

Температурная стабильность контактных систем фотоэлектрических преобразователей на основе GaSb

© В.П. Хвостиков[¶], С.В. Сорокина, Н.С. Потапович, Ф.Ю. Солдатенков, Н.Х. Тимошина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 декабря 2013 г. Принята к печати 25 декабря 2013 г.)

Исследована инициированная температурная деградация контактных систем Cr–Au, Cr–Au–Ag–Au, Ti–Pt–Au, Ti–Pt–Ag, осажденных на поверхность *p*-GaSb методами магнетронного распыления и резистивного испарения. Установлено, что фотоэлектрические преобразователи с контактной сеткой на основе Ti–Pt–Ag характеризуются максимальной термической стабильностью. Фотоэлементы с золото-содержащими контактными композициями на основе Cr–Au и Ti–Pt–Au с ростом температуры имеют высокий темп деградации, что может потребовать при эксплуатации более эффективной системы теплоотвода.

1. Введение

Одним из важнейших вопросов при эксплуатации фотоэлектрических преобразователей является вопрос их надежности в условиях повреждающего воздействия радиации, влажности и тепловой нагрузки. Помимо постоянной термической нагрузки в период наземной суточной эксплуатации или при заходе космических аппаратов с солнечными модулями на борту в тень Земли и выходе из нее фотоэлементы дополнительно подвергаются многократному термоциклированию. В обоих случаях внутри фотоэлектрического преобразователя возникают значительные температурные напряжения из-за разницы коэффициентов теплового расширения различных полупроводниковых слоев, контактных, просветляющих, защитных покрытий, приводящих к снижению ресурса работы фотоэлементов или к их механическому повреждению. Скорость деградации солнечного модуля, т.е. темп постепенного снижения его выходной мощности, и срок его службы, т.е. период ухудшения характеристик до критических значений или полного отказа, в большой степени будут определяться не только температурным воздействием, но и стабильностью к коррозии используемых материалов. В частности, высокая температура эксплуатации фотоэлементов отрицательно влияет на надежность работы их электрических контактов, на скорость протекания коррозионных процессов в металлах и образование окисных пленок.

В данной работе приводятся результаты исследований термически инициированной деградации золото- и серебросодержащих контактов к фотоэлектрическим преобразователям на основе GaSb.

2. Изготовление фотоэлектрических преобразователей

В фотоэлементах, как и во многих других современных полупроводниковых приборах, контакт формирует-

ся к структурам с мелко залегающим *p*–*n*-переходом. Поэтому при разработке фотоэлементов стоит задача не только воспроизвести электрофизические свойства контакта, добиться его надежности и стойкости к деградации, но и получить минимальное смещение границы металл–полупроводник как на этапе формирования контактной сетки, так и при эксплуатации фотоэлектрического преобразователя.

Приборная структура фотоэлементов на основе GaSb формировалась методом двухстадийной диффузии цинка из газовой фазы в подложки *n*-GaSb [1,2]. Исследовалась деградация золото- и серебросодержащих контактных систем, осажденных на поверхность *p*-GaSb методами магнетронного распыления и резистивного испарения. В качестве объекта исследования были выбраны композиции Cr–Au, Cr–Au–Ag–Au, Ti–Pt–Au, Ti–Pt–Ag. Толщины слоев Ti или Cr и слоев Pt составляли соответственно 10–30 и 30 нм. Общая толщина контакта достигала $d_{\Sigma} \approx 1$ –1.5 мкм. Особенности формирования металлизации в указанных системах к фотоэлектрическим преобразователям на основе GaSb посвящена работа [3].

Использовались две схемы изготовления контактной сетки на фронтальной (лицевой) стороне структуры. Первый способ заключался в предварительном напылении „тонкого“ (до 0.3 мкм толщиной) контакта с его последующим гальваническим утолщением золотом до значения d_{Σ} . По этой схеме изготавливались фотоэлементы с фронтальной контактной сеткой на основе Cr–Au и Ti–Pt–Au. Во втором способе применялась двухслойная литография с использованием LOR (lift-off resist), что позволяло осаждать утолщенный (1–1.5 мкм) многослойный контакт (Cr–Au–Ag–Au, Ti–Pt–Ag) в ходе единого процесса напыления. Для всех фотоэлектрических преобразователей сплошной контакт к тыльной поверхности *n*-GaSb формировался на основе системы Au(Ge)–Ni–Au с последующим гальваническим утолщением золотом.

