07

К 125-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова

Архитектура мезы и эффективность InGaP/Ga(In)As/Ge солнечных элементов

© В.С. Калиновский, Е.В. Контрош,[¶] Е.А. Гребенщикова, В.М. Андреев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия [¶] e-mail: kontrosh@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 ноября 2020 г. В окончательной редакции 26 января 2021 г. Принято к публикации 3 февраля 2021 г

> Показано, что архитектура мезы и достигнутое качество боковых поверхностей мезаструктуры концентраторных многопереходных солнечных элементов обеспечивает повышение их эффективности до 36.7% при кратности концентрации до $100 \times (AM0; 0.136 \text{ W/cm}^2)$. Создание архитектуры мезаструктур с последующим разделением эпитаксиальных пластин монолитных InGaP/Ga(In)As/Ge-наногетероструктур на чипы проводилось методом одноэтапного химического травления в растворе HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100), через маску из фоторезиста на глубину 12–18 μ m. Определены условия одноэтапного травления, обеспечивающие формирование гладкой и ровной боковой поверхности мезы InGaP/Ga(In)As/Ge-наногетероструктуры, содержащей различные по составу и толщинам слои. Определение энергии активации показало, что травление протекает в диффузионной области гетерогенного процесса. При повышении температуры травителя с 2 до 36°C наблюдается изменение угла наклона в области Ge-подложки с 4.5 до 25°, что позволяет оптимизировать количество концентраторных солнечных элементов и их качество при финальном механическом разделении эпитаксиальной пластины на чипы.

> Ключевые слова: многопереходные солнечные элементы, InGaP/Ga(In)As/Ge-структуры, эффективность, химическое травление $A^{III}B^V$, Ge-подложка.

DOI: 10.21883/JTF.2021.07.50946.312-20

Введение

Многопереходные солнечные элементы (МП СЭ) на основе наногетероструктур полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ обладают высокой эффективностью (КПД) прямого преобразования энергии солнечного излучения в электрическую энергию [1]. В настоящее время активно ведутся работы по исследованию характеристик и созданию монолитных многопереходных фотопреобразователей мощного монохроматического излучения [2–4].

Для повышения эффективности и радиационной стойкости трехпереходных СЭ InGaP/Ga(In)As/Ge в средний Ga(In)As субэлемент может быть встроен отражатель Брегга (OБ), что существенно усложняет всю гетероструктуру монолитного МП СЭ.

Многопереходные монолитные СЭ содержат более 25 эпитаксиальных слоев твердых растворов на основе соединений $A^{III}B^V$ с разной шириной запрещенной зоны и толщинами от единиц nm до нескольких μ m. При падающем солнечном излучении кратностью менее $10 \times (AM0)$, латеральные токи утечки (ЛТУ) оказывают существенное влияние на эффективность преобразования энергии [5]. Этот фактор становится особен-

но существенным при увеличении числа фотоактивных p-n-переходов в МП СЭ, так как пропорционально числу каскадов снижается плотность генерируемого фототока и доминирующими механизмами токопрохождения в структуре становятся туннельно-ловушечный (избыточный) и рекомбинационный (Sah-Noyce-Shockley) [5]. Наряду с малой суммарной толщиной фотоактивных областей СЭ, толщина подложки, например Ge, может быть уменьшена до величин менее 50 μ m в зависимости от линейных размеров чипов СЭ. Вследствие этого состояния боковых поверхностей p-n-переходов и соединительных слоев фотоактивной части структуры оказывают все более заметное влияние на фотоэлектрические характеристики СЭ.

Снижения влияния ЛТУ на рабочие характеристики СЭ и фотопреобразователей можно достичь на этапе постростовой технологии, после завершения формирования фронтальной стороны структуры и создания омических контактов. Путем создания такой архитектуры мезы наногетероструктурного МП СЭ, которая обеспечивает снижение негативного влияния туннельно-ловушечного (избыточного) и рекомбинационного механизмов токопрохождения с последующим бездефектным разделением структуры на отдельные чипы.

