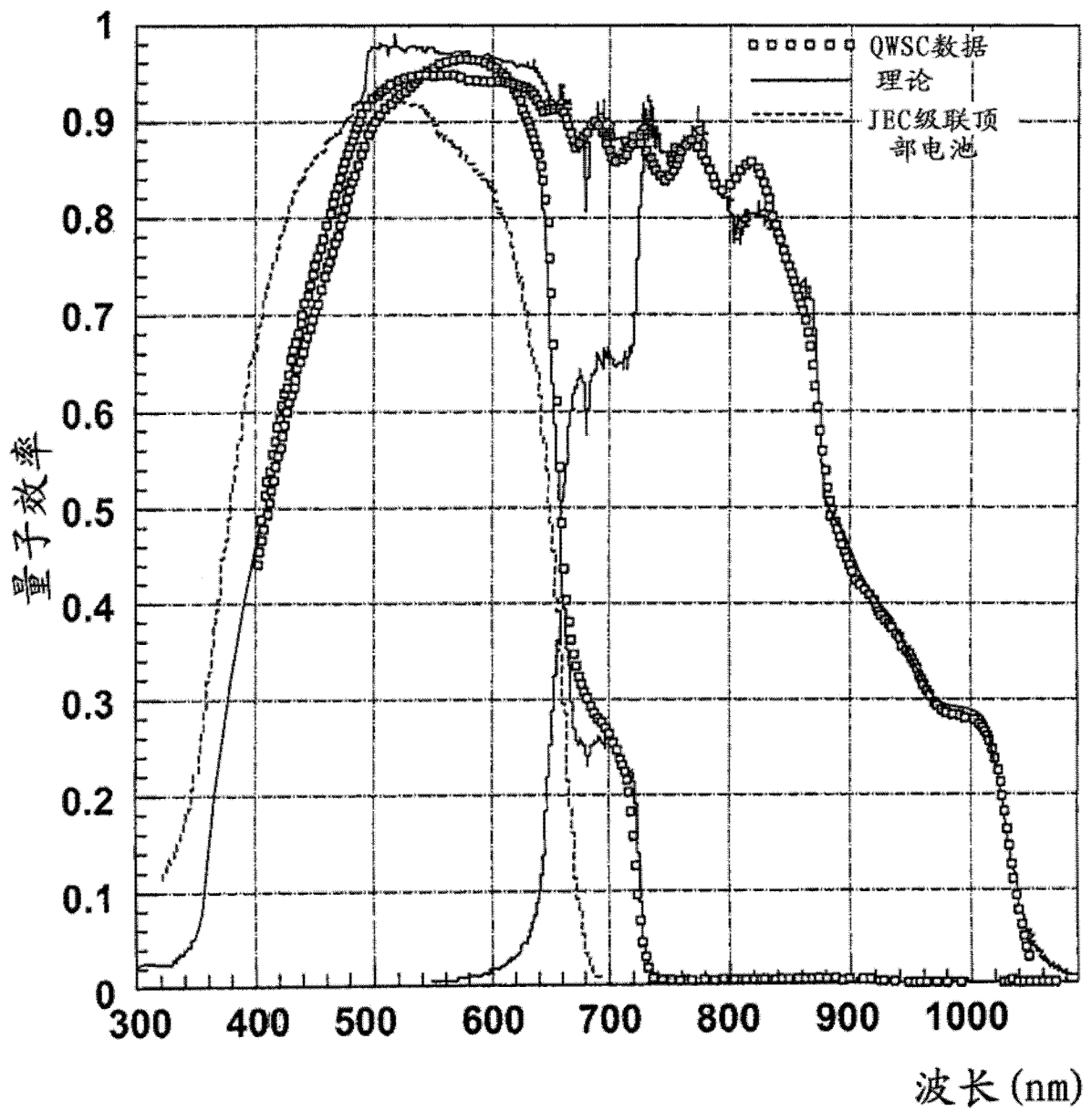


图 9

持续时间 (秒)	砷进料 (毫升/分钟)	磷化氢进料 (毫升/分钟)	TMG进料 (摩尔比例)	TMI进料 (摩尔比例)	备注
980	150	0	0	0	加热到720℃, 去除氧化物
?	150	0	0	0	冷却到670℃
600	150	0	1.86×10^{-2}	0	500 nm GaAs 缓冲层
31.6	0	250	4.2×10^{-3}	3.9×10^{-3}	12 nm GaInP势垒
10.3	2.3	250	7.7×10^{-4}	3.9×10^{-3}	44 nm GaInAsP 阱
31.6	0	250	4.2×10^{-3}	3.9×10^{-3}	12 nm GaInP势垒