При изучении вопросов деградации можно выделить две основные задачи: определение предельно допустимых условий эксплуатации фотоэлектрического преоб-

[¶] E-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru

разователя и исследование поведения его характеристик в режимах работы, близких к рекомендуемым, т.е. не приводящим к существенному изменению свойств фотоэлемента. Рабочие температуры фотоэлектрических преобразователей обычно не превышают 50–70°C при их использовании в солнечных батареях [4–8] и термофотоэлектрических генераторах [9].

Цель данной работы заключалась в определении наименее деградирующих контактных систем к *p*-GaSb, применяемых для формирования контактной сетки к фотоэлектрическим преобразователям разного назначения. Сравнение и оценка наиболее стабильной контактной композиции проводились на фотоэлементах площадью $3.5 \times 3.5 \text{ мм}^2$ путем их тестирования на устойчивость к постоянной тепловой нагрузке. Для ускорения экспериментов деградация фотоэлектрических преобразователей исследовалась в условиях их перегрева до температуры $T = 200^\circ\text{C}$, которая соответствовала примерному пределу работоспособности контактных слоев и покрытий (т.е. $T \approx 150\text{--}200^\circ\text{C}$) и значительно превышала $T \approx 80\text{--}85^\circ\text{C}$, рекомендуемую стандартами [10]. Прогрев фотоэлементов осуществлялся с использованием галогеновых ламп.

3. Смещение границы металл—полупроводник в процессе изготовления контакта

Как правило, технологический процесс формирования омического контакта состоит из двух основных этапов — непосредственно создание металлизации и дальнейшая термическая обработка (вжигание контакта). Особое значение при этом уделяется контролю смещения границы металл—полупроводник, которое может быть определено с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Глубины проникновения контакта в GaSb для разных температур, металлов и способов подготовки поверхности показаны на рис. 1–3.

Способ подготовки поверхности структур перед напылением контактных покрытий может существенно влиять на электрические характеристики фотоэлектрических преобразователей, а также на воспроизводимость полученных результатов. Ранее в [3] сообщалось, что при изготовлении фотоэлементов с контактами Cr—Au как обработка поверхности в растворе соляной кислоты, так и ионно-лучевое травление подконтактных областей давали возможность воспроизводимо изготавливать фотоэлементы с высокими значениями фактора заполнения нагрузочной характеристики. Для контактных систем с подслоем титана рекомендовалось ионно-лучевое травление приповерхностной области *p*-GaSb, которое способствовало как снижению удельного сопротивления ρ_c , так и улучшению адгезии контактных покрытий к полупроводнику. Полученные в данной работе РЭМ-фотографии сколов фотоэлементных структур с металлизацией на основе Cr—Au (рис. 3, *b*) показали, что

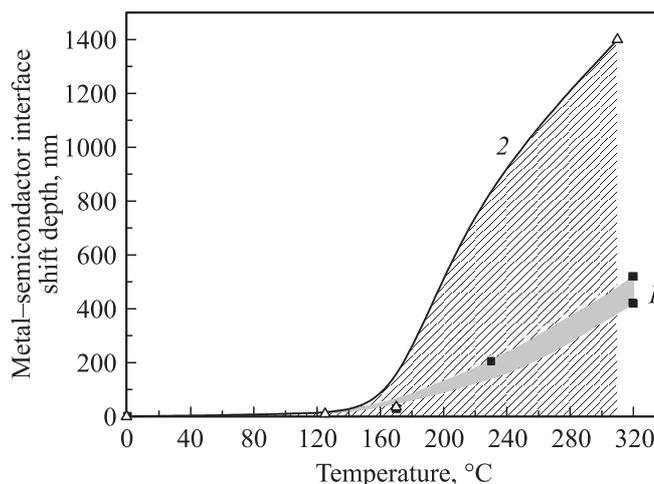


Рис. 1. Зависимость смещения фронта металл—полупроводник в процессе вжигания контакта для двух способов подготовки поверхности перед напылением Cr—Au. Заштрихованные области под кривыми показывают разброс значений глубины проплавления контакта при ионно-плазменной очистке поверхности (1) и обработке пластины в $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (2).

