

Т.В. Критская ⁽¹⁾, профессор, д.т.н.

И.Г. Пашаев ⁽²⁾, доцент, к.ф.-м.н.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНИЕВЫХ ДИОДОВ ШОТТКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АМОРФНОГО СПЛАВА Pb-Sb

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Бакинский государственный университет, Азербайджан

Вивчено деградацію діодів Шоттки, виготовлених на основі монокристалічного кремнію n -типу із застосуванням як матеріалу контакту свинцево-сурм'янистого сплаву. Встановлено, що сплав складу $Pb_{52}Sb_{48}$ є аморфним $[\alpha(PbSb)]$ і його використання забезпечує досить однорідну границю розділу між n - Si та металевою контактною плівкою. Досліджено дію термовідпалу в інтервалі температур 323...573 К, механічного тиску й ультразвукової обробки на деградацію діодів Шоттки. Встановлено, що деградація характеристик діода Шоттки на основі $(PbSb)$ - n - Si (поява надмірного струму) пов'язана з переходом аморфної структури сплаву на полікристалічний стан. Проаналізовано вплив ультразвукової обробки на фотоелектричні властивості кремнієвих сонячних елементів на основі бар'єрів Шоттки із застосуванням сплаву $\alpha(PbSb)$. Наведені експериментальні дані встановлюють характер і міру змінювання фотоелектричних властивостей сонячних елементів від обраного режиму ультразвукової обробки та свідчать про можливість їх цілеспрямованого коригування.

Изучена деградация диодов Шоттки, изготовленных на основе монокристаллического кремния n -типа с применением в качестве материала контакта свинцово-сурьмянистого сплава. Установлено, что сплав состава $Pb_{52}Sb_{48}$ является аморфным $[\alpha(PbSb)]$ и его использование обеспечивает достаточно однородную границу раздела между n - Si и металлической контактной пленкой. Исследовано действие термоотжига в интервале температур 323...573 К, механического давления и ультразвуковой обработки на деградацию диодов Шоттки. Установлено, что деградация характеристик диода Шоттки на основе $\alpha(PbSb)$ - n - Si (появление избыточного тока) связана с переходом аморфной структуры сплава в поликристаллическое состояние. Проанализировано влияние ультразвуковой обработки на фотоэлектрические свойства кремниевых солнечных элементов на основе барьеров Шоттки с применением сплава $\alpha(PbSb)$. Приведенные экспериментальные данные устанавливают характер и степень изменений фотоэлектрических свойств солнечных элементов от выбранного режима ультразвуковой обработки и свидетельствуют о возможности их целенаправленной корректировки.

Введение. Наиболее часто процессы, протекающие в контактах «металл-полупроводник», связывают со свойствами полупроводникового материала [1-3]. Роль металла и его кристаллической структуры в этих процессах изучены недостаточно и в большинстве случаев их влиянием пренебрегают.

В последнее время возрос интерес к диодам Шоттки (ДШ), изготовленным с использованием пленок металлов или металлических сплавов с аморфной структурой [4-9]. Причиной такого интереса является возможность изготовления ДШ с характеристиками, близкими к идеальным, поскольку в аморфных пленках отсутствуют кристаллическая структура и границы зерен, что позволяет формировать более однородную границу раздела между полупроводником и пленкой. Применение аморфных металлических пленок позволяет изготавливать диоды Шоттки с высоким потенциа-

ным барьером ~ 1 эВ, что важно для повышения эффективности фотоэлектрических преобразователей и представляет большой интерес для солнечной энергетики [4,5,7-9]. Преимуществами солнечных элементов (СЭ) с барьерами Шоттки являются их повышенная радиационная стойкость, возможность применения поликристаллических подложек и тонких слоев с малыми величинами времени жизни неравновесных носителей заряда, возможность экранирования центров поверхностной рекомбинации, ускорения операции высокотемпературной диффузии для создания *p-n*-переходов и др.