重复37次

图 10

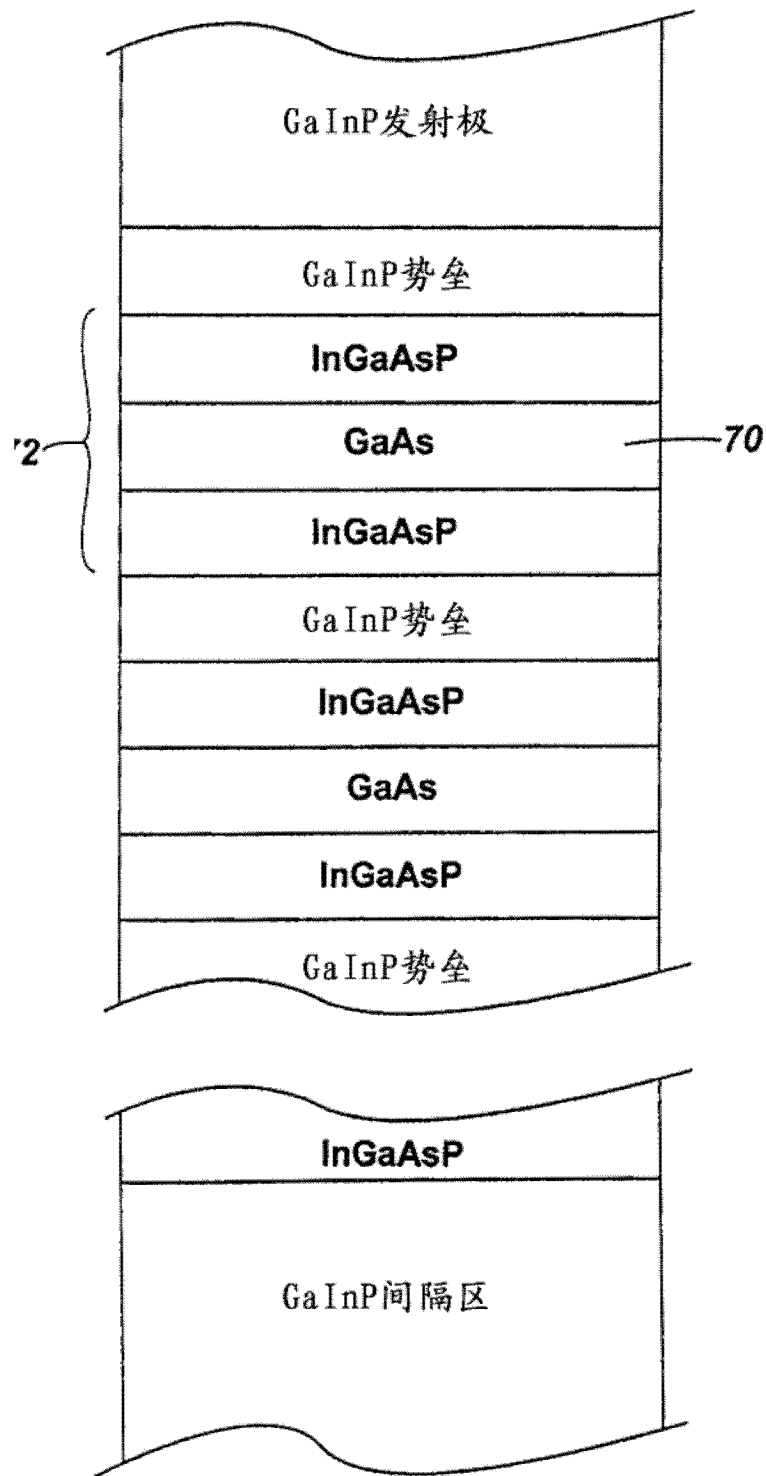


