



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia

Caratterizzazione preliminare di strutture buffer per le celle InGaP/Si

G. Abagnale



Report MI21-24/83

D4.9, Caratterizzazione preliminare di strutture buffer per le celle InGaP/Si

G. Abagnale (RSE)

Luglio 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: WP4

Linea di attività: LA4.7, Realizzazione data base III-IV-V e sperimentazioni preliminari per la realizzazione di celle InGaP/Si per concentratori luminescenti (BIPV)

Responsabile del Progetto: M. Celino (ENEA)

Responsabile della LA: G. Abagnale (RSE)

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 STUDIO E DEFINIZIONE DI BUFFER LAYERS	5
2.2 PREPARAZIONE DEI SUBSTRATI ALLA CRESCITA EPITASSIALE	6
2.3 CRESCITA EPITASSIALE.....	7
3 CARATTERIZZAZIONE E CONCLUSIONI.....	8
3.1 CARATTERIZZAZIONI.....	8
3.2 CONCLUSIONI.....	10
4 BIBLIOGRAFIA.....	11

Sommario

Nell'ambito del progetto Mission Innovation, si propone di sviluppare, attraverso la piattaforma IEMAP, nuove strutture di materiali che permettano di realizzare celle InGaP su substrati di Silicio (Si) per concentratori luminescenti (LCs), in sostituzione dei substrati di Arseniuro di Gallio (GaAs) attualmente impiegati, permettendo, così, di ottenere elevate prestazioni, una riduzione dei costi e dell'impatto ambientale. A tal scopo, in questo primo anno del progetto di ricerca, è prevista un'attività sperimentale per la realizzazione di strutture buffer preliminari per celle fotovoltaiche di InGaP su Silicio e loro relativa caratterizzazione. I dati ottenuti da questa attività sperimentale andranno ad alimentare il database e repository in RSE, ad accesso condiviso con il data base centrale di ENEA, per consentire la collaborazione sugli aspetti modellistici all'interno della piattaforma IEMAP.

1. Introduzione

Nel primo anno d'attività di ricerca per la LA 4.7 del WP4 (Realizzazione data base III-IV-V e sperimentazioni preliminari per la realizzazione di celle InGaP su Si per concentratori luminescenti), è prevista un'attività sperimentale per la realizzazione di strutture buffer necessarie per la crescita di celle fotovoltaiche in InGaP. I dati ottenuti dalla loro caratterizzazione andranno a popolare il data base in cui sono raccolti i parametri chimico-fisici, sia teorici che sperimentali, che saranno utilizzati nei modelli matematici predittivi per la definizione dei buffer layers necessari per la realizzazione di celle fotovoltaiche di InGaP su Silicio. Tale attività preliminare è di cruciale importanza al fine di verificare sia i parametri teorici dei materiali utilizzati sia per la definizione di una "struttura base" (nucleazione) che risulta essere di estrema importanza per le future crescite dei buffer layers.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Studio e definizione di buffer layers

Una delle difficoltà da affrontare nella realizzazione di strutture eteroepitassiali e quella di definire una struttura di buffer layers necessari per poter crescere materiali fuori match reticolare rispetto al substrato. Al fine di poter individuare tali materiali bisogna tener conto di alcuni aspetti e parametri chimico fisici legati essenzialmente al substrato su cui si vuol realizzare la crescita epitassiale. Sicuramente uno dei parametri più importanti è la costante reticolare del substrato a cui tutti i diversi materiali che verranno cresciuti dovranno adattarsi. E' infatti noto che la presenza di mismatch all'interfaccia film/substrato genera meccanismi di stress / sforzo elastico nei layers a contatto e vari processi di rilassamento in tali sistemi [1]. Questi meccanismi sono la causa della formazione dei diversi difetti osservabili nei materiali cresciuti quando l'energia meccanica accumulata viene rilasciata. Saper gestire tali meccanismi è di cruciale importanza al fine di minimizzare la generazione e propagazione di difetti nei diversi materiali. La realizzazione di una struttura di nucleazione con materiali che abbiano una costante reticolare il più simile possibile a quella del substrato o riuscire a crescere materiali fuori match ma completamente rilassati, risulta essere una condizione essenziale per poter avere una buona base di partenza per la crescita delle strutture epitassiali successive. A tal fine si è proceduto ad uno studio teorico dei diversi materiali III/IV/V e loro composti che meglio si adattavano alla costante reticolare del Silicio <100> (costante reticolare di 5,431 Å). La lista dei materiali presi in esame sono riportati nella tabella 1:

materials	coeff.dil.termica a["C-1]	cos.ret [Å]	Modulo di Young(dyn/cm2)	Poisson rate	band gap (eV)
InGaP	$(4.6E-06 + (1.0E-06 * x))$	$(5.8687 - (0.4182 * x))$	$(6.11E11 + (4.19E11 * x))$	$(0.36 - (0.05 * x))$	$2.28 * x + (1 - x) * 1.435$
AlInP	$(4.6E-06 * (1 - x)) + (2.4E-06 * x)$	$5.86 - (0.3965 * x)$	$(6.11 * x + (1.464 * (1 - x))) * 1E10$	$(1 - x) * 0.36 + (0.27 * x)$	$1.35 + (2.15 * x) + (0.4 * x * x)$ per $x < 0.40$ $2.21 + 0.27 * x$
InGaAs	$(5.73 * x + 4.52 * (1 - x)) * 1E-6$	$6.0583 - (0.405 * x)$	$((5.14 * (1 - x)) + 8.59 * x) * 1E11$	$0.35 - (0.04 * x)$	$0.36 * x + 0.491 * (1 - x) + (0.58 * x^2)$
AlP	2,40E-05	5,45635	6,11E+10	0,27	2,48
GaAs	5,73E-06	5,65325	8,59E+11	0,31	1,43
GaP	4,65E-06	5,45050	1,03E+12	0,31	2,261
Si <100>	2,60E-06	5,43100	1,30E+12	0,28	1,12
Ge	5,90E-06	5,65800	1,03E+12	0,26	0,6657
AlGaP	$((4.65 * (1 - x) + 4.2 * x) * 1E-06$	$5.4635 * x + (1 - x) * 5.4505$	$((6.11 * x) + (1.464 * (1 - x))) * 1E10$	$0.27 * x + (0.31 * (1 - x))$	$2.261 + 0.219 * x$
AlGaAs	$(5.73 - 0.53 * x) * 1E-06$	$5.6533 + (0.0078 * x)$	$(8.53 - 0.18 * x) * 1E10$	$0.31 - (0.1 * x)$	$1.43 + 1.707 * x - 1.437 * x^2 + 1.31 * x^3$ per $x < 0.50$ $1.91 + 0.185 * x + 0.055 * x^2$
InAlAs	$5.2 * (1 - x) * 1E-06 + 4.52 * x * 1E-06$	$(6.0583 * x) + (5.66139 * (1 - x))$	$5.1E11 * x + 8.35E11 * (1 - x)$	$0.35 * x + 0.21 * (1 - x)$	$1.43 + 1.707 * x - 1.437 * x^2 + 1.31 * x^3$ per $x < 0.50$ $1.91 + 0.185 * x + 0.055 * x^2$
SiGe _x	$(2.6 + 2.55 * x) * 1E-06$ per $x < 0.85$ $(-1.63 + 7.53 * x) * 1E-06$	$5.431 + 0.2 * x + 0.027 * (x^2)$	$(1302 - 28.1 * x) * 1E11$	$0.278 - 0.005 * x$	$1.12 - 0.41 * x + 0.008 * x^2$ $0.852 - (0.02 * x + 0.3 * x^2)$ per $x < 0.20$
SnGeSn _y	$(2.6 * x + 5.9 * (1 - x) + 22 * y) * 1E-06$	$5.658 - (0.227 * x) - 0.026 * (1 - x) - (1.958 * y) + 0.166 * (1 - y)$	$(1302 - 28.1 * x) * 1E11$	$0.26 * (1 - x - y) + 0.28 * x + 0.33 * y$	$0.66 - (1 - x - y) * x + 1.12 * x$
Al _{1-x} In _x Ga _{3-y} P _y	$(4.6 * (1 - x - y) + 2.4 * x) * 1E-6$	$5.4635 * x + 5.869 * y + (1 - x - y) * 5.4508$	$(0.611 * x + 1.15 * y + 10.3 * (1 - x - y)) * 1E11$	$0.27 * x + 0.36 * y + (1 - x - y) * 0.31$	$2.48 * x + 1.435 * y + 2.261 * (1 - x - y)$
In _{1-x} Al _x As	$4.52 * x * 1E-6 + 5.2 * (1 - x) * 1E-6$	$(6.0583 * x) + (5.66139 * (1 - x))$	$(5.1 * x + 8.35 * (1 - x)) * 1E11$	$0.35 * x + 0.21 * (1 - x)$	$-0.2651 * x + 2.168$
In _{1-x} Ga _x As _{1-y} P _y	$(4.52 * x + 4.6 * y + 5.73 * (1 - x) + 4.65 * (1 - x) * (1 - y)) * 1E-6$	$(1 - x) * y * 6.0583 + (1 - x) * (1 - y) * 5.8687 + x * y * 5.6533 + (1 - y) * 5.4505$	$(5.14 * x + 6.11 * y + 8.59 * (1 - x) + 10.3 * (1 - x) * (1 - y)) * 1E11$	$(0.35 * x + 0.36 * y + 0.31 * (1 - x) + 0.31 * (1 - x) * (1 - y))$	$1.35 + 0.668 * x - 1.17 * y + 0.758 * (x^2) + 0.18 * (y^2) - 0.069 * x * y - 0.322 * y * (x^2) + 0.03 * x * (y^2)$
GaAs _{1-x} P _x	$(5.73 * x + 4.65 * (1 - x)) * 1E-6$	$5.65325 * x + 5.4505 * (1 - x)$	$(8.59 * x + 1.03 * (1 - x)) * 1E12$	$0.31 * x + 0.31 * (1 - x)$	$1.43 * x + 2.261 * (1 - x)$