В случае многослойной металлизации аморфная прослойка является эффективным барьером, влияющим на протекание диффузионных процессов и химических реакций, что перспективно для контактных композиций с резкой границей раздела [8,10].

Исследования основных параметров ДШ в зависимости от размера области контакта и толщины металлических пленок позволяют оценить роль металла при формировании барьера Шоттки [4,5,7-9]. Поэтому представляет интерес оценка высоты потенциального барьера «полупроводник-металлический контактный сплав с аморфной структурой» как функции соотношения концентраций компонентов, входящих в состав сплава.

Под воздействием некоторых внешних факторов при низких прямых напряжениях в ДШ могут появляться избыточные токи, что фиксируется по их вольтамперным характеристикам (ВАХ) и является показателем деградации ДШ. В частности, ультразвуковое воздействие, в зависимости от коэффициента поглощения и интенсивности ультразвука, может влиять на фотоэлектрические и электрофизические свойства материалов [3,11-13], с изменением температуры наблюдаются изменения в структуре аморфных металлических пленок [4-6].

В связи с этим представляет интерес исследование избыточных токов как характеристики деградации диодов Шоттки на основе $\alpha(PbSb)-n-Si$, возникающих под действием термоотжига и ультразвуковой обработки (УЗО). Практически значимым является установление влияния УЗО на фотоэлектрические свойства кремниевых солнечных элементов, изготовленных на основе $\alpha(PbSb)-n-Si$ по технологии солнечных элементов на барьерах Шоттки. Сплав $\alpha(PbSb)$ был выбран из соображений его не дефицитности, технологичности и распространенности в технологиях микроэлектроники.

Экспериментальная часть. О возможности получения пленок сплава *Pb-Sb* с аморфной структурой сообщалось в работе [6], когда подбором скоростей испарения добивались его состава вида $Pb_{52}Sb_{48}$.

Для напыления аморфной пленки сплава $Pb_{52}Sb_{48}$ использовали промышленную установку «Оратория-9», позволяющую получать двухкомпонентные сплавы методом электронно-лучевого испарения из двух источников (свинца и сурьмы). В табл. 1 указаны условия, при которых удалось получить нужное концентрационное соотношение.

Таблица 1 – Режимы напыления контактной пленки $Pb_{52}Sb_{48}$

Давление в камере, P	$6,7 \cdot 10^{-3}$ Па
Температура подложки, T	423 К
Ток испарения свинца, I_{Pb}	12 мкА
Ток испарения сурьмы, I_{Sb}	2,2 мкА
Время испарения, τ	300 с
Толщина пленки сплава, d_{PbSb}	0,5 мкм

Исследования микроструктуры пленок производили с использованием рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии. На рис. 1 представлена типичная картина микроструктуры излома поликристаллической пленки свинца и аморфной пленки сплава «свинец-сурьма», полученная на растровом электронном микроскопе «*JSM 63360LA*». Как видно из рис. 1, пленка свинца (1) имеет зернистую структуру с четко видимыми границами зерен, а пленка $Pb_{52}Sb_{48}$ (2) является аморфной.



1 - поликристаллический свинец; 2 - аморфный металлический сплав $Pb_{52}Sb_{48}$
Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение металлической пленки на поверхности кремния (x 2000)

При изготовлении кремниевых ДШ для солнечных элементов (СЭ) производили напыление металлического сплава $Pb_{52}Sb_{48}$ на кремниевую подложку, подвергнутую химико-механической полировке. Пластины были изготовлены из бездислокационных монокристаллов кремния кристаллографической ориентации $\langle 111 \rangle$, выращенных методом Чохральского и легированных фосфором. Удельное электрическое сопротивление $\sim 0,7$ Ом·см. Матрица содержала 14 диодов, площадь которых изменяли в интервале от 100 до 1400 мкм², площадь контакта составляла 900 мкм². Отжиг диодов проводили в интервале температур 323...573 К, длительность выдержки при заданной температуре составляла 20 мин. Структуру пленки сплава до и после отжига контролировали методом рентгенографического анализа. УЗО производили при мощности излучения $P_{изл} = 120$ Вт/см² и температуре 300 К.