Технология разделения структур прошла исторический путь, начиная с механической резки с помощью набора пил с алмазными лезвиями для разрезания кремниевых подложек, дополнившись позже лазерной резкой. Затем подход механической резки столкнулся с запросами новых технологий появившихся полупроводниковых устройств, с более строгим контролем качества и увеличением потока [6]. При разделении структур должны решаться определенные задачи, характер которых связан с видом структур. Поэтому в настоящее время применяются различные методы разделения многослойных структур на чипы, среди которых наибольшее распространение получили реактивное ионное травление в плазме (сухое травление), а также жидкостное химическое травление (ЖХТ). Применение плазменных технологий позволяет получить четкие стенки мез, качество поверхности которых влияет на электрические параметры фотодетекторов [7]. Метод ЖХТ обладает определенными преимуществами: не приводит к кристаллографическим повреждениям поверхности полупроводниковых материалов, сопутствующим методу реактивного ионного травления в плазме или возникновению радиационных дефектов, как при ионно-лучевом травлении гетероструктур А^{III}В^V, приводящим например к гашению люминесценции [8]. Метод ЖХТ позволяет, как селективно воздействовать на слои многослойных структур, так и осуществлять изотропное травление. Кроме того, при ЖХТ возможно варьирование скоростей травления в широких пределах за счет изменения концентрации реагентов травителя, температуры травления, скорости перемешивания раствора и т. д. [9,10]. Также к преимуществам метода ЖХТ можно отнести использование менее дорогостоящего и энергопотребляющего оборудования по сравнению с другими методами травления.

Решающим моментом при разделении многослойных фоточувствительных структур является получение ровных гладких боковых поверхностей мезы в области фотоактивной части структуры. Определенный наклон боковых поверхностей мезы в области подложки обеспечит не только высокое качество нанесения диэлектрического покрытия, но и позволит снизить механические напряжения, которые могут возникнуть при последующем механическом разделении эпитаксиальной InGaP/Ga(In)As/Ge-пластины на чипы СЭ [11].

Возможность управления углом наклона боковой поверхности мезы и инородной подложки может также найти применение при оптимизации оптоэлектронных интегральных схем на основе планарных монолитных интегральных фотоприемников и мощных вертикально интегрированных лазеров для волоконно-оптических систем связи и радиофотоники при разработке Ge-на-Si фотодетекторов, фокальных матриц и оптоэлектронных микросхем [12]. В частности, компактные по дизайну планарные структуры упрощают проблему межэлементного соединения для высокоскоростных и высокочастотных применений, так как такая технология снижает паразитное влияние пассивных элементов соединения [13]. Настоящая работа продолжает исследования, направленные на улучшение параметров МП СЭ на германиевой подложке. В [9] сообщалась постростовая технология создания мезаструктур трехпереходных InGaP/Ga(In)As/Ge СЭ. В настоящей работе определены условия одноэтапного травления, обеспечивающие формирование гладкой и ровной боковой поверхности мезы InGaP/Ga(In)As/Ge-наногетероструктуры, содержащей различные по составу и толщинам слои, рассмотрена возможность управления формой мезаструктуры в процессе одноэтапного разделения монолитной InGaP/Ga(In)As/Ge-структуры методом ЖХТ в травителе состава HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100).

1. Методика эксперимента

Для экспериментов по разделительному травлению использовались монолитные наногетероструктуры InGaP/Ga(In)As/Ge, выращенные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) на *p*-Ge (100)-подложке с концентрацией акцепторов $N_A \approx 2 \cdot 10^{18} \,\mathrm{cm^{-3}}$, толщиной 150 μ m. Использование структуры аналогичны представленным в работе [1]. Часть исследованных структур содержала отражатель ОБ на основе AlAs–GaAs-сверхрешетки. Суммарная толщина фотоактивной части структуры составляла около 6 μ m.

После стандартной процедуры очистки на фронтальной поверхности структуры была фотолитографически сформирована маска из фоторезиста с рисунком в виде квадратов со стороной $475\,\mu$ m, разделенных полосами шириной $25\,\mu$ m. Для исследований по травлению из каждой структуры методом скалывания были изготовлены образцы площадью около 1 сm². Перед проведением травления подложка и торцы структуры были защищены слоем фоторезиста. Образцы размещались на подставках из тефлона и погружались в раствор травителя объемом $\approx 80\,\text{ml}$ состава HBr:H₂O₂:H₂O в объемном соотношении 8:1:100. Травление проводилось в течение 90 min в термостатируемых емкостях без перемешивания раствора.

