

Влияние постростовых технологий на характеристики трехпереходных солнечных элементов InGaP/Ga(In)As/Ge

© В.М. Андреев, Е.А. Гребенщикова, П.А. Дмитриев, Н.Д. Ильинская, В.С. Калиновский, Е.В. Контрош, А.В. Малевская, А.А. Усикова

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

(Получена 27 декабря 2013 г. Принята к печати 20 января 2014 г.)

Исследованы фотоэлектрические характеристики трехпереходных солнечных элементов InGaP/Ga(In)As/Ge в зависимости от метода формирования чипа фотоэлемента. Показано, что применение разработанной постростовой технологии разделения на чипы наногетероструктуры в едином процессе позволяет повысить качество пассивации боковой поверхности мезы чипов, что обеспечивает уменьшение поверхностных токов утечки и увеличение выхода приборов с улучшенными характеристиками.

1. Введение

Интерес к созданию многопереходных солнечных элементов (МП СЭ) на основе бинарных полупроводниковых наногетероструктур обусловлен их высокой эффективностью (кпд) прямого преобразования энергии солнечного излучения в электрическую энергию [1–3]. Увеличение количества фотоактивных $p-n$ -переходов в МП СЭ приводит к усилению влияния на кпд „рекомбинационного“ и „туннельно-ловушечного“ (избыточного) механизмов токопрохождения в области пространственного заряда (ОПЗ) фотоактивных $p-n$ -переходов в МП СЭ. С целью снижения воздействия „туннельно-ловушечного“ и „рекомбинационного“ механизмов токопрохождения на характеристики МП СЭ была разработана постростовая технология, обеспечивающая формирование ровных (гладких) боковых поверхностей мезоструктуры СЭ InGaP/Ga(In)As/Ge при разделении структуры на чипы в одностадийном процессе жидкостного химического травления.

В данной работе для оценки эффективности созданных трехпереходных СЭ был проведен анализ экспериментальных темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ).

Проведенные ранее [4–6] исследования характеристик МП СЭ $J-V$ (прямой темновой ток–напряжение) и $\eta-J$ (эффективность–ток генерации) показали, что они носят сегментарный характер. При этом в диапазоне плотностей прямых токов $J = 10^{-9}–10^{-2}$ А/см² доминирующими механизмами токопрохождения являются „туннельно-ловушечный“ (избыточный) и „рекомбинационный“. Расчеты, выполненные в работах [4–6], позволяют сделать вывод о прямой взаимосвязи между параметрами, характеризующими механизмы токопрохождения, полученными из анализа темновых ВАХ, и эффективностью солнечных элементов.

2. Эксперимент

Для экспериментов по созданию чипов трехпереходных СЭ использовались многослойные гетерострук-

туры InGaP/Ga(In)As/Ge, выращенные методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) на германиевой p -подложке, легированной до уровня $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Некоторые структуры содержали брэгговский отражатель на основе сверхрешетки GaAs–AlGaAs. Суммарная толщина всех эпитаксиальных слоев составляла ~ 6 мкм.

После выращивания гетероструктуры были сформированы омические контакты, состоящие из осажденного вакуумным испарением Au(Ge)/Ni/Au толщиной 0.2–0.3 мкм и гальванически осажденных слоев Au толщиной 2–3 мкм или Ag толщиной 2–5 мкм на фронтальной поверхности, а также Ag(Mn)/Ni/Au на тыльной (подложечной) стороне структуры.

Затем с применением методов контактной фотолитографии и жидкостного химического травления через маску из фоторезиста со стороны фронтальной поверхности гетероструктуры проводилось разделение структуры на чипы с дальнейшей пассивацией боковой поверхности чипов диэлектриком и нанесением антиотражающего покрытия на фронтальную поверхность гетероструктуры.

