

Высокоэффективные (49%) мощные фотоэлементы на основе антимонида галлия

© В.П. Хвостиков[¶], М.Г. Растегаева, О.А. Хвостикова, С.В. Сорокина, А.В. Малевская, М.З. Шварц, А.Н. Андреев, Д.В. Давыдов, В.М. Андреев

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

(Получена 21 февраля 2006 г. Принята к печати 3 марта 2006 г.)

Получены и исследованы высокоэффективные GaSb-фотоэлементы, предназначенные для преобразования мощного лазерного излучения и инфракрасного излучения эмиттеров, нагреваемых концентрированным солнечным излучением. Максимальный КПД преобразования излучения ($\lambda = 1680$ нм) полученных фотоэлементов составил 49% при плотности фототока 50–100 А/см².

Исследованы пути снижения потерь на омических контактах к антимониду галлия *p*- и *n*-типа проводимости. Минимальные значения удельного сопротивления контактов $(1-3) \cdot 10^{-6}$ Ом·см² к *p*-GaSb с уровнем легирования 10^{20} см⁻³ были получены при использовании контактной системы Ti/Pt/Au. Для GaSb *n*-типа проводимости ($2 \cdot 10^{18}$ см⁻³) минимальные значения удельного контактного сопротивления составили $3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² при использовании контактных систем Au(Ge)/Ni/Au и Au/Ni/Au.

PACS: 84.60.Jt, 78.55.Cr, 42.79.Fk, 73.50.Pz, 72.80.Ey

1. Введение

Для фотоэлектрического преобразования концентрированного солнечного излучения, излучения высокотемпературных эмиттеров в термофотоэлектрическом способе получения энергии, требуются фотоэлементы, способные эффективно преобразовывать падающее излучение мощностью до 100 Вт/см². В случае теплового излучения эмиттеров в термофотоэлектрических генераторах перспективным является использование высокоэффективных фотоэлектрических элементов на основе антимонида галлия, разработанных ранее для повышения эффективности преобразования концентрированного солнечного излучения в тандеме с GaAs-фотоэлементами [1,2].

При изготовлении мощных фотопреобразователей на основе антимонида галлия важной задачей является снижение последовательного сопротивления полупроводниковой структуры, поскольку с увеличением плотности излучения, падающего на фотоэлемент, неизбежно растут и потери на внутреннем омическом сопротивлении прибора. Проблемы создания омических контактов к GaSb *n*- и *p*-типа проводимости с использованием различных технологий рассмотрены, например, в работах [3–10]. Опубликованные результаты величины удельного переходного сопротивления омических контактов (R_c) к *p*⁺-GaSb находятся в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ Ом·см² [3–5]. При этом в некоторых работах указывается, что такие контакты к *p*⁺-GaSb могут быть получены непосредственно после осаждения металла без дополнительного отжига [4], в других, напротив, необходимы достаточно высокие температуры отжига для достижения низких значений R_c [5,10]. Результаты, полученные для *n*-GaSb, также имеют существенный разброс по величине удельного сопротивления

контактов: от 0.4 Ом·см² [4] до $1.4 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² [6] (при уровне легирования $(1-5) \cdot 10^{17}$ см⁻³).

Цель настоящей работы — получение высокоэффективных мощных фотопреобразователей на основе GaSb и проведение исследований по разработке и оптимизации структур и омических контактов к GaSb *n*- и *p*-типа проводимости с переходным сопротивлением менее $1 \cdot 10^{-5}$ Ом·см².

2. Получение фотопреобразователей на основе GaSb и обсуждение результатов

2.1. Получение структур фотопреобразователей

В настоящей работе были получены и исследованы высокоэффективные GaSb-фотоэлементы, предназначенные для преобразования мощного лазерного излучения и инфракрасного излучения эмиттеров, нагреваемых концентрированным солнечным излучением. В структурах с эпитаксиальным базовым слоем *n*-типа проводимости, выращенным методом жидкофазной эпитаксии, осуществлялось формирование тонкого (0.3 мкм) светочувствительного *p*–*n*-перехода и относительно толстого (1.0–1.5 мкм) *p*–*n*-перехода в подконтактных областях при помощи двухстадийной диффузии цинка из газовой фазы [11]. Для предотвращения окисления поверхности структур диффузия проводилась в кварцевом реакторе в непрерывном потоке водорода, очищенного через палладиевый фильтр.