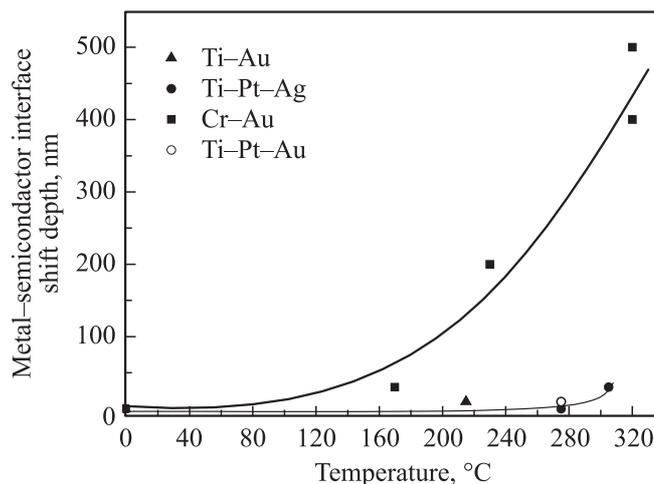


Рис. 2. Зависимости максимального смещения границы металл—полупроводник для разных контактных систем при ионно-плазменном травлении поверхности перед напылением контакта.

при напылении указанной контактной системы способ предварительной очистки поверхности существенным образом сказывается на резкости и смещении границы металл—полупроводник, происходящем в процессе вжигания контакта. При ионно-плазменной обработке поверхности (рис. 3, *a*) непосредственно перед напылением контакта проникновение металла в полупроводник в процессе его последующего вжигания происходит относительно равномерно, глубина смещения не превышает критических для фотоэлемента значений [3]. Обработка подложек GaSb в разбавленной соляной кислоте приводит к крайне неравномерному смещению фронта

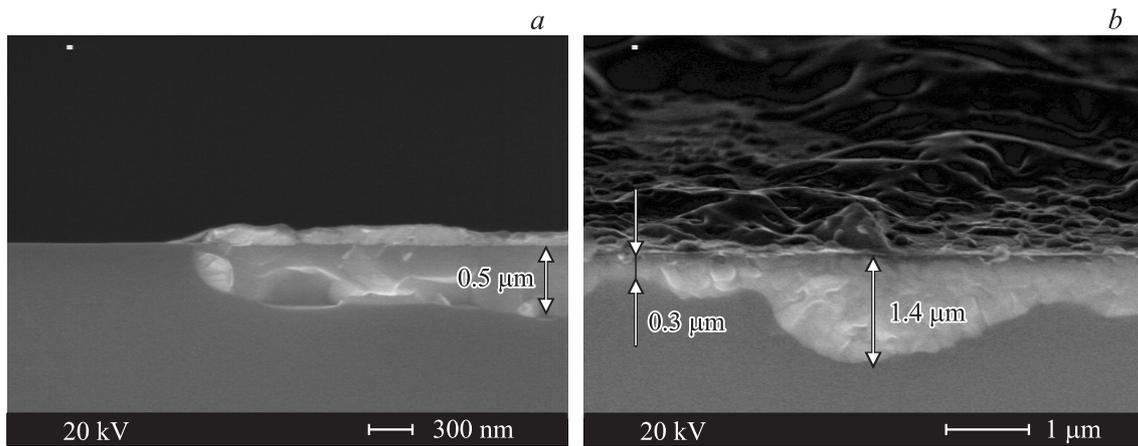


Рис. 3. РЭМ-фотография скола структуры GaSb с контактом на основе Cr–Au после отжига в атмосфере водорода: *a* — $T \approx 320^\circ\text{C}$, ионно-лучевое травление поверхности; *b* — $T \approx 310^\circ\text{C}$, обработка поверхности в $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$. Исходная толщина термически напыленного контакта ~ 0.2 мкм.