Для образцов с каждой из пластин (с ОБ и без ОБ) травление проводилось при шести значениях температур в интервале ($\approx 2-36^{\circ}$ С) с шагом 4°С. Таким образом, эксперименты по травлению были проведены для 12 температур. После травления профили боковой поверхности мез изучались с помощью оптического и электронного микроскопов, для каждого образца рассчитывалась масса удаленного вещества, приведенная к площади образца. При расчетах использовали значение плотности Ge-подложки $\rho = 5.32$ g/cm³ и среднее значение плотности всех слоев структуры $\rho_{cp} = 5.18$ g/cm³ на основании данных, приведенных в [14].

Для изучения фотоэлектрических характеристик проводилась подготовка образцов, согласно методике, описанной в [9].



Рис. 1. СЭМ изображение боковой поверхности мезы InGaP/Ga(In)As/Ge-структур с ОБ (a, b) и без отражателя (c) после одностадийного травления: a — в травителе состава HBr:H₂O₂ (8:1), t = 2 min; b, c — в травителе состава HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100), t = 90 min.

2. Результаты эксперимента

2.1. Травление InGaP/Ga(In)As/Ge-структур

Исходный травитель состава HBr-H₂O₂, принадлежащий к группе неселективных травителей, хорошо зарекомендовал себя при жидкостном химическом травлении многослойных структур на основе твердых растворов $A^{III}B^V$ [15–17]. Но с его помощью нам не удалось достичь травления германиевой подложки при финальном разделительном травлении всей структуры. Он проявил свойства селективного травителя, стоп слоем которого служила Ge-подложка (рис. 1, *a*).

Травления германиевой подложки удалось достичь разбавлением водой исходных реагентов. Возможность одноэтапного травления всех слоев и подложки, повидимому, обусловлена появлением в растворе сильного окислителя — бромноватистой кислоты HOBr, которая известна только в разбавленных растворах и представляет собой неустойчивое соединение (1) [18]:

$$HBr + H_2O_2 \xrightarrow{H_2O} HOBr + H_2O.$$
(1)

Помимо окислительного распада, для HOBr характерна реакция по схеме (2):

$$3HOBr = 2HBr + HBrO_3,$$
 (2)

ведущая к образованию бромноватой (HBrO₃) кислоты, которая с германием образует растворимый в воде оксид GeO₂. Эти процессы являются причиной изменения характера травления.

В результате мы разработали и применили новую технологию разделения гетероструктуры на чипы, основанную на одноэтапном травлении структуры в растворе HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100), который для InGaP/Ga(In)As/Ge-структуры и Ge-подложки является неселективным травителем (рис. 1, *b*, *c*).

Подтрав под слой фоторезиста в сопоставлении с глубиной травления примерно соответствует отношению 1:1 (рис. 1, *b*). В область структуры непосредственно под нависающим слоем фоторезиста, при отсутствии перемешивания раствора поступление свежего реагента

затруднено, и процесс травления в этой области лимитируется диффузией реагентов, поэтому протекает в полирующем режиме. Шероховатая часть поверхности германиевой подложки расположена в открытой зоне травления, где фоторезист предварительно был засвечен и удален.

Для одноэтапного процесса травления InGaP/Ga(In)As/Ge-структуры и Ge-подложки в разбавленном растворе HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100) была определена величина энергии активации. Травление проводилось в закрытой системе, обменивающейся с окружающей средой только энергией, но закрытой для массообмена [19], т. е. концентрации веществ изменялись только в результате реакции. Для расчета энергии активации реакции (совокупности химических реакций травления отдельных слоев наногетероструктуры) применялось уравнение Аррениуса, в котором зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражается экспоненциальной зависимостью (3)

$$k = Ae^{-E/RT}, (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R = 8.31 J/(mol·K) — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Данная зависимость строго выполняется для элементарных химических реакций, однако и большинство сложных реакций, также может подчиняться этому уравнению [20]. В нашем исследовании за скорость мы приняли отношение убыли массы вещества с единицы поверхности структуры ко времени t, за которое оно произошло, и получили скорость гетерогенного процесса $(v^s, g/min)$ (4):

$$v^s = \frac{\Delta m_i^s}{t \, S}.\tag{4}$$

С другой стороны, согласно закону действующих масс (5) для гетерогенной реакции:

$$V^s = K^s \Pi_i C_i^{n_i}, \tag{5}$$

где K^s — константа скорости гетерогенного процесса, C_i — концентрация *i*-го компонента жидкого травителя в растворе, [mol/l], n_i — порядок реакции по *i*-му веществу, концентрации веществ в твердой фазе не



Рис. 2. Температурная зависимость логарифма скорости травления в разработанном одностадийном процессе химического травления: 1(+) — структура МП СЭ с ОБ, $2(\times)$ — структура МП СЭ без ОБ.