Финальное разделение на отдельные чипы пластины эпитаксиальной гетероструктуры трехпереходного СЭ, включающей в себя более 20 различных по составу слоев, представляет определенную сложность. Ранее этот процесс осуществлялся путем двухстадийного химического (гетероструктура) и электрохимического (Ge-подложка) травления [7]. Профиль вытравленного рельефа, полученного этим способом для двух разных типов структур, показан на рис. 1, *a, b*. Из фотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), видно, что различие скоростей травления слоев фотоактивной гетероструктуры, состоящей из твердых растворов соединений $A^{III}B^V$ (GaInP, GaAs, AlGaAs) и Ge-подложки приводит к формированию неровностей на боковой поверхности мезы трехпереходного СЭ, что, как будет показано далее, негативно сказывается на качестве защитного слоя, наносимого на боковую поверхность каждого элемента, и приводит к росту влияния токов утечки.

Для формирования ровной (гладкой) боковой поверхности мезы СЭ была разработана одностадийная

† E-mail: vitak.sopt@mail.ioffe.ru

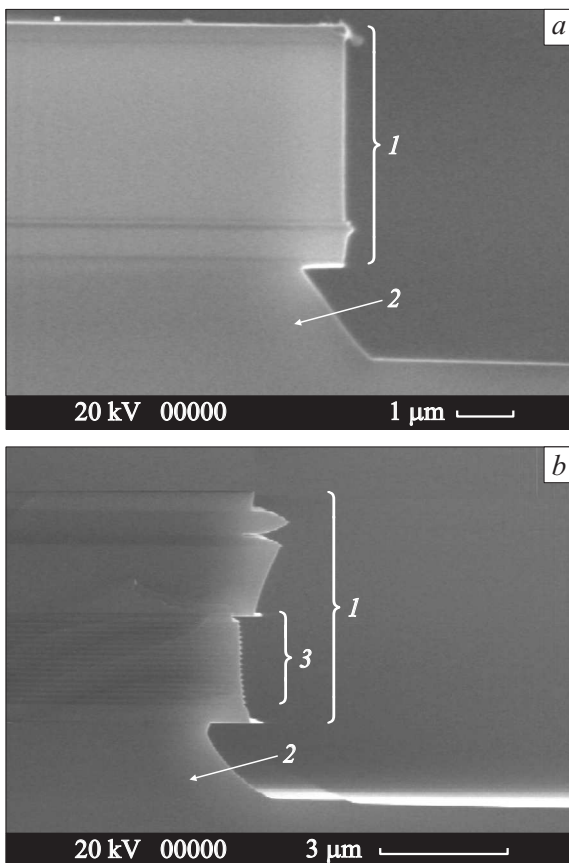


Рис. 1. Изображение сколов боковой поверхности мезоструктур трехпереходных СЭ, полученных методом двухстадийного травления многослойной гетероструктуры InGaP/Ga(In)As/Ge без (а) и гетероструктуры с брегговским отражателем (b). 1 — гетероструктура InGaP/Ga(In)As, 2 — Ge-подложка, 3 — брегговский отражатель.

технология разделения гетероструктуры на чипы. Разделительное травление проводили в водном растворе $\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}_2$ [8]. Выбор травителя обусловлен присутствием в нем атомов галогена (брома), поскольку отличительной особенностью молекул галогенов и особенно системы $\text{Br}_2/\text{Br}^{-1}$ является их универсальность в качестве компонентов, входящих в состав травителей для полупроводниковых соединений III–V [9–12].

Согласно химической теории [13], травление рассматривается как гетерогенная реакция, проходящая в несколько этапов. Суммарный процесс определяется наиболее медленной (контролирующей) стадией. При умеренных температурах травление контролируется стадией химического взаимодействия травителя и полупроводника. При высоких температурах кинетика травления, как правило, определяется скоростью диффузии реагентов химической реакции. Мы полагаем, что в растворе с очень низкой концентрацией реагентов создаются условия для медленного окисления компонентов твердого раствора и появляется возможность с одинаковой скоростью травить все слои, различающиеся по химическому составу, в том числе и Ge-подложку.

Изменяя степень разбавления раствора травителя и соотношение компонентов в нем, мы экспериментально подобрали условия, при которых травление протекает в „полирующем“ режиме.