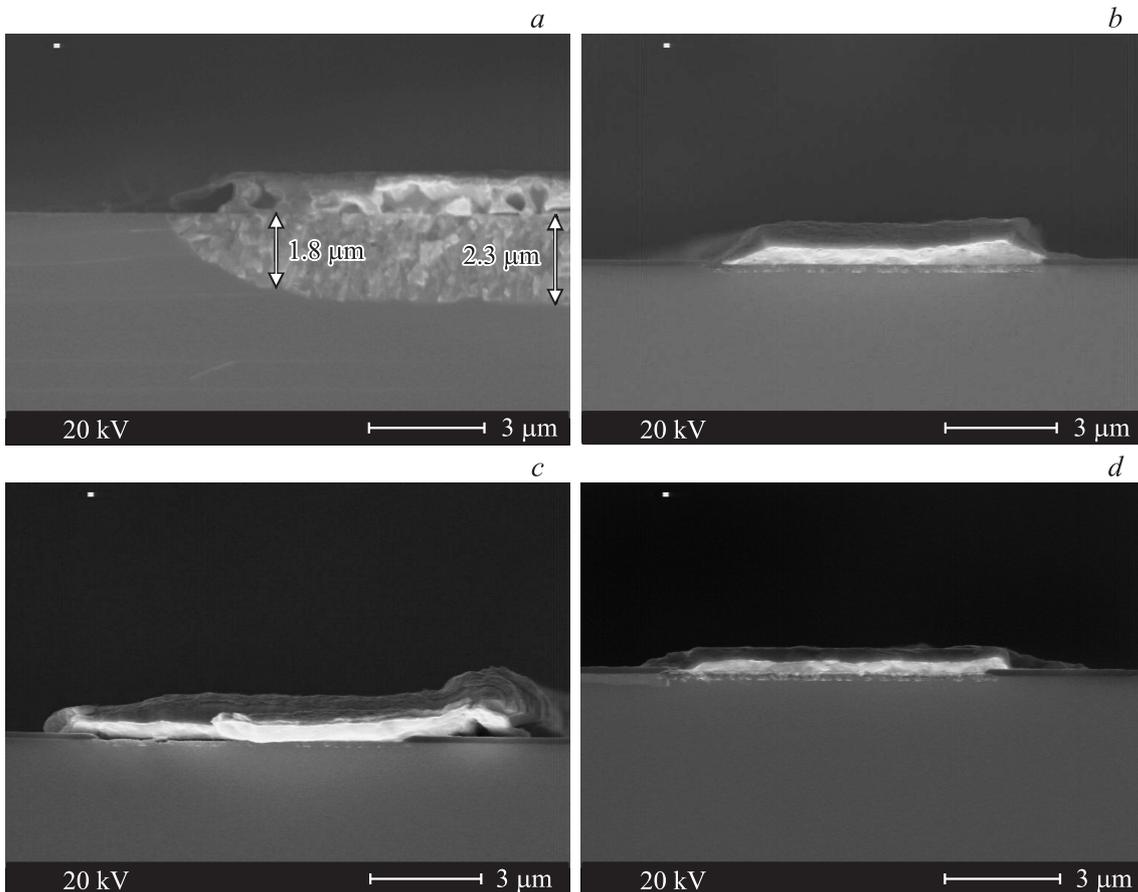


Рис. 4. Фотографии скола структуры GaSb-элемента с контактом на основе Cr–Au (*a*), Cr–Au–Ag–Au (*b*), Ti–Pt–Au (*c*) и Ti–Pt–Ag (*d*) после прогрева при $T \approx 190\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 22 мин.

металл–полупроводник даже при относительно низких температурах вжигания. Одновременно наблюдаются как стабильность границы на некоторых участках металлического покрытия, так и глубокое проникновение золота в GaSb (до 500–800 нм при температуре 215°C),

что может приводить к возрастанию токов утечки p – n -перехода фотоэлемента.

Осаждение Ti–Pt–Ag и Ti–Pt–Au проводилось нами в дальнейшем только с использованием ионно-плазменной очистки поверхности фотоэлектрической

структуры. При отжигах указанных контактных систем вплоть до температуры 300°C не было замечено существенного проникновения металлов в полупроводник.

4. Ускоренная термическая деградация контактных систем различных типов

Помимо высокой электро- и теплопроводности материалы контактов должны иметь высокую химическую стойкость, механическую прочность и минимальную эрозию. Как правило, контактные системы лишь частично удовлетворяют всем перечисленным требованиям.