учитываются, если травление проходит без изменения состава поверхности. Размерность К^s сложная и зависит от суммарного порядка реакции.

Если взят существенный избыток жидкого травителя, то в ходе травления все $C_i \cong \text{const:}$

$$V^s = K^s \operatorname{const}^{(2)}, \quad v^s = K^s \operatorname{const}^{(3)}, \tag{6}$$

Т.е. найденная скорость и реальная константа скорости строго пропорциональны (6). Иными словами, в координатах Аррениуса $\ln(K^s) - (T^{-1})$ и $\ln(v^s) - (T^{-1})$ будут иметь один и тот же тангенс угла наклона или энергию активации — Еа.

Для расчета энергии активации были получены экспериментальные данные по убыли массы вещества структуры с единицы поверхности за время t = 90 min. Травление структур с ОБ (1) и без отражателя (2) в травителе HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100) проводилось в интервале температур $2-36^{\circ}$ С, с шагом 4° С.

Если уравнение (3) справедливо для исследуемой системы, то на графике в координатах $\ln v^s - 1/T$ экспериментальные точки располагаются на прямой линии, под углом θ к оси абсцисс и с угловым коэффициентом (тангенсом угла наклона), равным E_a/R , откуда

$$E_a = -R \operatorname{tg} \theta. \tag{7}$$

По величине энергии активации можно судить о механизме гетерогенного процесса.

График в координатах $\ln v^s - 1/T$, построенный по результатам эксперимента, приведен на рис. 2. Из рисунка видно, что в координатах $\ln(v^s)$ от 1000/T линейная аппроксимация совпадает с полученными экспериментальными значениями. Это подтверждает возможность использования уравнения Аррениуса для расчета энергии активации предложенного одноэтапного метода жидкостного травления InGaP/Ga(In)As/Ge-структуры. Используя формулу (7), получили величину энергии активации $E_a \approx 20 \, \text{кJ/mol.}$ Таким образом, в данном случае реакция травления находится в диффузионной области гетерогенного процесса [20]. Это позволяет, меняя условия проведения травления, а именно температуру, влиять на форму боковой поверхности мезы.

Так, при одинаковой продолжительности травления, но с разной температурой раствора можно получить профиль боковой поверхности мезы с разным наклоном в области германиевой подложки, сохранив при этом ровной и вертикальной боковую стенку наногетероструктуры. Подтверждением этому служат фотографии (рис. 3), полученные с помощью электронного микроскопа.



Рис. 3. Изменение угла наклона боковой поверхности мезы InGaP/Ga(In)As/Ge-структуры и Ge-подложки при финальном одноэтапном разделении МП СЭ без ОБ в зависимости от температуры (t) травителя HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100): $a - t \approx 2^{\circ}$ C $b - t = 24^{\circ}$ С, $c - t = 33^{\circ}$ С, $1 - \phi$ оторезист; 2 -структура InGaP/Ga(In)As; 3 - p - n-Ge-переход и германиевая подложка. Продолжительность травления 90 min.



Рис. 4. Архитектура мезы при разделении InGaP/Ga(In)As/Ge-структуры МП СЭ с ОБ методом одностадийного травления в растворе HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100) (температура раствора 2°C, продолжительность травления 180 min).

Из табл. 1 видно, что повышение температуры травителя от 2 до 36°C приводит к увеличению скорости травления в 2.5 раза. В табл. 2 приведены результаты травления InGaP/Ga(In)As/Ge-структур в обсуждаемом травителе. Из таблицы видно, что скорости травления в вертикальном и горизонтальном направлениях как для наноразмерных слоев, так и для германиевой подложки достаточно близки. Это и обеспечивает ровную и гладкую боковую поверхность мезы наногетероструктуры. Угол наклона боковых стенок мезы изменяется от продолжительности травления (рис. 4), что видно из изменения общей ширины вытравленного полоска и ширины плоского участка дна разделительной канавки (табл. 2). Таким образом, варьируя температуру травителя или продолжительность травления в растворе HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100) можно получать мезы разной архитектуры, с контролируемым наклоном боковой стенки мезы.