Фронтальная освещаемая поверхность элементов покрывалась сеткой из токосъемных полос различной конфигурации, а на тыльную поверхность наносилось сплошное контактное покрытие. На светочувствитель-

[¶] E-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru

Величина удельного переходного сопротивления омических контактов к p^+ -GaSb

Параметры отжига	Удельное переходное сопротивление, Ом · см ²			
	Cr/Au	Cr/Ag	Cr/Ag(Mn)	Ti/Pt/Au
После напыления (as-deposited)	$(3-5) \cdot 10^{-6}$	$(3-6) \cdot 10^{-5}$	$(8-9) \cdot 10^{-6}$	$(4-6) \cdot 10^{-6}$
H ₂ , 190°C	$(7-9) \cdot 10^{-6}$	$(2-3) \cdot 10^{-5}$	$(3-4) \cdot 10^{-5}$	$(8-9) \cdot 10^{-6}$
H ₂ , 230°C	$(1-2) \cdot 10^{-5}$	$(2-3) \cdot 10^{-5}$	$(2-3) \cdot 10^{-5}$	—
N ₂ , 190°C	$(8-9) \cdot 10^{-6}$	$(4-5) \cdot 10^{-5}$	$(7-9) \cdot 10^{-6}$	$(5-7) \cdot 10^{-6}$
N ₂ , 250°C	$(4-5) \cdot 10^{-6}$	—	—	$(1-3) \cdot 10^{-6}$

ную поверхность элементов наносилось двухслойное антиотражающее покрытие ZnS/MgF₂.

Предварительная обработка поверхности структур перед изготовлением контактов существенно влияла на электрические характеристики приборов. В случае, когда очистка поверхности ограничивалась стандартными процедурами отмывки в органических растворителях, даже после отжига в некоторых случаях контакты демонстрировали вольт-амперные характеристики выпрямляющего типа, а изготовленные структуры обладали высоким последовательным сопротивлением. Применение химической обработки n -GaSb ($1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в разбавленной соляной кислоте (HCl : H₂O = 1 : 1) позволило воспроизводимо получать после отжига омические контакты с величиной удельного переходного сопротивления $1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (для системы Au(Ge)/Ni/Au). Однако лучшие результаты были получены в случае плазмохимического травления ионным пучком (Ar⁺) поверхности антимида галлия. Существенным преимуществом такой обработки является также улучшение адгезионных свойств контактных покрытий. Приведенные далее результаты получены с использованием последней методики. Зависимость спектральной фоточувствительности фотоэлементов на основе GaSb от длины волны, демонстрирующие достижение величин внешнего квантового выхода 0.9–0.97 на фотоактивной поверхности в диапазоне длин волн 0.9–1.7 мкм, представлены на рис. 1.

2.2. Получение и исследование омических контактов к фронтальному слою p -GaSb

Для экспериментов по формированию фронтальных омических контактов использовался GaSb p -типа проводимости с уровнем легирования 10^{20} см^{-3} , полученный методом диффузии цинка из газовой фазы в GaSb n -типа проводимости. В качестве контактных систем к p -GaSb использовались Cr/Au, Cr/Ag, Cr/Ag(Mn), Cr/Pt/Au и Ti/Pt/Au, к n -GaSb — Au(Ge)/Ni/Au, Au(Te)/Au и Au/Ni/Au. Композиции металлов последовательно наносились на поверхность полупроводника методами вакуумного осаждения при давлении остаточных газов в вакуумной камере $\sim 10^{-6}$ Торр. Для осаждения металлов и их сплавов использовалось термическое (Au, Au(Ge), Au(Te), Cr), магнетронное (Pt, Ti) или

электронно-лучевое (Ni) испарение. Величина удельного переходного сопротивления омических контактов определялась по методике СТЛМ, описанной в [12]. Диаметр меньшей контактной площадки находился в диапазоне 20–60 мкм, второй контакт предполагался бесконечным. Отжиг образцов проводился в потоке водорода и в некоторых случаях в потоке азота. Продолжительность отжига составляла 1–2 мин.