Среда, в которой эксплуатируются электрические контакты, оказывает существенное влияние на их надежность. Так, на верхнем слое контактной системы при взаимодействии с атмосферой могут образовываться различные пленки. Как правило, одним из компонентов этой пленки является металл контакта, другим — кислород, сера и прочие химические реагенты.

Золото в качестве верхнего проводящего и защитного слоя контактной системы не подвержено заметному окислению даже при высокой температуре. Серебро также достаточно устойчиво в чистой атмосфере. Однако под влиянием сероводорода H_2S , находящегося в атмосфере, на поверхности металла образуется тонкая пленка сернистого серебра Ag_2S , увеличивающая переходное электрическое сопротивление. Кроме того, серебряные покрытия тускнеют под влиянием озона. В связи с этим в работе исследовались как контактные системы с проводящим слоем Ag (Ti-Pt-Ag), так и серебро-содержащие композиции с дополнительно нанесенным верхним тонким слоем золота (Cr-Au-Ag-Au).

Исследования временной стабильности контактов требуют экспериментов с прогревом при повышенной температуре в течение длительного времени. Однако для предварительной оценки температурной деградации

Таблица 1. Результаты изменения фототока элементов с разными контактными системами после прогрева при температуре 190–200°C при засветке солнечным излучением в условиях околоземного космоса (АМО) и в наземных условиях (АМ1.5G)

Тип контакта	Время прогрева, мин	Плотность фототока, mA/cm^2	
		АМО	АМ1.5G
Cr-Au	0	39.1	30.1
	43	5.8	4.5
Cr-Au-Ag-Au	0	39.0	29.9
	1436	24.9	19.2
Ti-Pt-Ag	0	40.7	31.4
	6224	40.7	31.3
Ti-Pt-Au	0	40.1	31.5
	115	40.7	31.3

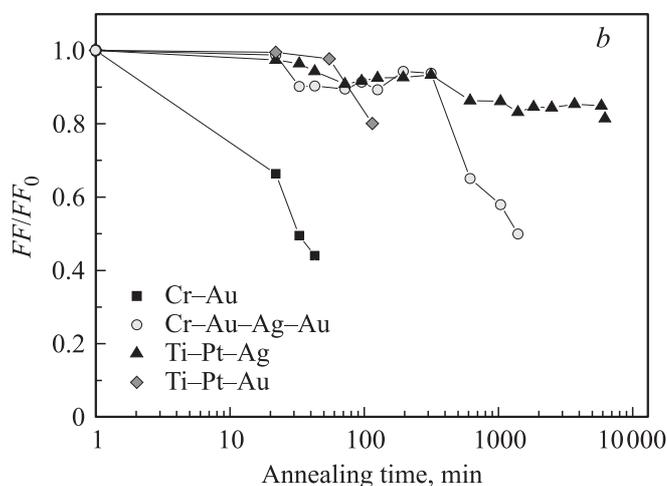
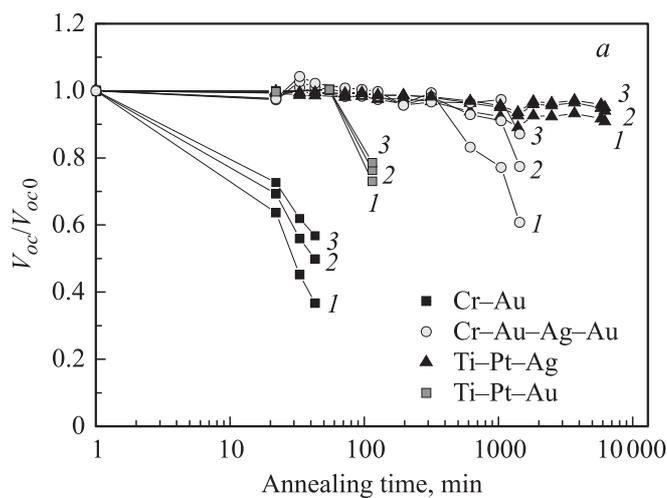


Рис. 5. Изменение напряжения холостого хода V_{oc} (a) и фактора заполнения нагрузочной характеристики FF (b) (нормированные значения) фотоэлементов с разными контактными системами при прогреве до температуры $T \approx 200^\circ C$. a — плотность фототока, mA/cm^2 : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3. b — плотность фототока $1 mA/cm^2$.