Показано, что если глубина травления структуры меньше $10\,\mu$ m, то при финальном механическом разделении (дисковой резкой) структуры на чипы в структуре могут возникать дефекты вследствие образования сколов по кромкам реза и гидродинамических явлений, происходящих в зоне разделения пластины на чипы, с последующим ухудшением фотоэлектрических характеристик и деградации МП СЭ [21]. При увеличении глубины травления более $30\,\mu$ m эпитаксиальная пластина становится механически менее прочной, что затрудняет выполнение последующих технологических операций и снижает выход годных чипов. Травление InGaP/Ga(In)As/Geструктуры разработанным травителем HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100) при различных температурах, как показано

Таблица 1. Результаты травления наноразмерных слоев и германиевой подложки структуры InGaP/Ga(In)As/Ge без ОБ в травителе состава HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100)

Температура травителя, °С	Исходная ширина открытого полоска для травления, µm	Скорость травления по вертикали, µm/h	
2	25	4.5	
12	25	6.0	
24	25	5.8	
32	25	6.7	
33	25	7.8	
36	25	11.3	

Примечание. Продолжительность травления 90 min.

на рис. 3, позволяет менять угол наклона боковой поверхности мезы и ширину разделительной канавки в германиевой подложке. Это позволяет оптимизировать глубину травления для успешного проведения последующих технологических операций — нанесения пассивирующего покрытия на боковые стенки мезы МП СЭ и механического разделения эпитаксиальной пластины на чипы. Возможность оптимального выбора режима разделительного травления эпитаксиальной структуры приводит к снижению влияния поверхностных токов утечки и отсутствию деградации чипов МП СЭ при механическом разделении.

При этом боковые поверхности мезы в области InGaP/Ga(In)As наноструктуры остаются ровными, обеспечивая сохранение высококачественной пассивации боковой поверхности мезы МП СЭ (рис. 4).

Время травления, min	Исходная ширина открытого для травления полоска, μ т	Глубина травления, µm	Ширина общая по верху, µm	Растрав в ширину (в одном направлении), µm	Ширина плоского участка дна, µm
10 20 30 60 90	10 10 10 10 10	6 7 9 12 15	18 21 27 36 39	4.0 5.5 8.5 13.0 14.5	- 15 18 15 12
120	10	18	48	19.0	9

Таблица 2. Результаты травления наноразмерных слоев и германиевой подложки структуры InGaP/Ga(In)As/Ge в травителе состава HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100)

Примечание. Температура раствора травителя 36°С.

2.2. Фотоэлектрические измерения InGaP/Ga(In)As/Ge-структур

Для СЭ, полученных из InGaP/Ga(In)As/Ge-структур с использованием одноэтапного травления при комнатной температуре (24°С, угол наклона стенки мезы в области Ge-подложки — 12°.), были проведены измерения фотовольтаических характеристик. Данная температура травления была выбрана с точки зрения упрощения технологического процесса производства СЭ. Измерения фотовольтаических характеристик были выполнены на импульсном имитаторе солнечного излучения (СИ) при кратности концентрации в диапазоне до 250×, (AM0; 1367 W/m²). На рис. 5 приведены зависимости эффективности (КПД) от кратности концентрации СИ для образцов МП СЭ, изготовленных из одной и той же InGaP/Ga(In)As/Ge эпитаксиальной пластины двумя разными методами финального разделительного травления, одностадийным и двухстадийным. Измерения показали, что при однократном СИ достигнута эффективность более 30%, при кратности 10× эффективность составила 35%, и при кратности 100× превысила 36% (AM0; 1367 W/m^2).

В отличие от традиционного метода травления МП СЭ в два этапа [22], применение одноэтапного метода позволило существенно уменьшить "эффективную" площадь боковой поверхности мезы СЭ за счет ее выравнивания, что привело к существенному снижению влияния ЛТУ на рабочие характеристики СЭ. Из рис. 5 видно, что эффективность для образцов СЭ после одностадийного химического травления (кривые 1-3) более чем на 4% выше эффективности, полученной для МП СЭ, изготовленных двухстадийным (кривая 4) комбинированным методом травления [22].