图 11

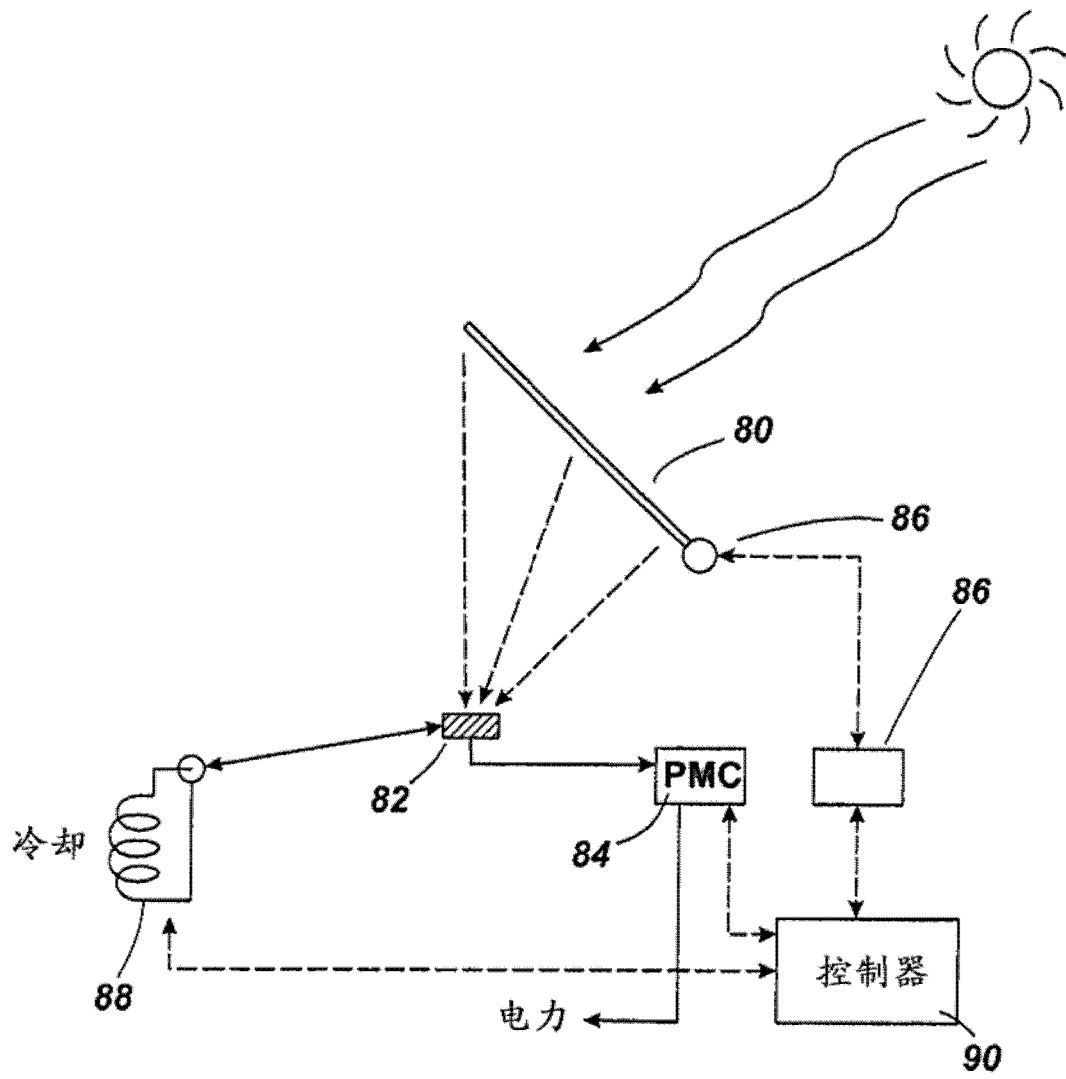


图 12