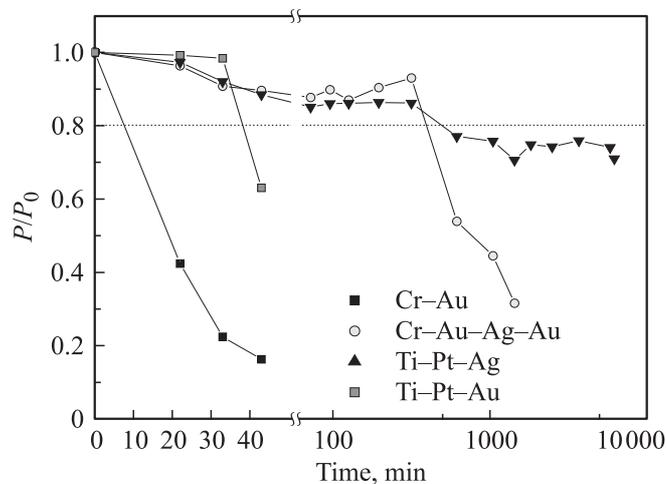


Рис. 6. Изменение мощности в фотоэлементах с разными контактными системами в условиях прогрева при $200^\circ C$. Данные приведены для условий засветки, соответствующей плотности фототока $1 A/cm^2$.