Одна из основных трудностей в исследовании избыточных токов ДШ, фиксируемых по изменению ВАХ, заключается в том, что в нормальных условиях эксплуатации они наблюдаются нечасто. Поэтому процесс деградации обеспечивали искусственно за счет приложения механического давления с использованием микротвердомера ПМТ-3. Механическое нарушение создавали на границе раздела контакта «металл-полупроводник» при помощи адаптера (алмазная игла в виде правильной четырехгранной пирамиды с углом между противоположными гранями 136°), по методикам [9,10]. Площадь участков, подвергаемых действию нагрузки, варьировали путем изменения величины нагрузки (F , г) и количества нарушений (N).

Обсуждение результатов. С изменением температуры происходили структурные изменения в аморфных металлических пленках, которые наблюдали при малых

прямых напряжениях и фиксировали по деградации ВАХ, что согласуется с данными исследований [1,4,13-15].

На рис. 2 представлены ВАХ для $\alpha(PbSb)-n-Si$ ДШ до и после отжига при температуре 473 К. Как видно из графика прямых напряжений, после термоотжига появляется избыточный ток.

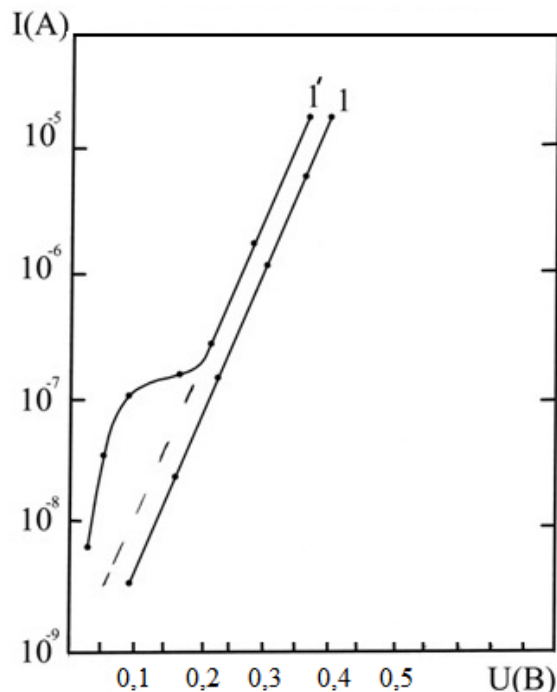


Рисунок 2 – ВАХ $\alpha(PbSb)-n-Si$ диодов Шоттки (1) до и (1') после термоотжига при температуре 473 К, $S = 900 \text{ мкм}^2$

Известно, что аморфные пленки металла при определенных температурах меняют структуру и переходят в поликристаллическое состояние. Следовательно, можно предположить, что появление избыточного тока в ДШ после отжига при температуре $\geq 473 \text{ К}$ связано с изменением структуры металлической пленки сплава. Действительно, исследования структуры металлической пленки $Pb_{52}Sb_{48}$ на установке ДРОН-2 до и после отжига при температуре 473 К показали, что пленка металла из аморфного или квазиаморфного состояния переходит в поликристаллическое (рис. 3). Как следует из рис. 3 (рентгенограмма 1'), для кристаллов, образовавшихся после отжига при температуре 473 К, четко выражена серия максимумов и минимумов. Это говорит не только о правильном расположении ближайших атомов, но и о существовании дальнего порядка, то есть наблюдается регулярная повторяемость расположения атомов на одном и том же расстоянии, во много раз превышающем величину параметра элементарной ячейки. Чередование максимумов и минимумов происходит вследствие различных расстояний между атомами, стремясь в пределе к плавной кривой. В аморфной $Pb_{52}Sb_{48}$ пленке соблюдается только ближний порядок в пределах каждой элементарной ячейки. За пределами ячейки порядок нарушается. Это происходит потому, что каждая следующая ячейка несколько повернута относительно предыдущей, причем направление поворотов часто статистическое [6,16].