Как и следовало ожидать, при высоком уровне легирования p -GaSb вольт-амперные характеристики структур были линейны и без дополнительного отжига (as-deposited). Как видно из данных таблицы, дополнительный отжиг в водороде или азоте в исследованном диапазоне температур 190–250°C практически не влияет на величину удельного контактного сопротивления, что совпадает с результатами работы [3]. Минимальная величина $R_c = (1-3) \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ была получена при использовании системы Ti/Pt/Au, которая успешно применяется при изготовлении омических контактов к ряду материалов III–V p -типа проводимости [6,13]. Основным преимуществом таких контактов является тот факт, что Pt, являясь эффективным диффузионным

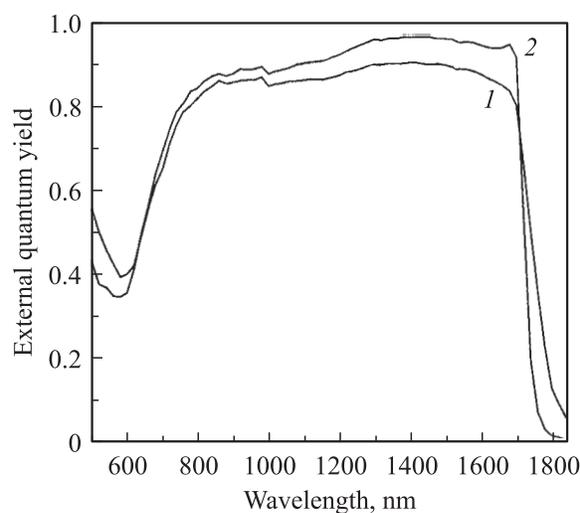


Рис. 1. Спектральная зависимость внешнего квантового выхода фотоэлементов на основе GaSb: 1 — на основе слиткового GaSb, 2 — на основе GaSb, полученного жидкофазной эпитаксией.

барьером, препятствует глубокому проникновению Au в полупроводник и предотвращает возможность локального шунтирования мелкого $p-n$ -перехода, обеспечивая стабильность работы приборов при повышенных температурах. Отметим, что нечувствительность контактов к отжигу позволяет наносить металлы на p - и n -области термофотоэлектрического преобразователя и затем применять отжиг для формирования контакта к n -GaSb. Такая технология позволяет предотвращать модификацию свободной поверхности p -GaSb при отжиге и упрощает процесс изготовления прибора в целом.

2.3. Получение и исследование омических контактов к n -GaSb

Сложности изготовления низкоомных омических контактов к слабо легированным слоям GaSb n -типа проводимости возникают вследствие образования потенциального барьера металл/полупроводник с достаточно большой эффективной высотой после осаждения металла на поверхность [4]. Одним из традиционных методов получения омических контактов в подобных случаях является введение в контактную систему элемента, являющегося легирующей примесью. Затем в процессе отжига создаются условия для дополнительного легирования приповерхностной области полупроводникового материала и соответственно возрастает доля туннельной компоненты тока, что обеспечивает снижение контактного сопротивления. В настоящей работе были использованы две системы, содержащие легирующую примесь — Au(Ge)/Ni/Au и Au(Te)/Au.

Эксперименты по изготовлению омических контактов в системах, содержащих легирующую примесь, как правило, приводят к положительным результатам, если в контактное покрытие вводится та же примесь, которой легирован полупроводник. В случае, если происходит одновременное легирование двумя примесями одного типа, последовательное сопротивление изготовленной структуры может возрасти [14]. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что в случае системы Au(Ge)/Ni/Au подобный эффект не наблюдается. Аналогичная ситуация была отмечена в случае контактной системы Au(Zn)/Ni к p -GaN [15,16].

На рис. 2 представлены зависимости величины удельного переходного сопротивления контактов на основе Au(Ge)/Ni/Au от температуры отжига (T_a) при различном уровне легирования n -GaSb. Отжиг осуществлялся в атмосфере водорода, диапазон температур отжига составлял 220–350°C. Как видно из рис. 2, зависимость $R_c = R_c(T_a)$ имеет минимум в диапазоне температур 240–260°C. Низкое контактное сопротивление, полученное в этом случае, по-видимому, связано с введением Ge в приповерхностную область n -GaSb. Однако контакты, изготовленные на основе композиции Au(Te)/Au, несмотря на присутствие в составе легирующей примеси, характеризуются на порядок более высокими значениями контактного сопротивления и требуют более