Tab.1: parametri chimico fisici di materiali III/IV per il fotovoltaico

I materiali riportati nella tabella 1 sono quelli che possono essere cresciuti attualmente nelle attrezzature a disposizione del progetto ed i parametri chimico fisici sono stati ricavati dalla letteratura [2],[3],[4]. Da osservare che per i composti ternari o quaternari i parametri chimico fisici sono legati alla loro composizione chimica e determinati da equazioni lineari.

Sulla base di questi dati sono stati individuati un set di materiali su cui focalizzarsi per iniziare un'attività sperimentale esplorativa:

materials	coeff.dil.termica a(°C-1)	cos.ret (A)	Modulo di Young(dyn/cm2)	Poisson rate	band gap (eV)
GaP	4,65E-06	5,4505	1,03E+12	0,31	2,261
AlP	2,4E-5	5,45635	6,11E+10	0,27	2,48
Si _x Ge _{1-x}	2,63E-06	5,43300	1,3E+13	0,27795	1,115901
Ge	5.9E-6	5,658	1,03E+12	0.26	0.6657
Si <100> (substrato)	2,6E-06	5,431	1,3E+12	0,28	1,12

Tab.2: parametri chimico fisici composti III/IV/V di nucleazione su Si

2.2 Preparazione dei substrati alla crescita epitassiale

Per poter effettuare la crescita epitassiale su silicio dei materiali III/IV/V è stato approntato un processo che prevede come primo step l'eliminazione dell'ossido di silicio natio (spessore di 10-20 nm) dalla superficie dei wafer che, altrimenti, inibirebbe la crescita epitassiale dei materiali. E' necessario, quindi, un pretrattamento chimico a base di acido fluoridrico (HF) seguito da un trattamento termico di annealing per preparare la superficie del wafer alla crescita [5].

Gli step di quanto sopra descritto sono di seguito sintetizzati:

FLUSSO PREPARAZIONE SUBSTRATO ALLA CRESCITA	
Substrate	Si, <100>
Substrate Miscut	6° off, <111>
WET CLEANING	
Chemical clean	HF 5% ,5 min, T=25°C, quenching, N2
THERMAL ANNEALING	
Process Pressure	50 mbar
Carrier gas, flow	H2, 15-20 slm
Annealing	780 °C, 30 min

Tab.3: Step di processo preparazione superficie del Si

La procedura di pulizia e preparazione del wafer per la crescita prevede un attacco chimico a base di una soluzione di HF al 5% e successivo lavaggio e quenching della reazione per immersione in acqua, seguito da asciugatura sotto flusso di Azoto (N₂). Questo trattamento elimina l'ossido di silicio (SiO₂) natio presente sulla superficie.

Al fine di poter eseguire lo step di processo sopra descritto si è reso necessario adeguare il laboratorio 1006, presso la sede RSE di Piacenza, con attrezzature idonee a poter operare in sicurezza nell'utilizzo di soluzioni contenenti HF. Per questo motivo sono stati acquistati dei Wet Bench a doppia camera in cui eseguire le operazioni di chemical clean con HF su substrati da 6 pollici.