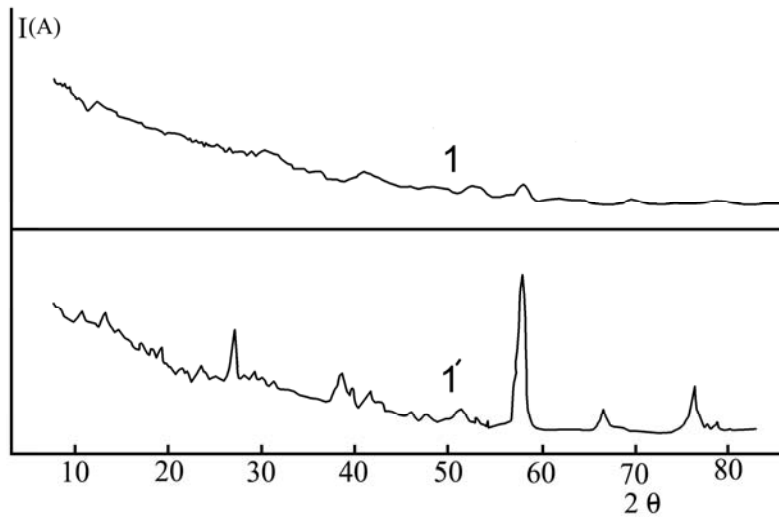


Рисунок 3 – Рентгенограммы аморфных металлических пленок $\alpha(\text{PbSb})$ до (1) и после (1') термоотжига при температуре 473 K

Исследовали параметр механического давления b (отношение избыточного тока I_u , возникающего вследствие действия нагрузки $F(\Gamma)$, к величине тока ненагруженного ДШ I_n) при постоянном напряжении $U = 0,15 \text{ В}$.

На рис. 4 представлены зависимости величины отношения токов b от величины нагрузки (F) и количества нарушений (N). С увеличением механического давления F и параметра N величина отношения токов b линейно возрастает. После нарушения границы раздела величина тока, проходящего через диод, равна сумме токов, проходящих через нарушенные и не нарушенные участки.