Для оценки качества и надежности пассивирования диэлектриком Si_3N_4 боковой поверхности мезы $450 \times 450 \,\mu$ m, образцы МП СЭ с ОБ были подвергнуты термоциклированию при температурах 77 и 300 К. Термоциклирование проводилось одновременно для образцов МП СЭ, полученных двумя вышеупомянутыми методами травления с последующим нанесением пассивирующего покрытия Si_3N_4 . Продолжительность одного



Рис. 5. Зависимости эффективности (КПД) от кратности концентрации солнечного излучения (АМ0; 1367 W/m²) для образцов InGaP/Ga(In)As/Ge СЭ с ОБ, полученных двумя методами разделительного химического травления: кривые 1-3 — одностадийный метод травления; кривая 4 — двухстадийный метод травления.

термоцикла составляла 6 min. До и после проведения термоциклирования проводилось измерение прямых темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов МП СЭ.

В общем виде плотность прямого темнового тока для фотоактивных p-n-переходов из материалов $A^{III}B^V$ складывается из трех компонент экспоненциального вида, соответствующие механизмам токопрохождения в области объемного заряда (ОПЗ): туннельно-ловушечному "избыточному" [23], рекомбинационному (Sah-Noyce-Shockley) [24] и диффузионному (Shockley) [25], и описывается выражением (8):

$$J = J_{0t} \left(\exp(V_{\varphi}/A_t \varepsilon) - 1 \right) + J_{0r} \left(\exp(V_{\varphi}/A_r \varepsilon) - 1 \right)$$

+ $J_{0d} \left(\exp(V_{\varphi}/A_d \varepsilon) - 1 \right),$ (8)

где $\varepsilon \equiv kT/q$, V_{φ} — напряжение на ОПЗ p-n-перехода, равное разности квазиуровней Ферми на границах и

внутри ОПЗ, A_t, A_r, A_d — диодные коэффициенты (коэффициенты идеальности), а J_{0t}, J_{0r}, J_{0d} — предэкспоненциальные множители, соответствующие туннельноловушечному "избыточному", рекомбинационному и диффузионному механизмам токопрохождения, k — постоянная Больцмана, q — заряд электрона T — абсолютная температура.

Конструктивно InGaP/Ga(In)As/Ge солнечный элемент состоит из трех, последовательно включенных фотоактивных p-n-переходов (ФАП), соединенных между собой двумя туннельными p-n-переходами (ТП), и резистора — R_S эквивалентного омическому сопротивлению всей структуры МП СЭ. Параметры, полученные из экспериментальных темновых характеристик МП СЭ, рассчитывались по методике, изложенной в работе [5] с определением значений токов "насыщения" — J_{0i} и диодных коэффициентов — A_i , соответствующих характерным участкам прямой ветви темновой ВАХ InGaP/Ga(In)As/Ge СЭ с определением доминирующих на них механизмов токопрохождения.

На рис. 6 показана зависимость роста токов "насыщения" для J_{0t} — туннельно-ловушечного и J_{0rd} — смешанного, рекомбинационного [24] и диффузионного [25] механизмов токопрохождения в процессе термоциклирования образцов МП СЭ характеризующих деградацию пассивирующего покрытия мез ростом ЛТУ.

Из рис. 6 видно, что после выполнения 10^3 термоциклов, рост токов насыщения — J_{0t} и J_{0rd} для образцов МП СЭ, полученных одностадийным методом жидкостного травления, на порядки меньше чем у образцов, полученных двухстадийным методом, сочетающим жидкостное и электрохимическое травление [22].



Рис. 6. Зависимости роста токов "насыщения" туннельноловушечного (избыточного) — J_{0t} (кривые 1, 3) и смешанного рекомбинационного (Sah-Noyce-Shockley) с диффузионным (Shockley) — J_{0rd} механизмов токопрохождения, (кривые 2, 4), полученных из расчета прямых темновых ВАХ при термоциклировании образцов МП СЭ с БО, изготовленных двухстадийным (кривые 1, 2) и одностадийным (кривые 3, 4) методами травления.

Полученные результаты позволяют считать, что данная постростовая технология может быть полезна при создании на основе многослойных гетероструктур $A^{III}B^V$ на Ge-подложке не только СЭ, а также каскадных фотопреобразователей лазерного излучения и вертикально-интегрированных полупроводниковых лазерных диодов [26,27], где требуется высокая идентичность и однородность мез при интегрировании каскадных оптоэлектронных полупроводниковых приборов.