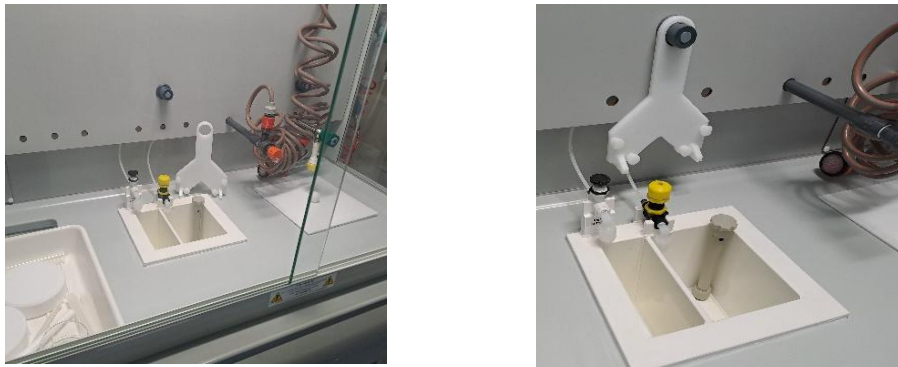


Fig.1: Wet Bench per attacchi acidi

Le vasche a doppia camera, come si vede dalla figura 1, sono state integrate in cappe chimiche già presenti presso il laboratorio 1006 modificando ed adeguando gli impianti già esistenti.

Immediatamente dopo il trattamento sopra descritto, i wafers sono introdotti nel reattore epitassiale AIX 2800G4 R (allocato presso il laboratorio 1009 sempre nella sede RSE di Piacenza) per un trattamento di annealing ad alta temperatura (780 °C) in flusso di Idrogeno (H₂), bassa pressione (50 mbar) e per successive crescite epitassiali. L'annealing ha lo scopo di rimuovere tracce di ossido residuo e di ricostruire la superficie del substrato in modo da avere una configurazione a doppio step del terrazzamento della superficie [5].

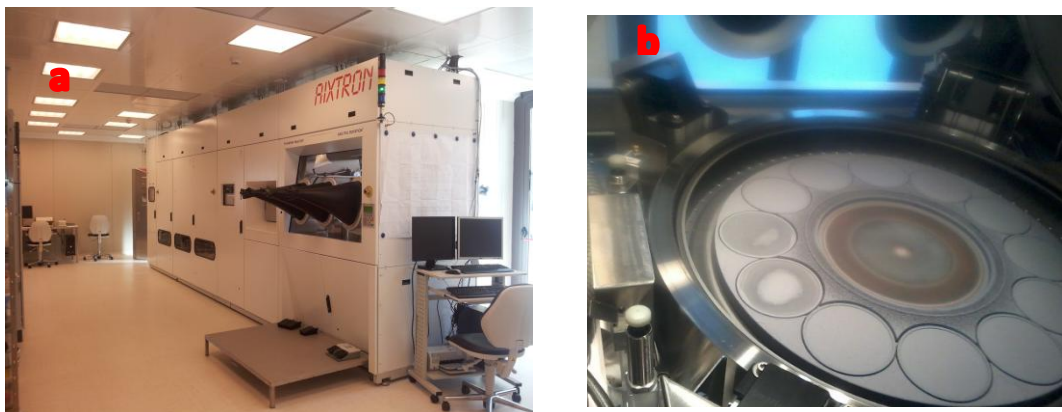


Fig.2:a) Reattore epitassiale AIX 2800G4 R b) Camera di processo

2.3 Crescite epitassiali

Sono stati eseguiti una serie di processi epitassiali per le diverse tipologia di layers come indicato nella tabella 2. Tutte le crescite sono state fatte in sequenza, subito dopo la preparazione della superficie del substrato in Silicio precedentemente descritta.