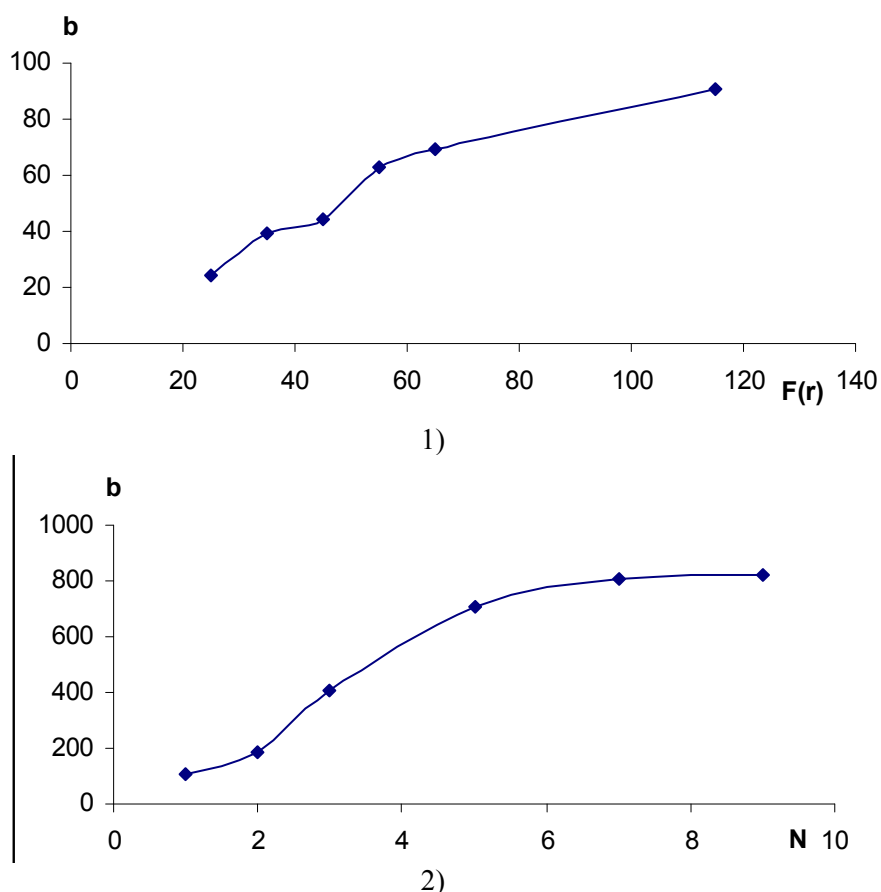


Рисунок 4 – Зависимость b от величины F (1) и количества нарушений N (2) для $\alpha(\text{PbSb})$ - n - Si ДШ

В табл. 2 и 3 представлены диодные характеристики (фотоэлектрические параметры) исследуемых кремниевых солнечных элементов (СЭ) до и после УЗО: ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, коэффициент полезного действия, обратный ток, эффективная постоянная Ричардсона, характеризующая термоэлектронную эмиссию, которую определяли в соответствии с данными [14,15]. Значения этих параметров приведены после каждого этапа ультразвуковой обработки. Для образца 1 (табл. 2) исследовали воздействие трех этапов ультразвуковой обработки. Первый этап (УЗО-1): $W = 0,55 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 200 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$; второй этап (УЗО-2): $W = 0,15 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 200 \text{ мин}$, третий этап (УЗО-3): $W = 25 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 90 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$.

Для образца 2 (табл. 3) исследовали воздействие семи этапов ультразвуковой обработки: УЗО-1: $W = 0,12...0,22 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 10 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$; УЗО-2: $W = 0,15...0,25 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 30 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$; УЗО-3: $W = 0,15...0,25 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 95 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$; УЗО-4: $W = 0,15...0,25 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 280 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$; УЗО-5: $W = 0,45...0,55 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 16 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$; УЗО-6: $W = 0,45...0,55 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 46 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$; УЗО-7: $W = 0,45...0,55 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 95 \text{ мин}$, $f = 30 \text{ МГц}$.

Таблица 2 – Фотоэлектрические параметры PbSb/Si (образец 1) до и после УЗО при $P_{\text{изл}} = 120 \text{ Вт/см}^2$ и $T = 300 \text{ К}$

Параметры	Состояние образца			
	до УЗО	после УЗО-1	после УЗО-2	после УЗО-3
ток короткого замыкания $I_{\text{к.з}}$, мА	30,80	26,97	27,76	24,00
напряжение холостого хода, $U_{\text{хх}}$, В	0,557	0,536	0,541	0,515
коэффициент полезного действия, η , %	9,394	7,902	8,304	6,754
обратный ток, $I_{\text{об}}$, А	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
эффективная постоянная Ричардсона, A , $\text{А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$	2,48	2,82	2,80	2,97

Таблица 3 – Фотоэлектрические параметры PbSb/Si (образец 2) до и после УЗО при $P_{\text{изл}} = 120 \text{ мВт/см}^2$ и $T = 300 \text{ К}$

Параметры	Состояние образца							
	до УЗО	после УЗО-1	после УЗО-2	после УЗО-3	после УЗО-4	после УЗО-5	после УЗО-6	после УЗО-7
$I_{\text{к.з}}$, мА	30,2	30,2	30,4	30,5	30,6	29,7	29,4	29,0
$U_{\text{хх}}$, В	0,544	0,545	0,548	0,549	0,5496	0,540	0,539	0,536
η , %	9,592	9,684	9,793	9,855	9,970	9,444	9,414	9,328
$I_{\text{об}}$, А	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$8,67 \cdot 10^{-5}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$	$8,59 \cdot 10^{-5}$	$9,28 \cdot 10^{-5}$	$9,85 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
A , $\text{А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$	2,395	2,382	2,242	2,231	2,214	2,412	2,488	2,567