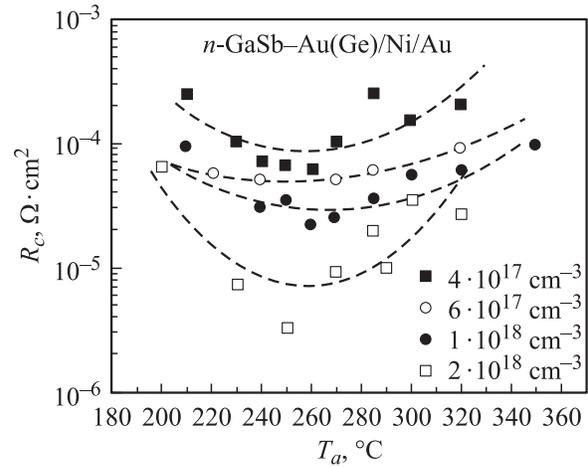


Рис. 2. Зависимость удельного переходного сопротивления омических контактов к n -GaSb в системе Au(Ge)/Ni/Au от температуры отжига при различной концентрации легирующей примеси подложки.

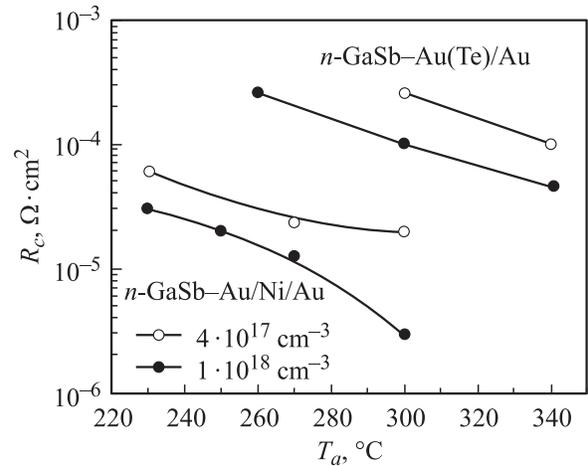


Рис. 3. Зависимость удельного переходного сопротивления омических контактов к n -GaSb в системах Au/Ni/Au и Au(Te)/Au от температуры отжига при различной концентрации легирующей примеси подложки.

высоких температур отжига (рис. 3). Более высокое контактное сопротивление для системы Au(Te)/Au может быть объяснено необходимостью для эффективной диффузии Te более высоких температур отжига [10].

Исследования зависимости удельного сопротивления контактов на основе Au/Ni/Au и Au(Te)/Au от температуры отжига (T_a) в диапазоне температур (230–340°C) показали, что величина R_c монотонно снижается с ростом температуры (рис. 3). Отметим, что неодинаковый характер зависимости $R_c = R_c(T_a)$, а также существенное различие значений R_c при низкой концентрации примеси в n -GaSb для систем Au(Ge)/Ni/Au и Au/Ni/Au свидетельствуют о разных механизмах формирования омических контактов.

Увеличение концентрации примеси ($N_d - N_a$) в n -GaSb приводит к значительному снижению величины контактного сопротивления. При использовании системы Au(Ge)/Ni/Au повышение $N_d - N_a$ примерно на порядок снижает величину контактного сопротивления от $6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ до $3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (рис. 2). Лучшие результаты при формировании омических контактов к n -GaSb с уровнем легирования $(1-2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ были получены на основе Au(Ge)/Ni/Au и Au/Ni/Au. При этом минимальная величина R_c составила $3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Для низколегированного n -GaSb с концентрацией носителей тока $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ минимальное контактное сопротивление $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ было достигнуто при использовании системы Au/Ni/Au. Однако для формирования такого контакта требуются более высокие температуры отжига, чем в случае Au(Ge)/Ni/Au.

2.4. Свойства разработанных фотопреобразователей

Максимальный КПД преобразования монохроматического излучения полученных фотоэлементов размером $2.5 \times 2.5 \text{ мм}$ составил 49% (рис. 4) для длины волны падающего излучения 1680 нм. При этом высокое значение КПД сохраняется до плотностей тока 100 А/см^2 и абсолютных значений фототока 2–3 А, что свидетельствует о малой величине омических потерь в разработанных фотопреобразователях. По имеющимся у нас сведениям, достигнутые значения КПД являются наивысшими. Снижение КПД преобразователя излучения с меньшими длинами волн 1.55 мкм ($\eta = 45\%$) и 1.315 мкм ($\eta = 38\%$) связано с увеличением „стоксовских“ потерь.