Заключение

В результате проведенных исследований был разработан метод разделения на чипы многослойной наногетероструктуры InGaP/Ga(In)As/Ge за один этап. Оптимальные условия для "полирующего" режима травления гетероструктуры и Ge-подложки достигнуты в растворе травителя HBr:H₂O₂:H₂O (8:1:100). Эти условия обеспечивают неселективное равномерное травление всех слоев многослойной наногетероструктуры InGaP/Ga(In)As/Ge, что приводит к ровной боковой поверхности по всей высоте мезы с возможностью изменения архитектуры мезы СЭ.

На основании экспериментально полученной величины энергии активации $E_a = 20 \text{ кJ/mol}$, установлено, что химическое травление многопереходной InGaP/Ga(In)As/Ge-наногетероструктуры протекает в диффузионной области гетерогенного процесса на границе фаз. Это позволяет, меняя условия проведения процесса травления, в частности, температуру раствора травителя, изменять архитектуру мезы с возможностью получения структуры с контролируемым наклоном боковых стенок и угла растрава в Ge-подложке.

В результате открывается возможность управления архитектурой мезаструктуры на основе соединений А^{III}В^V на инородной Ge-подложке.

Применение одноэтапного разделительного травления позволило существенно на порядки снизить латеральные токи утечки и улучшить параметры МП СЭ, обеспечив надежное качество нанесения пассивирующего покрытия Si₃N₄ и высокую термостабильность в широком диапазоне температур.

Проведенные измерения показали, что для InGaP/Ga(In)As/Ge CЭ со встроенным отражателем Брегга, изготовленных одноэтапным разделительным травлением, достигнуты эффективности: более 30% при освещении однократном СИ, (AM0; 1367 W/m²), 35% при кратности около $10 \times$ и 36.7% при кратности до $100 \times$, что почти на 4% выше эффективности, полученной для МП СЭ, изготовленных по двухэтапной технологии разделительного травления.

Разработанная постростовая технология может быть применима не только при создании многопереходных СЭ, каскадных GaAs фотопреобразователей оптического излучения, а также вертикально-интегрированных лазерных диодов в оптоэлектронных полупроводниковых устройствах.

Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. Н.А. Чарыкову за полезные обсуждения и С.И. Трошкову за проведение измерений наногетероструктур на сканирующем электронном микроскопе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev. Springer Series Opt. Sci., 140, 101 (2008).
- [2] E.V. Kontrosh, V.S. Kalinovskiy, G.A. Gusev, A.N. Sumarokov, G.V. Klimko, S.V. Ivanov, V.S. Yuferev, T.S. Tabarov, V.M. Andreev. IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Series 993 (2018).
- [3] S. Fafard, M.C.A. York, F. Proulx, C.E. Valdivia, M.M. Wilkins, R. Arés, V. Aimez, K. Hinzer, D.P. Masson. Appl. Phys. Lett., 108, 071101 (2016).
- [4] В.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов, К.Р. Симовский. УФН, 186 (8), 801 (2016).
- [5] V.S. Kalinovsky, V.V. Evstropov, V.M. Lantratov, P.V. Pokrovsky, V.M. Andreev. Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Valencia, Spain, 2010), p. 979.
- [6] Wei-Sheng Lei, Ajay Kumar, Rao Yalamanchili. J. Vacuum Sci. Technol. B, 30, 040801 (2012).
- [7] D. Smoczynski, K. Czuba, E. Papis-Polakowska, P. Kozlowski, J. Ratajczak, Iwona Sankowska, A. Jasik. Mater. Sci. Semicond. Proces., 118, 105219 (2020). https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105219
- [8] Я.В. Левицкий, М.И. Митрофанов, Г.В. Вознюк, Д.Н. Николаев, М.Н. Мизеров, В.П. Евтихиев. ФТП, 53 (11), 1579 (2019). [Ya.V. Levitskii, M.I. Mitrofanov, G.V. Voznyuk, D.N. Nikolayev, M.N. Mizerov, V.P. Evtikhiev. Semiconductors, 53 (11), 1545 (2019). https://doi.org/10.1134/S1063782619110101]
- [9] В.М. Андреев, Е.А. Гребенщикова, П.А. Дмитриев, Н.Д. Ильинская, В.С. Калиновский, Е.В. Контрош, А.В. Малевская, А.А. Усикова. ФТП, **48** (9), 1249 (2014). [V.M. Andreev, Е.А. Grebenshchikova, P.A. Dmitriev, N.D. Ilinskaya, V.S. Kalinovsky, E.V. Kontrosh, A.V. Malevskaya, A.A. Usikova. Semiconductors, **48** (9), 1217 (2014). https://doi.org/10.1134/S1063782614090024]
- [10] В.В. Мамутин, В.М. Устинов, J. Boetthcher, H. Kuenzel. ФТП, 44 (7), 995 (2010). [V.V. Mamutin, V.M. Ustinov, J. Boetthcher, H. Kuenzel. Semiconductors, 44 (7), 962 (2010). https://doi.org/10.1134/S1063782610070225]