При низких концентрациях реагентов в травителе скорость травления лимитируется уже не окислительно-восстановительными, а диффузионными процессами. Травление в сильно разбавленном растворе приводит к равенству скоростей травления всех слоев структуры, но при этом процесс травления идет медленно. Для ускорения процесса травления температура травителя была увеличена до 36°C без изменения максимального разбавления травителя. В результате при травлении структуры в течение 90 мин была получена разделительная канавка глубиной 18 мкм с гладкой боковой поверхностью. При комнатной температуре (20°C) за такое же время глубина травления составила 10 мкм. Таким образом, экспериментально установлено, что возможно разделение структуры на чипы через маску фоторезиста травлением гетероструктуры и германиевой подложки в едином процессе в сильно разбавленном водном

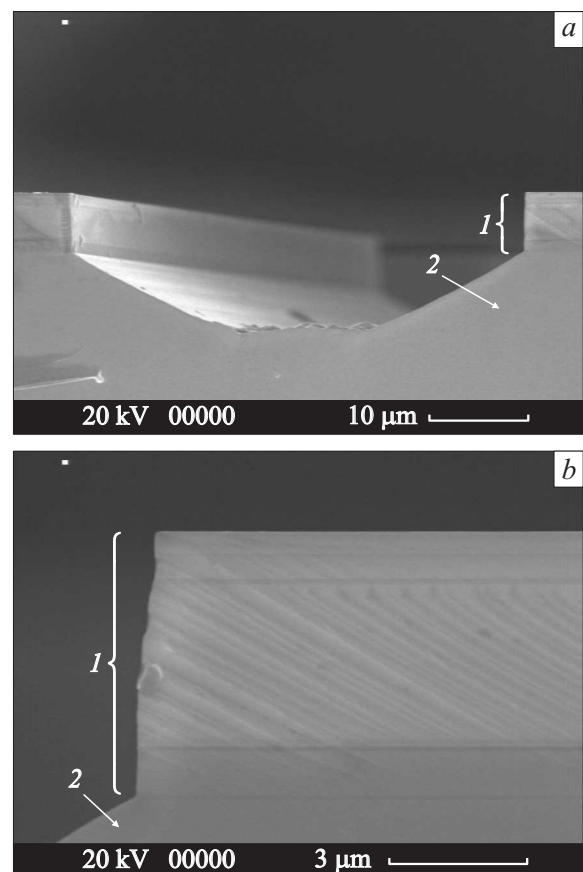


Рис. 2. Изображение сколов боковой поверхности мезоструктур трехпереходных СЭ, полученных методом одностадийного травления многослойной гетероструктуры: а — общий вид рельефа травления гетероструктуры с подложкой, б — увеличенное изображение профиля травления. 1 — структура InGaP/Ga(In)As/Ge, 2 — Ge-подложка.

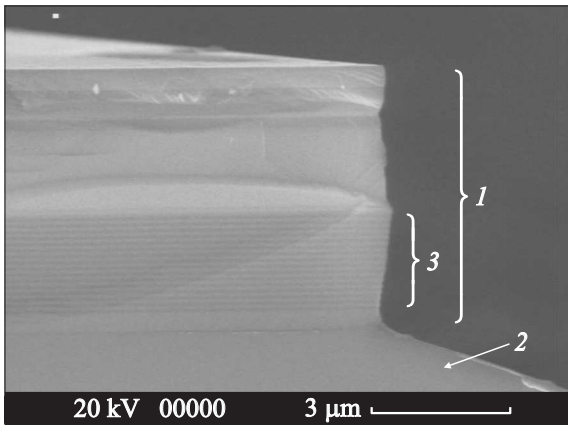


Рис. 3. Изображение скола боковой поверхности мезаструктуры многопереходного СЭ, полученного методом одностадийного травления многослойной наногетероструктуры с брэгговским отражателем. 1 — структура InGaP/Ga(In)As/Ge, 2 — Ge-подложка, 3 — брэгговский отражатель.

растворе, содержащем 1.36 М HBr и 0.3М H₂O₂, при температуре не выше 36°С. Выбор верхнего значения температуры раствора был ограничен химической устойчивостью используемого фоторезиста.

Скорость травления многокомпонентных твердых растворов соединений A^{III}B^V (GaInP, Ga(In)As и AlGaAs) в рассматриваемом травителе одинаковая для всех слоев исследуемой структуры. Подтверждением этому служат СЭМ-фотографии, представленные на рис. 2, а, b и рис. 3. Применение разработанной технологии обеспечивает формирование ровных боковых поверхностей мезаструктуры СЭ и эффективную „пассивацию“ боковой поверхности мезы фотоактивной части СЭ.