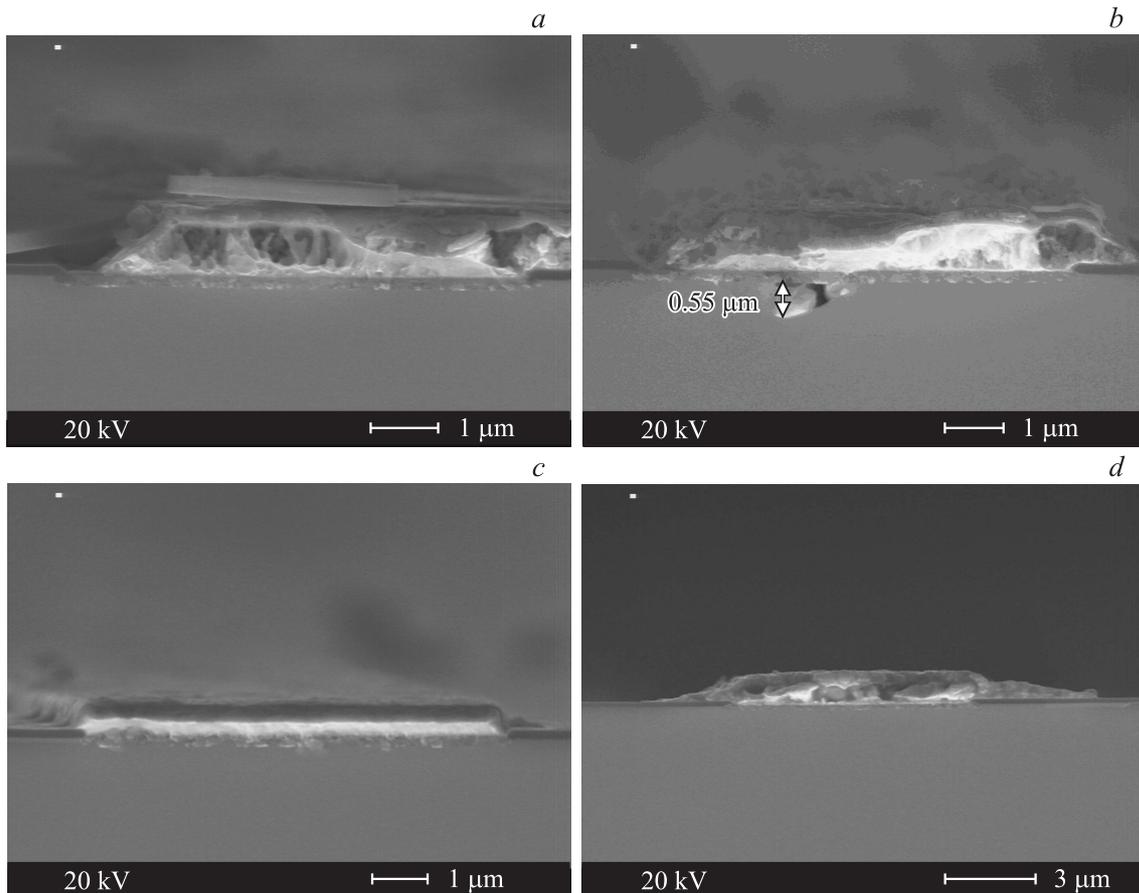


Рис. 7. Фотографии сколов структуры GaSb-элемента после окончания прогрева при $T = 200^\circ\text{C}$. Тип контакта: *a, b* — Cr–Au–Ag–Au, *c* — Ti–Pt–Au ($d_\Sigma \approx 0.5$ мкм), *d* — Ti–Pt–Ag.

контактов и для изучения поведения фотоэлектрических преобразователей в условиях перегрева удобно сократить продолжительность эксперимента за счет увеличения термической нагрузки. Ускоренная тепловая деградация контактов осуществлялась в данной работе путем прогрева фотоэлектрических преобразователей с контактными системами разных типов (Cr–Au, Cr–Au–Ag–Au, Ti–Pt–Au, Ti–Pt–Ag) на воздухе при температуре $T = 200^\circ\text{C}$.

Повышение температуры влияло как на параметры фотоэлектрических преобразователей, так и на внешний вид контактов. Эксперименты показали, что после (20–30)-минутной термической нагрузки контактная сетка Cr–Au имела наихудшую адгезию и наименее планарную поверхность. На РЭМ-снимках сколов структур наблюдалось значительное (~ 2 мкм) смещение границы металл–полупроводник в глубину структуры, превышающее глубину залегания p – n -перехода (рис. 4, *a*). Наиболее сильное уменьшение фактора заполнения нагрузочной характеристики FF и напряжения холостого хода V_{oc} было зарегистрировано именно для фотоэлектрических преобразователей с металлизацией на основе Cr–Au (рис. 5). При этом 30-минутный прогрев при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ (как и прогрев при $T = 250^\circ\text{C}$ в

течение 2–3 мин) приводил к критическому ухудшению вольт-амперных характеристик. Наиболее стабильными характеристиками обладали фотоэлементы с контактами на основе Cr–Au–Ag–Au и Ti–Pt–Ag, полученные без дополнительного гальванического утолщения контактной сетки. Для контактов Cr–Au–Ag–Au, Ti–Pt–Au и Ti–Pt–Ag смещения границы металл–полупроводник на РЭМ-фотографиях не наблюдалось (рис. 4, *b–d*).

В табл. 1 приведены результаты измерения спектральной fotocувствительности элементов с разными контактными системами. Характеристики снимались до и после (табл. 2) прогрева, т.е. на момент заметной деградации образцов с Cr–Au-, Ti–Pt–Au-, Cr–Au–Ag–Au-металлизацией или на момент прекращения испытаний по воздействию температуры на Ti–Pt–Ag-контакты. Все фотопреобразователи были изготовлены в одном технологическом цикле на одной полупроводниковой пластине, поэтому изначально имели близкие по значению плотности фототока. Следует подчеркнуть, что влияние утечек p – n -перехода на спектральную зависимость фотоэлемента зависит от уровня засветки и при высоких концентрациях солнечного излучения будет проявляться слабее.

Таблица 2. Дegrаdация контактных систем после термической обработки при $T = 200^\circ\text{C}$

Тип контактной системы	Время дегрaдации, мин	Время прогрева до прекращения испытаний, мин	Состояние фронта металл–полупроводник на момент прекращения испытаний
Cr–Au	10	43	Глубокое (≥ 2 мкм) проплавление контакта по всему фронту металл–полупроводник (рис. 4, а)
Cr–Au–Ag–Au	415	115	Преимущественно стабильная граница (рис. 7, а) с редким локальным проплавлением (рис. 7, б) ~ 0.55 мкм
Ti–Pt–Au	38	43	Не зафиксировано смещение фронта металл–полупроводник, однако возможна локальная глубокая диффузия, приводящая к катастрофической дегрaдации фотопреобразователя
Ti–Pt–Ag	507	6220	Нет смещения фронта металл–полупроводник, нет катастрофической дегрaдации фотопреобразователя

Полученные выше данные позволяют оценить время устойчивости к дегрaдации фотоэлементов, определявшееся как период, в конце которого падение генерируемой мощности не превышало 20% от исходного значения P_0 (рис. 6). Время устойчивости к дегрaдации (табл. 2) необходимо отличать от физического срока службы — более продолжительного периода, когда фотоэлемент еще функционирует, но в силу эффекта старения и ухудшения характеристик работает неэффективно.