Как следует из зависимостей, представленных на рис. 5, 6, с увеличением площади элементов от 0.02 до 1 см^2 КПД фотопреобразователей снижается, что является следствием возрастания потерь на последователь-

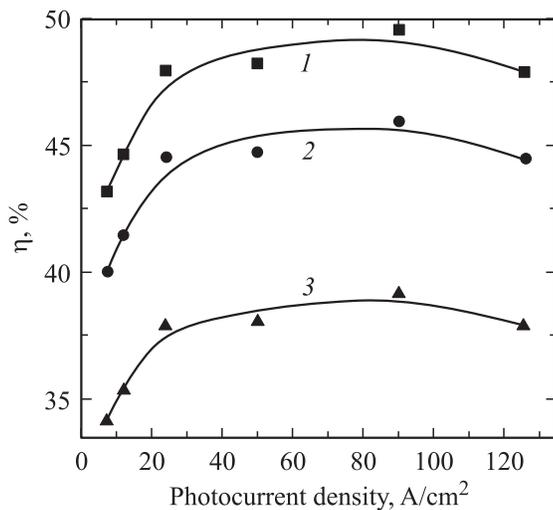


Рис. 4. Зависимость КПД преобразования GaSb-фотоэлементов площадью 0.02 см^2 от плотности фототока при длине волны излучения, нм: 1 — 1680, 2 — 1550, 3 — 1315.

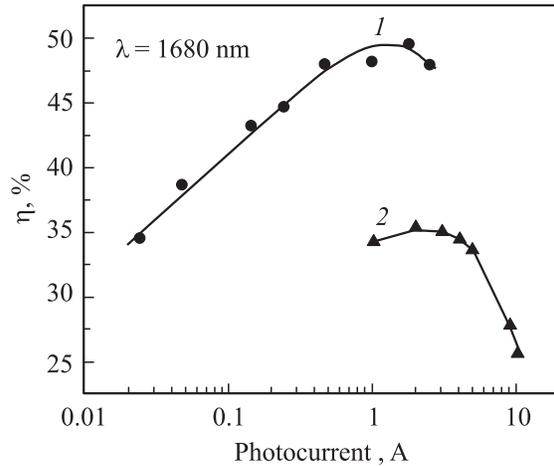


Рис. 5. Зависимость КПД преобразования GaSb-фотоэлементов различной площади (кривая 1 — 0.02 , кривая 2 — 1 см^2) от величины фототока при длине волны излучения 1680 нм.

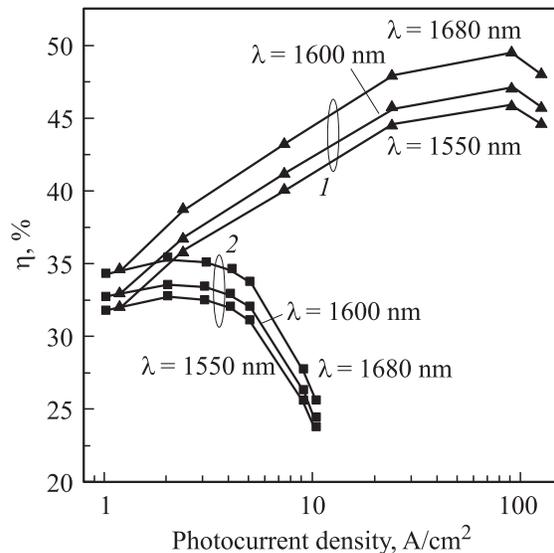


Рис. 6. Зависимость КПД преобразования GaSb-фотоэлементов на основе GaSb площадью 0.02 см^2 (1) и 1 см^2 (2) от плотности фототока для длин волн падающего излучения 1550, 1600 и 1680 нм.

ном сопротивлении элемента, заметную долю которых при малой величине „контактных“ потерь составляют потери на сопротивлении растекания. Следует отметить, что фототоки 1–10 А являются типичными в разработанных термофотоэлектрических генераторах на основе GaSb-фотоэлементов [17]. Поэтому задачей последующих исследований является разработка структур GaSb-фотопреобразователей с меньшей величиной сопротивления растекания для дальнейшего повышения КПД термофотоэлектрических генераторов. Одним из путей решения этих задач является создание гетероструктур GaSb/AlGaAsSb, с широкозонным „окном“ AlGaAsSb, получаемым методами жидкофазной эпитаксии и газо-

транспортной эпитаксии из металлорганических соединений.