3. Исследования вольт-амперных характеристик чипов солнечных элементов

Для оценки качества МП СЭ, изготовленных по разработанной постростовой технологии, были проведены измерения ВАХ элементов непосредственно на эпитаксиальной пластине после операции разделительного травления. С использованием методики оценки КПД из анализа темновых ВАХ были определены доминирующие механизмы токопрохождения и сделаны оценки эффективности преобразования (КПД) МП СЭ [14].

На рис. 4 и 5 представлены распределения предэкспоненциальных множителей для трех экспоненциальных участков темновых ВАХ СЭ с совокупностью следующих механизмов токопрохождения в исследованных структурах InGaP/Ga(In)As/Ge, полученных традиционным двухстадийным (рис. 4) и разработанным одностадийным разделительным травлением (рис. 5): „туннельно-ловушечного“ (избыточного) с диодным коэффициентом $A > 6$, (J_{0r}), смешанного, рекомбинацион-

ного и диффузионного, с $4 < A < 6$ (J_{0rd}); диффузионного с $A = 3$ (J_{0d}).

Значения диодных коэффициентов и предэкспоненциальных множителей в СЭ, полученных традиционным двухстадийным травлением, составляют (рис. 4): для участка „туннельно-ловушечного“ (избыточного) тока $A > 6$, $J_{0r} = (4 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-5})$ А/см², для участка

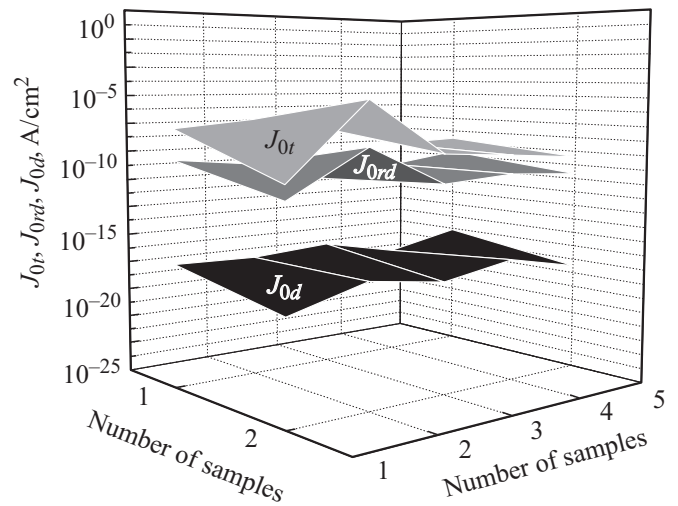


Рис. 4. Распределения величин предэкспоненциальных множителей ВАХ СЭ, измеренных непосредственно на эпитаксиальной пластине толщиной 90 мкм. СЭ получены с применением постростовой технологии с разделительным травлением наногетероструктуры InGaP/Ga(In)As/Ge и германиевой подложки в две стадии с дальнейшей пассивацией Si₃N₄ боковой поверхности мезы СЭ. Площадь элемента 0.34 × 1.62 см².

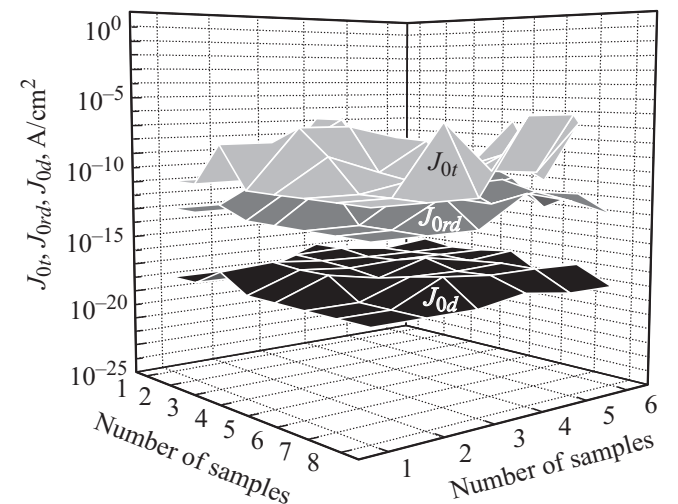


Рис. 5. Распределения величин предэкспоненциальных множителей вольт-амперных характеристик МП СЭ, измеренных непосредственно на эпитаксиальной пластине толщиной 50 мкм. МП СЭ получены с применением разработанной постростовой технологии с одностадийным разделительным травлением, без пассивации боковой поверхности мезы элементов. Площадь элемента 0.33 × 0.22 см².