Как видно из табл. 2, после УЗО-1 обратный ток образца 1 увеличился на полтора порядка величины. Следующий этап ультразвуковой обработки образца УЗО-2 сопровождался незначительным уменьшением обратного тока. Это свидетельствует о снижении дефектного состояния (увеличение времени жизни неосновных носителей в

области базы СЭ). Последующий этап УЗО-3 – подача ультразвукового сигнала с резко увеличенной мощностью (25 Вт/см^2) – вновь приводит к увеличению обратного тока примерно на полтора порядка величины, снижению значений коэффициента полезного действия и тока короткого замыкания, что может вызвать выход из строя СЭ. Проведение семи последовательных циклов УЗО с постепенным увеличением длительности (от 10 до 280 мин) и мощности сигнала (от 0,12 до $0,55 \text{ Вт/см}^2$) позволило стабилизировать параметры СЭ и сохранять их значения неизменными в течение десяти месяцев хранения, что показали последующие испытания. Таким образом, задавая нужный режим УЗО, можно добиться снижения деградации фотоэлектрических параметров СЭ. По-видимому, кремниевый СЭ, являясь структурно-неравновесной системой, сформировавшейся в технологическом цикле создания омического и выпрямляющего контактов, при введении акустической волны эффективно поглощает ее в местах, содержащих различного рода несовершенства. В результате становятся возможными процессы перестройки точечных дефектов и их комплексов, что в конечном итоге приводит к стабилизации параметров СЭ и снижению их деградации.

Заключение. В результате рентгеноструктурного анализа и электронно-микроскопических исследований установлено, что свинцово-сурьмянистый сплав состава $Pb_{52}Sb_{48}$ является аморфным, и граница пленки такого сплава с кремнием относительно однородна. Термическое воздействие в интервале температур 323...573 К приводит к деградации характеристик ДШ (появлению избыточного тока). Аналогичный результат получен при приложении механической нагрузки к границе раздела сплава $Pb_{52}Sb_{48}$ с кремнием. В обоих случаях на границе раздела появляются четко видимые границы зерен, которые являются ускоряющими факторами деградационных процессов, характерных для поликристаллической структуры.

Избыточный ток, возникающий в ДШ, проходит через механически нарушенные участки контакта вблизи границы раздела. Появление избыточного тока для ДШ на основе $\alpha(PbSb)-n-Si$ вблизи температуры кристаллизации аморфного металлического сплава связано с изменением его структуры – переходом в поликристаллическое состояние. Результаты проведенных экспериментов показали, что характер и степень изменений фотоэлектрических свойств СЭ зависят от выбранного режима УЗО, то есть, регулируя режим УЗО, можно целенаправленно корректировать параметры СЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wickenden, D. K. Amorphous metal-semiconductor contacts for high temperature electronics-II [Text] / D. K. Wickenden, M. J. Sisson // Solid State Electron. – 1984. – Vol. 27, № 6. – Pp. 515-518.
2. Торхов, Н. А. Природа прямых и обратных токов насыщения в контактах металл-полупроводник с барьером Шоттки [Текст] / Н. А. Торхов // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Вып. 44, № 6. – С. 767-772.
3. Парчинский, П. Б. Влияние ультразвука на параметры структур металл-диэлектрик-полупроводник [Текст] / П. Б. Парчинский, С. И. Власов, Р. А. Муминов // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 10. – С. 40-45.
4. Kung, K. T. Y. Electrical characteristics of amorphous molybdenum-nickel contacts to Si [Text] / K. T. Y. Kung, I. Suni, M. A. Nikolett // J. Appl. Phys. – 1984. – 55 (10). – Pp. 3882-3884.
5. Золотухин, И. В. Аморфные металлы и металлические сплавы [Текст] / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин // Украинский физический журнал. – 1990. – Т. 160, № 9. – С. 75-100.
6. Судзуки, К. Аморфные металлы [Текст] / К. Судзуки, Х. Фудзумори, К. Хасимов : пер. с англ. ; под. ред. И. В. Кекало. – М. : Металлургия, 1987. – 328 с. – Библиогр. : с. 302-327.