Таким образом, в данной работе исследованы пути снижения сопротивления омических контактов к *p*- и *n*-GaSb. Минимальные значения удельного сопротивления контактов $(1-3) \cdot 10^{-6}$ Ом·см² к *p*-GaSb с уровнем легирования 10^{20} см⁻³ были получены при использовании контактной системы Ti/Pt/Au. Для GaSb *n*-типа проводимости ($2 \cdot 10^{18}$ см⁻³) минимальные значения удельного контактного сопротивления составили $3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² при использовании контактных систем Au(Ge)/Ni/Au и Au/Ni/Au.

Разработаны и исследованы высокоэффективные GaSb-фотоэлементы, предназначенные для преобразования мощного монохроматического излучения и инфракрасного излучения эмиттеров. Максимальный КПД преобразования GaSb-фотоэлементов составил 49% для длины волны падающего излучения 1680 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 05-08-18002а, а также поддержана в рамках Проекта FULLSPECTRUM Европейской комиссии (Ref. N:SES6-CT-2003-502620).

Список литературы

- [1] V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, E.V. Paleeva, S.V. Sorokina, M.Z. Shvarts. *25th IEEE Photovolt. Specialists Conf.* (Washington, 1996) p. 143.
- [2] В.М. Андреев, В.А. Грилихес, В.Д. Румянцев. *Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения* (Л., Наука, 1989).
- [3] Ch. Heinz. *Int. J. Electron.*, **54**, 247 (1983).
- [4] A. Subekti, V.W.L. Chin, T.L. Tansley. *Sol. St. Electron.*, **39** (3), 329 (1996).
- [5] K. Ikossi-Anastasiou. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **40**, 878 (1993).
- [6] K. Ikossi, M. Goldenberg, J. Mittereder. *Sol. St. Electron.*, **46**, 1627 (2002).
- [7] R.K. Huang, C.A. Wang, M.K. Connors, G.W. Tuner, M. Dashiell. *AIP Conf. Proc.*, **738**, 329 (2004).
- [8] Z.A. Shellenbarger, G.C. Taylor, R.U. Martinelli, J.M. Carpinelli. *AIP. Conf. Proc.*, **738**, 345 (2004).
- [9] D.Z. Garbuzov, R.U. Martinelli, V. Khalfin, H. Lee, N.A. Morris, G.C. Taylor, J.C. Connolly, G.W. Charache, D.M. DePoy. *Proc. Space Technology and Applications Int. Forum* (1998) p. 1400.
- [10] M. Rolland, S. Gaillard, E. Villeman, D. Rigaud, M. Valenza. *J. Phys. III France*, **3**, 1825 (1993).
- [11] В.П. Хвостиков, О.А. Хвостикова, П.Ю. Газарян, М.З. Шварц, В.Д. Румянцев, В.М. Андреев. *ФТП*, **38** (8), 988 (2004).
- [12] А.Н. Андреев, М.Г. Растегаева, В.П. Растегаев, С.А. Решанов. *ФТП*, **32**, 832 (1998).
- [13] V. Malina, K. Vogel, P. Ressel, W.O. Barnard, A. Knauer. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 1298 (1997).
- [14] T. Yamamoto, H.K. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, pt. 2, **36**, L180 (1997).
- [15] D.H. Youn, M. Hao, Y. Naoi, S. Mahanty, S. Sakai. *Jap. J. Appl. Phys.*, pt. 1, **37** (9A), 4667 (1998).

- [16] D.H. Youn, M. Hao, H. Sato, T. Sugahara, Y. Naoi, S. Sakai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, pt. 1, **37** (4A), 1768 (1998).
- [17] V.P. Khvostikov, V.D. Rummyantsev, O.A. Khvostikova, P.Y. Gazaryan, S.V. Sorokina, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev. *31th IEEE Photovolt. Specialists Conference* (2005) p. 655.

Редактор Л.В. Беляков

High-effective (49%) powerful GaSb-based photoelements

V.P. Khvostikov, M.G. Rastegaeva, O.A. Khvostikova, S.V. Sorokina, A.V. Malevskaya, M.Z. Shvarts, A.H. Andreev, D.V. Davydov, V.M. Andreev

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