Di seguito vengono sintetizzati le condizioni principali ed i parametri dei processi delle crescite:

tipologia di Struttura		Parametri processo
1	Si_xGe_(1-x) on Si	Process Pressure: 50 mbar Baking: T proc 780°C, H2 30' PGeH4 (low growth rate)=3.43 Pa PSi2H6=4,58 Pa Xsi =0,57 (in fase gasosa) T growth = 475 °C Spessore SiGe = 64,76 nm GR=3,9 nm/min N2 carrier total flow= 12 slm
2	GaP/AIP on Si	Process Pressure: 50 mbar Baking: T proc 700°C, H2 30' Baking with AsH3: T proc 660°C, H2 5' P(TMGa) = 0,585 Pa P(PH3) = 83,33 Pa P(TMAI) = 0,020 Pa P(PH3) = 166,7 Pa T growth = 660 °C H2 carrier total flow= 20 slm
3	Ge on Si	Process Pressure: 50 mbar Baking: T proc 780°C, H2 30' Ge T growth = 460°C PGeH4 = 2,1 Pa – 2,47Pa N2 carrier total flow= 15,152slm - 17,152 slm Average GR= 4,56 nm/min

Tab2. Test run

Nella struttura **1** (SiGe/Si) si è cresciuto un layer di SiGe su Silicio con composizione al 10 % in Germanio [6].

Nella struttura **2** (GaP-AIP/Si) si è cresciuto un layer di nucleazione basato su Fosforo di Gallio (GaP) e Fosforo di Alluminio (AIP) su substrato di Silicio [7].

Nella struttura **3** (Ge/Si) si è depositato uno strato di Germanio su Silicio [8][9].

I risultati ottenuti sono discussi nel paragrafo successivo.

3 Caratterizzazione e Conclusione

3.1 Caratterizzazioni

I diversi materiali cresciuti sono stati caratterizzati per mezzo di analisi SEM, AFM e HRXRD allo scopo di valutare la morfologia, difettosità e qualità dei layers depositati con i differenti processi.

Nel caso della struttura **1** si è constatato attraverso l'esame morfologico SEM della superficie (fig.3 e fig.4) che il layer depositato presenta una morfologia granulare indicativo del fatto che lo spessore cresciuto non è stato sufficiente per completare la coalescenza delle isole di nucleazione. Nel proseguo dell'attività si è pianificato di crescere spessori maggiori a diverse rapporti stechiometrici del composto Si_xGe_(1-x) al fine di ottenere un layer uniforme con la giusta composizione così da potere confrontare i risultati sperimentali con le simulazioni teoriche.

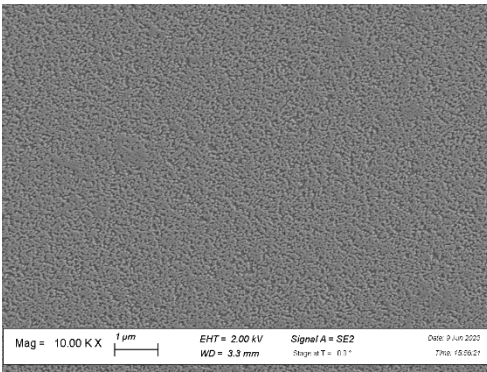


Fig.3: Immagine SEM superfice $Si_{0,90}Ge_{0,10}/Si$

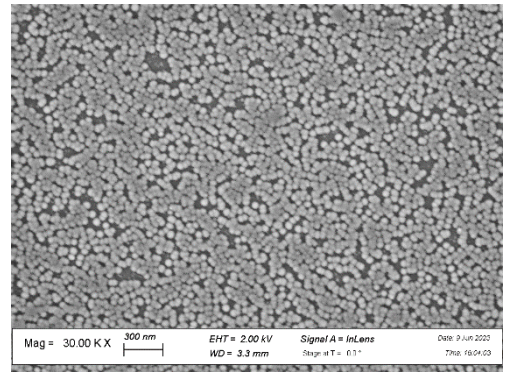


Fig.4: dettaglio SEM superfice $Si_{0,90}Ge_{0,10}/Si$

Per la tipologia di struttura **2** si è cresciuto uno strato di nucleazione in GaP/AlP allo scopo di verificare se i parametri di processo fossero idonei alla crescita di tale combinazioni di materiali su silicio. Si è constatato (fig5 e fig 6) che la nucleazione è avvenuta. Infatti, come si vede dalla fig.5 sono presenti le isole di nucleazione. Successivamente, si è incrementato lo spessore dei due layer per ottenere un layer uniforme ma la superficie presentava un aspetto policristallino con una elevata rugosità (fig.7). Tale soluzione sarà oggetto di ulteriori studi e sperimentazioni nel proseguo dell'attività al fine di ottenere un layer uniforme e monocristallino.