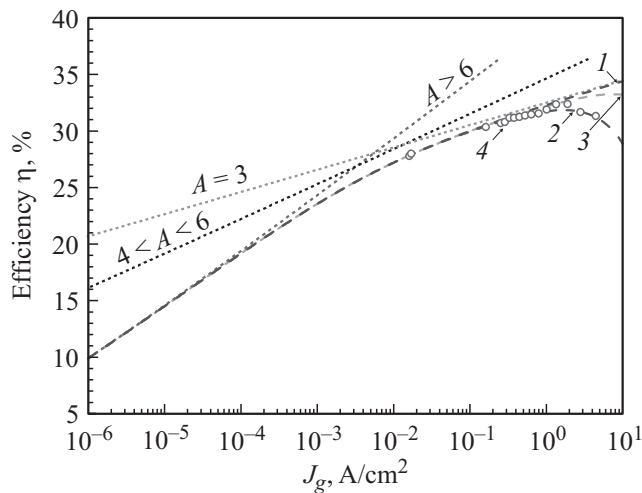


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные зависимости КПД η от плотности фототока J_g для СЭ InGaP/Ga(In)As/Ge, полученного с использованием одностадийного разделительного травления: (1, 2, 3) — расчет при значениях сопротивления растекания $R_s = 0$ (1), 0.01 (3) и 0.047 Ом·см² (2), 4 — эксперимент с использованием импульсного имитатора солнечного излучения (АМО, 136 мВ/см²). Участки: „туннельно-ловушечный“, $A > 6$, $J_{0r} = 1.05 \cdot 10^{-9}$ А/см²; смешанный „рекомбинационно-диффузионный“, $4 < A < 6$, $J_{0rd} = 3.3 \cdot 10^{-13}$ А/см²; „диффузионный“, $A = 3$, $J_{0d} = 1 \cdot 10^{-18}$ А/см².

смешанного „рекомбинационно-диффузионного“ тока $4 < A < 6$, $J_{0rd} = (6 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-8})$ А/см², для участка „диффузионного“ тока $A = 3$, $J_{0d} = (3 \cdot 10^{-18} - 1 \cdot 10^{-16})$ А/см².

Значения диодных коэффициентов и предэкспоненциальных множителей в СЭ, полученных разработанным одностадийным травлением составляют (рис. 5): для участка „туннельно-ловушечного“ (избыточного) тока $A > 6$, $J_{0r} = (3 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-6})$ А/см², для участка смешанного „рекомбинационно-диффузионного“ тока $4 < A < 6$, $J_{0rd} = (5 \cdot 10^{-13} - 1 \cdot 10^{-10})$ А/см², для участка „диффузионного“ тока $A = 3$, $J_{0d} = (1 \cdot 10^{-18} - 5 \cdot 10^{-17})$ А/см².

Из приведенных результатов измерений предэкспоненциальных множителей следует, что в случае использования разработанного одностадийного травления, даже без нанесения защиты на боковую поверхность мезы чипа СЭ, значения предэкспоненциальных множителей — J_{0r} , J_{0rd} , J_{0d} примерно на порядок меньше, чем при использовании постростовой технологии двухстадийного разделительного травления с последующим нанесением пассивирующего покрытия Si₃N₄.

Разработанная технология позволяет получать МП СЭ, характеризующиеся меньшими значениями предэкспоненциальных множителей для „туннельно-ловушечного“ (избыточного) и „рекомбинационного“ механизмов токопрохождения, что обеспечивает соответственно более высокие значения КПД (рис. 6). Данная технология защищена патентом РФ [8].