7. *Askerov, Sh. G.* Electropnysial properties of silicon contact prepared writ amorphous metallic NiTi alloy [Text] / Sh. G. Askerov, I. G. Pashaev // Conference Proceeding Second International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, 6-8 September 2004. – Tabriz-Iran, 2004. – Pp. 367-368.
8. *Аскеров, Ш. Г.* Электрические свойства контакта кремния с аморфным металлическим сплавом Al-Ni / Ш. Г. Аскеров, Ш. С. Асланов., И. Г. Пашаев // Физика и применение контакта металл-полупроводник : тез. докл. всесоюз. конф. – Киев : 1987. – С. 16.
9. *Pashaev, I. G.* Elektronysikal Properties of Schottky-diodes made on the basis of silicon with amorphous and polycrystalline metal alloy at Low direct voltage [Текст] / I. G. Pashaev // International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering. – 2012. – Iss. 10. – Vol. 4, №. 1. – P. 41-44.
10. *Коутс, Т. Дж.* Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики [Текст] / Т. Дж. Коутс, Дж. Д. Микин. – М. : Мир, 1988. – 307 с. – Библиогр. : с. 304-307.
11. *Критская, Т. В.* Управление свойствами и разработка промышленной технологии монокристаллического кремния для электроники и солнечной энергетики [Текст] : дис. ... докт. техн. наук / Т. В. Критская. – Запорожье, 2006. – 375 с. – Библиогр. : с. 290-358.
12. *Ермолович, И. Б.* Влияние ультразвуковой обработки на микропроцессы формирования барьеров Шоттки гетеросистем Mn-n⁺GaAs (M-Pt, Cr, W) [Текст] / И. Б. Ермолович, В. В. Миленин, Р. В. Конакова // Письма в ЖТФ. – 1996. – Т. 22, № 6. – С. 33-36.
13. *Пашаев, И. Г.* Изучение фотоэлектрических и электрофизических свойств солнечных элементов, изготовленных с аморфным металлическим сплавом [Текст] / И. Г. Пашаев // XXII междунар. научно-техн. конф., школа молодых специалистов и выставка по фотоэлектронике и приборам ночного видения : тез. докл. 22-25 мая 2012 г. Москва : Изд-во РАН. – С. 243-244.
14. *Пашаев, И. Г.* Появление избыточного тока кремниевых диодов Шоттки и восстановление ультразвуковой обработкой нарушенных облучением γ -квантами характеристик солнечных элементов [Текст] / И. Г. Пашаев // Электронный научный журнал «Исследования технических наук» – 2012. – Вып. 4, Т. 2. – С. 3-13. [Электронный ресурс] Режим доступа: \ www // http: konferencii.ru/info/id/100255. – Загл. с экрана.
15. *Пашаев, И. Г.* Повышение надежности диодов Шоттки, изготовленных на основе контакта кремния с аморфным металлическим сплавом [Текст] / И. Г. Пашаев // Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов : тез. докл. всесоюз. конф. – 1986. – Ч. 2. – Кишинев. – 1986. – С. 165.
16. *Островский, И. В.* Образование поверхностного упрочненного слоя в бездислокационном кремнии при ультразвуковой обработке [Текст] / И. В. Островский, Л. П. Стебленко, А. Б. Надточий // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 3. – С. 257-260.

Стаття надійшла до редакції 13.09.2012 р.

Рецензент, проф. В.М. Михайлін