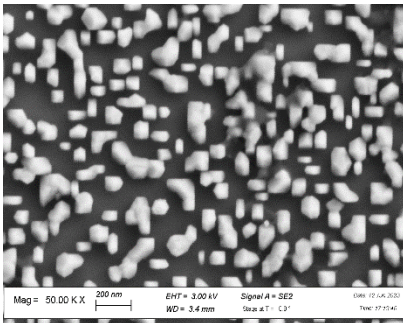


Fig.5: Top view nucleazione GaP/Al su Si

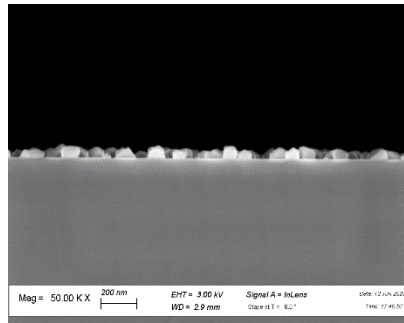


Fig.6: Cross section nucleazione GaP/Al su Si

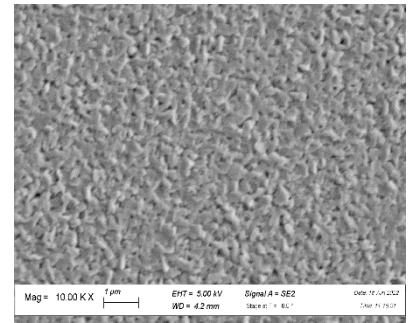


Fig.7: Top view poly layer GaP/Al su Si

Infine per la tipologia di **struttura 3** si è depositato del Ge su Si con lo scopo di crescere uno strato buffer di Germanio "virtuale" su substrati di Silicio (fig.8 e 9). In questo caso si è ottenuto un layer uniforme anche se con un'elevata difettosità e rugosità, come mostrato dalla caratterizzazione AFM [10] che mostra anche una elevata densità di dislocazioni alla superficie (fig.10 e 11).

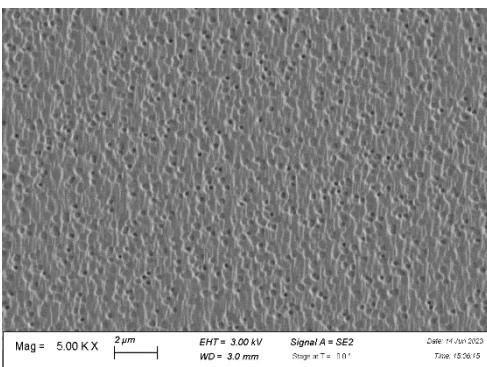


Fig.8: Plan view di Ge su Si

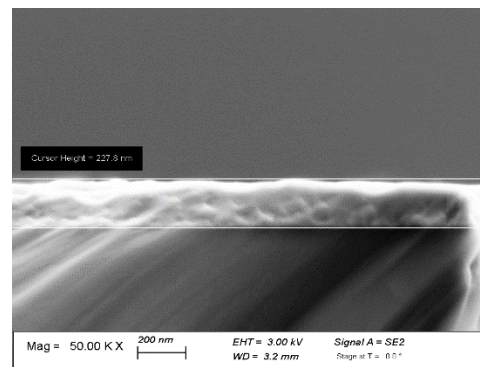


Fig.9: Cross section di Ge su Si

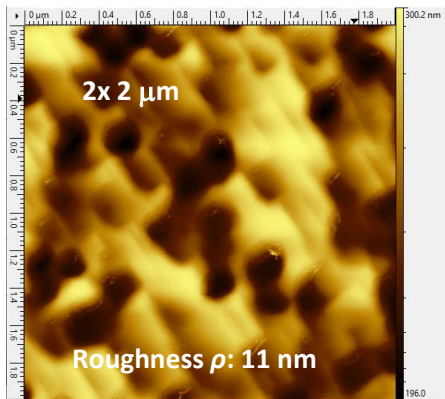


Fig.10: *Rugosità superficie di Ge su Si*

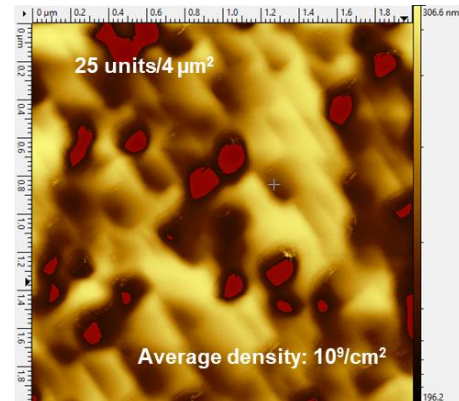


Fig.11: *densità dislocazioni media su Ge/Si*

Anche in questo caso, se pur con risultati promettenti, si dovranno effettuare ulteriori test run per migliorare la qualità del materiale in termini di difettosità e rugosità.