4. Заключение

Разработана постростовая технология с финальным разделением на чипы гетероструктуры InGaP/Ga(In)As/Ge и германиевой подложки в едином процессе жидкостного химического травления. С использованием методики анализа параметров темновых вольт-амперных характеристик МП СЭ и последующего расчета эффективности преобразования исследовано влияние качества боковой поверхности мезы МП СЭ на доминирующие механизмы токопрохождения при разных уровнях засветки. Применение разработанной технологии формирования мезы многопереходных СЭ позволяет снизить поверхностные токи утечки и увеличить выход годных приборов с улучшенными характеристиками.

Авторы выражают благодарность проф. С.М. Репинскому за интерес к работе и полезные консультации, Н.А. Калюжному и С.А. Минтаинову за выращивание гетероструктур, С.И. Трошкову за исследования структур на сканирующем электронном микроскопе.

Список литературы

- [1] R.R. King, D. Bhusari, D. Larrabee, X.-Q. Liu, E. Rehder, K. Edmondson, H. Cotal, R.K. Jones, J.H. Ermer, C.M. Fetzer, D.C. Law, N.H. Karam. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **20**, 801 (2012).
- [2] <http://www.sj-solar.com>
- [3] В.М. Андреев, Н.А. Калюжный, С.А. Минтаинов, В.С. Калиновский, М.З. Шварц. *Тр. REENFOR-2013* (М., 2013) с. 65.
- [4] В.М. Андреев, В.В. Евстропов, В.С. Калиновский, В.М. Лантратов, В.П. Хвостиков. *ФТП*, **43** (5), 671 (2009).
- [5] V.S. Kalinovskiy, V.V. Evstropov, et al. *Proc. 24th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Humburg, Gemany, 2009) p. 733.
- [6] V.M. Andreev, V.S. Kalinovskiy et al. *Proc. 25th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf. and 5th World Conf. on Photovolt. Energy Conversion* (Valencia, Spain, 2010) p. 979.
- [7] В.М. Андреев, Н.Д. Ильинская, А.В. Малевская, Н.А. Калюжный, В.М. Лантратов, С.А. Минтаинов. Патент RU No 2354009, МПК H01L 31/18. Опубликовано 27.04.2009.
- [8] В.М. Андреев, Е.А. Гребенщикова, В.С. Калиновский, Н.Д. Ильинская, А.В. Малевская, А.А.Усикова, Ю.М.Задиранов. Патент RU No 2485628 C1, МПК H01L 31/18. Опубликовано 20.06.2013.
- [9] В.В. Мамутин, В.М. Устинов, J. Boettcher, H. Kuenzel. *ФТП*, **44** (7), 995 (2010).
- [10] D. Hofstetter, F.R. Giorgetta, E. Baumann, Q. Yang, C. Manz, K. Kohler. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 221 106 (2008).
- [11] Q. Song, H. Cao, S.T. Ho, G.S. Solomon. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 061 109 (2009).
- [12] M. Bouttemy, A. Causier, I. Gerard, P. Tran Van, J. Vigneron, A. Etcheberry. *Proc. 13th Int. Conf. on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI)* (Prague, Czech Republic, 2011) p. 71.
- [13] Я.А. Угай. *Введение в химию полупроводников* (М., Высш. шк., 1975) с. 276.

- [14] В.М. Андреев, Е.А. Гребенщикова, П.А. Дмитриев, Н.Д. Ильинская, В.С. Калиновский, Е.В. Контрош, А.В. Малевская, А.А. Усикова. *Тез. докл. XI Росс. конф. по физике полупроводников* (СПб., Россия, 2013) с. 442.

Редактор Л.В. Шаронова

Postgrowth process influence on InGaP/Ga(In)As/Ge solar cell characteristics

V.M. Andreev, E.A. Grebenschikova, P.A. Dmitriev, N.D. Ilinskaya, V.S. Kalinovskiy, E.V. Kontrosh, A.V. Malevskaya, A.A. Usikova

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

Abstract The dependence of triple-junction InGaP/Ga(In)As/Ge solar cell photoelectric characteristics on the mesa structure formation method have been investigated. It was shown that the method of post-growth nanoheterostructure separation into individual chips in a one step final process improves the quality of the chip edges passivation decreasing the effects of edge leakage currents and increasing the output of working elements. As a result, this method improves the solar cell characteristics. To estimate the cell efficiency the analysis of dark forward current–voltage characteristics has been used.