Разница в темпах дегрaдации фотопреобразователей с разными контактными системами при таком форсированном режиме испытаний достаточно велика. Полученные данные позволяют выбрать наиболее стабильную композицию и прогнозировать поведение фотоэлементов при традиционных режимах их эксплуатации. Фотографии сколов, наиболее устойчивых к длительному прогреву контактных структур на момент окончания экспериментов (см. табл. 2), приведены на рис. 7.

5. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что контакты к p -GaSb на основе Ti–Pt–Ag являются наиболее устойчивыми к прогреву при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$. Временная высокотемпературная стабильность контактной системы на основе Cr–Au–Ag–Au значительно выше, чем у аналогов с металлизацией на основе Cr–Au и Ti–Pt–Au.

Авторы выражают признательность проф. В.М. Андрееву за полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 13-08-00471, 13-08-00958).

Список литературы

- [1] В.М. Андреев, С.В. Сорокина, Н.Х. Тимошина, В.П. Хвостиков, М.З. Шварц. ФТП, **43** (5), 695 (2009).
- [2] V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, V.D. Rummyantsev, S.V. Sorokina, V.I. Vasil'ev. *Proc. 4th NREL Conf. on Thermophotovoltaic Generation of Electricity* (Denver, USA, 1998) p. 384.
- [3] Ф.Ю. Солдатенков, С.В. Сорокина, Н.Х. Тимошина, В.П. Хвостиков, Ю.М. Задиранов, М.Г. Растегаева, А.А. Усикова. ФТП, **45** (9) 1266 (2011).
- [4] Y. Kemmoku, T. Egami, M. Hiramatsu, Y. Miyazaki, K. Araki, N.J. Ekins-Daukes, T. Sakakibara. *Proc. 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Paris, France, 2004).
- [5] K. Araki, H. Uozumi, M. Yamaguchi. *Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (New Orleans, USA, 2002) p. 1568.
- [6] J. Jaus, G. Peharz, A. Gombert, J. Rodriguez, F. Dimroth, F. Eltermann, O. Wolf, M. Passig, G. Siefer, A. Hakenjos, S.V. Riesen, A.W. Bett. *Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (Philadelphia, USA, 2009) p. 001 931.
- [7] O.I. Chosta, V.A. Grilikhes, A.A. Soluyanov, M.Z. Shvarts. *Proc. 20th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, Spain, 2005) p. 519.
- [8] A. Vogt, G. Peharz, J. Jaus, A. Bösch, A.W. Bett. *Proc. 21st Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Dresden, Germany, 2006) p. 2225.
- [9] V.M. Andreev, A.S. Vlasov, V.P. Khvostikov, O.A. Khvostikova, N.S. Potapovich, E.P. Rakova. *Proc. 23rd Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Valencia, Spain, 2008) p. 203.
- [10] *International Standart IEC 61215, edn. 2. Crystalline silicon terrestrial photovoltaic modules — Design qualification and type approval* (International Electro technical commission, 2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermal stability of GaSb-based photovoltaic converter contact systems

*V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, N.S. Potapovich,
F.Y. Soldatenkov, N.Kh. Timoshina*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Thermally induced degradation (at the temperature $T \approx 200^\circ\text{C}$) of Cr–Au, Cr–Au–Ag–Au, Ti–Pt–Au, Ti–Pt–Ag contact systems deposited on the *p*-GaSb surface by means of magnetron sputtering and resistive evaporation has been studied. It has been established that the photovoltaic converters with a contact network fingers based on Ti–Pt–Ag possess the maximum thermal stability. The photocells with Au-containing compositions on the basis of Cr–Au and Ti–Pt–Au demonstrate a high degradation rate with increasing the temperature, which can demand a more efficient heat removal system at operation.