Comunque, come mostrato dall'analisi HRXRD (fig.12), il Germanio cresciuto su Silicio mostra una struttura cristallina:

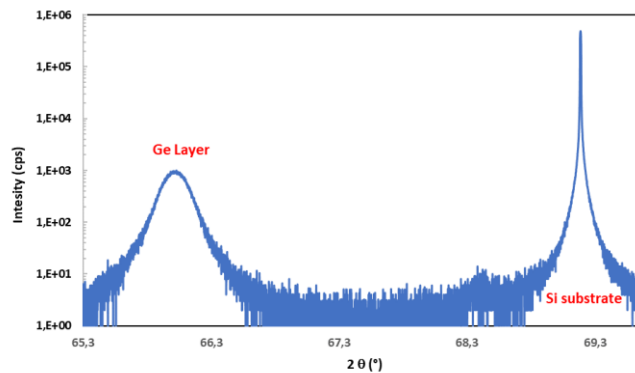


Fig.12: *HRXRD Ge layer on Silicon substrate*

Dal diffrattogramma si possono vedere due picchi distinti tra il layer depositato ed il substrato.

Il picco centrato a circa $2\theta=66^\circ$ è riconducibile a quello del germanio monocristallino ($\Delta 2\theta$ tra Si e Ge = 11289 arcsec). La differenza d'intensità del segnale è dovuta al minor spessore del layer cresciuto.

3.1 Conclusioni

Nel primo anno del programma di ricerca IEMAP era prevista per LA 4.7 del WP4 (Realizzazione data base III-IV-V e sperimentazioni preliminari per la realizzazione di celle InGaP su Si per concentratori luminescenti), un'attività sperimentale per la realizzazione di strutture buffer necessarie per la crescita di celle fotovoltaiche in InGaP su Silicio. Il report riassume questa attività esplorativa sperimentale ove sono state selezionate strutture epitassiali da testare utilizzando il data base materiali realizzato all'interno della piattaforma IEMAP. I risultati preliminari ottenuti hanno fornito indicazioni su come procedere per migliorare i processi di crescita per le differenti tipologie di strutture buffers e su quali parametri di processo intervenire per perseguire il target di una buona qualità dei materiali depositati. Quest'ultimo aspetto sarà uno dei main focus nello svolgimento dell'attività sperimentale del secondo anno del programma di ricerca.

References

- [1] L.B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials*, Cambridge University Press (2003).
- [2] S.Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys*, John Wiley and Sons Ltd (2009)
- [3] M. Levinstein, S. Rumyantsev and M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters* vol. 1,2 World Scientific, London 1999
- [4] S. Kasap, P. Capper (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer International Publishing AG 2017
- [5] Pablo Caño, Carmen M. Ruiz, *Growth of GaP Layers on Si Substrates in a Standard MOVPE Reactor for Multijunction Solar Cells*, *Coatings* 2021, 11, 398
- [6] J.A. Carlin, C.L. Andre et al, *III-V Device Integration on Silicon Via Metamorphic SiGe Substrates*, *ECS Transactions*, 3 (7) 729-743 (2006) Electrochemical Society
- [7] Manali Nandy et al, *A Route to Obtaining Low-Defect III-V Epilayers on Si(100) Utilizing MOCVD*, *Cryst. Growth Des.* 2021
- [8] Xueying Zhao, *Germanium-on-Silicon Virtual Substrate for Lateral Multijunction Photovoltaics*, Massachusetts Institute of Technology, 2020
- [9] Junjie Yang 1 , Pamela Jurczak et al, *Thin Ge buffer layer on Silicon for Integration of III-V on Silicon*, UK Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) grant number EP/P006973/1
- [10] A. Gocalinska, M. Manganaro, V. Dimastrodonato and E. Pelucchi, *Evaluation of defect density by top-view large scale AFM on metamorphic structures grown by MOVPE*, Tyndall National Institute, "Lee Maltings", University College Cork, Cork, Ireland, 2007