- [11] A. Turala, A. Jaouad, D.P. Masson, S. Fafard, R. Arés, V. Aimez. "Isolation of IIIV/Ge Multijunction Solar Cells by Wet Etching", Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy, 2013, Article ID 583867, 7 p. http://dx.doi.org/10.1155/2013/583867
- [12] А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Тришенков. Твердотельная фотоэлектроника. Фотодиоды (Физматкнига, М., 2011), 445 с. ISBN 878-5-89153-203-6
- [13] M. Razeghi. A Survey of GaInAsP-InP for Photonic and Electronic Applications The MOCVD Challenge (IOP Publishing Ltd., 1989), v. 1, p. 277.
- [14] Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.matprop.ru
- [15] В.В. Мамутин, Н.Д. Ильинская, Д.А. Бедарев, Р.В. Левин, Б.В. Пушный. ФТП, **48** (8), 1132 (2014). [V.V. Mamutin, N.D. Ilyinskaya, D.A. Bedarev, R.V. Levin, B.V. Pushnyi. Semiconductors, **48** (8), 1103 (2014). https://doi.org/10.1134/S1063782614080181]
- [16] D. Hofstetter, F.R. Giorgetta, E. Baumann, Q. Yang, C. Manz, K. Köhler. APL, 93, 221106 (2008).
- [17] Q. Song, H. Cao, S.T. Ho, G.S. Solomon. APL, 94, 061109 (2009).
- [18] B.V. Nekrasov. Osnovy obshchei khimii v 2-kh tomakh, (Fundamentals of General Chemistry in 2 vols.) (in Russian), (Khimiya, M., 1973 vol. I, p. 273)
- [19] И.А. Дибров. Неорганическая химия (Лань, СПб., 2001) 432 с. ISBN 5-8114-0325-9]
- [20] A.G. Stromberg, D.P. Semchenko. *Fizicheskaya Khimiya* (in Russian), (Moscow, 2001)
- [21] В.А. Сычик. Технология сборки полупроводниковых приборов и интегральных схем (БНТУ, Минск, 2014)
- [22] A.V. Malevskaya, N.D. Il'inskaya, V.M. Andreev. Pis'ma v Zh. Tekh. Fiz., 45 (24), 14 (2019).
- [23] L. Esaki. Phys. Rev. 109 (2), 603 (1958).
- [24] Chih-Tang Sah, Robert N. Noyce, William Shockley. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics, Proceedings of the IRE, p. 1228 (1957).
- [25] W. Shockley. The Bell System Tech. J. 28 (3), 435 (1949).
- [26] D.M. Demidov, A.L. Ter-Martirosyan, K.A. Bulashevich, O.V. Khokhlev, S.Yu. Karpovzh-l, Nauchnoe priborostroenie, 23 (2), 129 (2013).
- [27] В.П. Коняев, А.А. Мармалюк, М.А. Ладугин, Т.А. Багаев, М.В. Зверков, В.В. Кричевский, А.А. Падалица, С.М. Сапожников, В.А. Симаков. ФТП, **48** (1), 104 (2014). [V.P. Konyaev, А.А. Marmalyuk, М.А. Ladugin, T.A. Bagaev, M.V. Zverkov, V.V. Krichevsky, A.A. Padalitsa, S.M. Sapozhnikov, V.A. Simakov. Semiconductors, **48** (1), 99 (2014).]