



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

**D4.12 - Caratterizzazione morfologiche e microanalisi
di strutture III-V/buffer/silicio**

G.Abagnale
E.Achilli
F.Annoni
N.Armani
M.Calicchio
P. Marzatico

D4.12 - Caratterizzazione morfologiche e microanalisi di strutture III-V/buffer/silicio

G. Abagnale, E. Achilli, F. Annoni, N. Armani, M. Calicchio, P. Marzatico

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia
Work package: WP4

Linea di attività: LA4.8: Sviluppo del modello teorico stress/deformazioni e del programma di calcolo per la selezione di strutture buffer per celle InGaP/Si

Responsabile del Progetto: M. Celino, ENEA

Responsabile della LA: G. Abagnale, RSE

Indice

SOMMARIO	5
1 INTRODUZIONE	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 SIMULAZIONE DI STRUTTURE BUFFER	6
2.2 CRESCITA EPITASSIALE	8
2.3 CARATTERIZZAZIONI.....	9
3 DISCUSSIONE E CONCLUSIONE	12
4 BIBLIOGRAFIA	13

Lista figure

Figura 1: struttura metamorfica di $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ su Si

Figura 2: andamento dello strain al variare della composizione dell' InGaP

Figura 3: Struttura cresciuta

Figura 4: Misure di Riflettività by LayTec EpiTT della crescita epitassiale

Figura 5: Plan view della superficie del materiale depositato (a) e sezione del materiale cresciuto (b)

Figura 6: RSM in corrispondenza della riflessione -224 della struttura cresciuta su Si

Figura 7: EBIC plan view superficie campione

Figura 8: Sezione TEM struttura cresciuta

Figura 9: Spettro di Fotoluminescenza dello strato Base in InGaP

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. In questo secondo anno del progetto di ricerca, è prevista un'attività sperimentale per la realizzazione di strutture buffer per celle fotovoltaiche di InGaP su Silicio ottenute attraverso un modello di calcolo sviluppato per quantificare lo stress e le deformazioni nelle strutture indagate. Le strutture epitassiali riprodotte sperimentalmente e caratterizzate forniranno dati sperimentali che 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 secondo anno d'attività di ricerca per la LA 4.8 del WP4 (Sviluppo del modello teorico stress/deformazioni e del programma di calcolo per la selezione di strutture buffer per celle InGaP/Si), è prevista un'attività sperimentale per la realizzazione di strutture buffer necessarie per la crescita di celle fotovoltaiche in InGaP a singola giunzione (1J) su Silicio, ottenute attraverso le simulazioni effettuate con un programma di calcolo sviluppato per questo scopo. 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 per ottimizzare i modelli matematici predittivi per l'individuazione di strutture buffer.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Simulazione di strutture buffer

Una delle difficoltà maggiore da affrontare nella realizzazione di strutture eteroepitassiali è quella di definire una struttura "buffer layers" necessaria per poter crescere materiali fuori match reticolare rispetto al substrato. Al fine di poter individuare tali buffer layer 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 layer a contatto che viene rilasciato innescando vari processi di rilassamento in tali sistemi [1]. Questi fenomeni sono la causa della formazione dei diversi difetti osservabili nei materiali cresciuti quando l'energia elastica accumulata viene rilasciata. Saper prevedere e gestire tali meccanismi è di cruciale importanza al fine di minimizzare la generazione e propagazione di difetti nei diversi materiali. L'individuazione di strutture epitassiali in grado di permettere una crescita di materiali con una densità di difetti minima è piuttosto complessa soprattutto quando si tratta di materiali con caratteristiche e proprietà meccaniche molto diverse.

A tale scopo è stato sviluppato un modello teorico ed un programma di calcolo che permette di simulare diverse strutture epitassiali su diversi substrati di partenza, combinando i diversi materiali e composti III/IV/V in accordo con quanto previsto da *Jon C. Freeman* [2].

Dalle simulazioni eseguite è stata identificata una struttura buffer metamorfica (composto che cambia la sua composizione chimica senza mutamenti strutturali), costituita da $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ cresciuto epitassialmente su Silicio (Si), adatta per la realizzazione di celle fotovoltaiche in InGaP 1J. Tale struttura è basata sulla crescita di layer con variazione graduale di x in modo da permettere un adattamento della struttura ai parametri reticolari del Si e generando fenomeni di rilassamento rispetto al substrato.

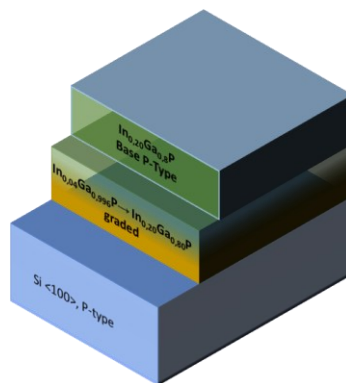


Fig.1: struttura metamorfica di $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ su Si

I grafici sotto riportati riassumono i risultati ottenuti dalle simulazioni della struttura individuata:

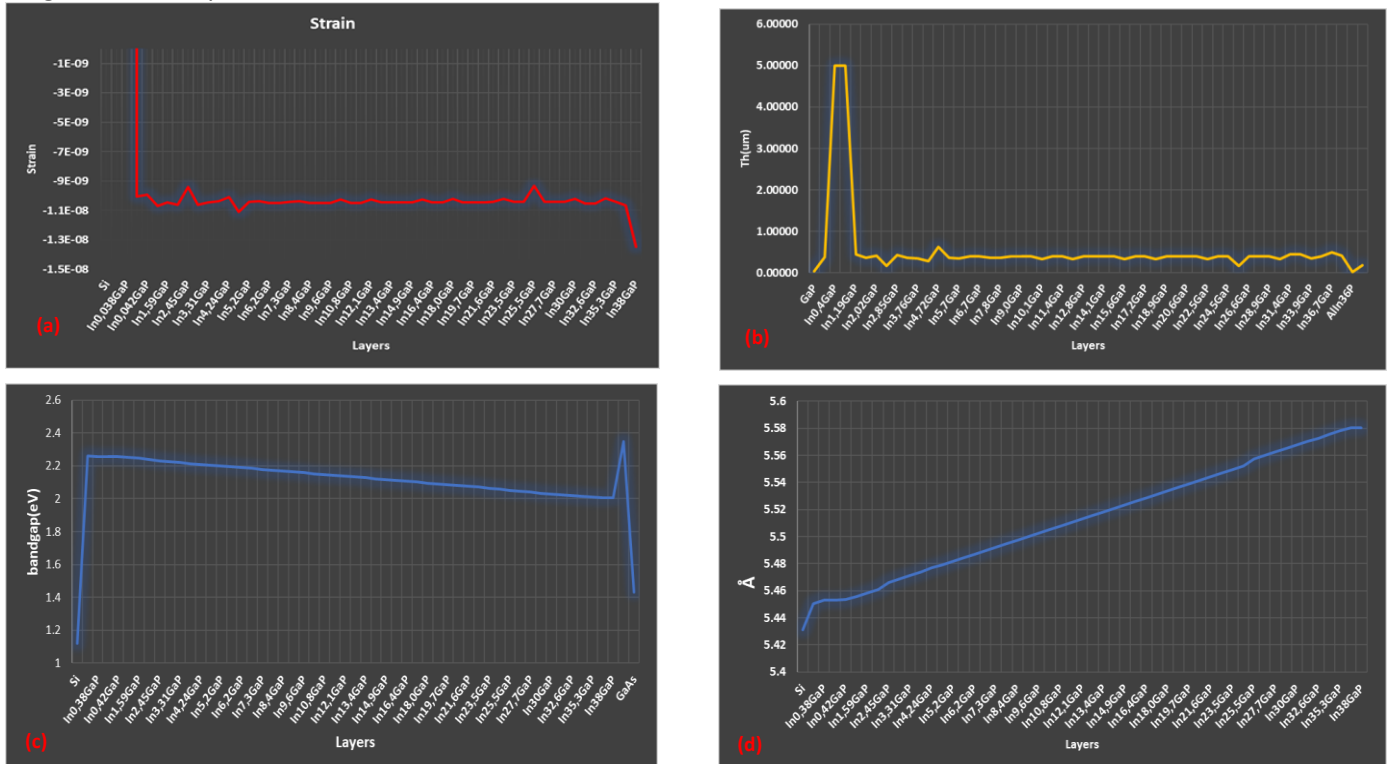


Fig.2: andamento dello strain al variare della composizione dell'InGaP (a), spessore critico dei layer del buffer metamorfico (b), andamento del band gap al variare della composizione (c), costante reticolare dei differenti layer depositati (d)

Dalla simulazione si ottiene una composizione in Indio pari al 20% per un band gap di 2.10 eV (target), uno spessore critico medio della struttura metamorfica di 220 nm ed uno strain medio complessivo di 1.1×10^{-4} . Sulla base di questi risultati si è realizzato un processo epitassiale per la crescita della struttura metamorfica sopra descritta. La tabella 1 riassume i parametri utilizzati nella simulazione:

Substrato	Spessore (μm)	Temp. di processo ($^{\circ}\text{C}$)	Diametro (mm)	Composizione
Si	381		150	-
Layer				
GaP	0,035	500	-	-
InGaP metamorfico	0,220	620	-	Da $\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{P}$ a $\text{In}_{0,38}\text{Ga}_{0,62}\text{P}$
InGaP Base layer	0,700	620	-	$\text{In}_{0,38}\text{Ga}_{0,62}\text{P}$

Tab.1: parametri simulazione

2.2 Crescita Epitassiale

Per i processi di crescita epitassiale sono stati utilizzati substrati di Silicio da 6" <100> 6° off trattati con acido fluoridrico (HF) al 5%v/v per 90 sec a temperatura ambiente per rimuovere l'ossido di silicio nativo (spessore di 10-20 nm) dalla superficie dei wafer. Dopo il wet quenching in acqua ed asciugatura in flusso d'azoto (N_2) i substrati hanno subito un trattamento di annealing a 740 °C per 30 minuti in flusso d'idrogeno (H_2) per preparare la superficie del wafer alla crescita [3]. La crescita epitassiale è stata eseguita su di un reattore MOCVD AIX2800 G4 presso i laboratori di RSE sede di Piacenza. Per il processo epitassiale è stato utilizzato il Trimetilgallio (TMGa) come sorgente di Gallio (Ga), Trimetilindio (TMIn) come sorgente d'Indio (In), Fosfina (PH_3) per il Fosforo (P) e Arsina (AsH_3) per l'Arsenico (As). Il gas carrier di processo è l'idrogeno (H_2).

	Temperature (°C)	pressure (mbar)	H2 flow (slm)	AsH3 flow (sccm)	PH3 flow (sccm)	TMGa flow (sccm)	TMIn flow (sccm)	Time (sec)	V/III rate
process step									
thermal annealing	740	50	25	50	-	-	-	300	-
nucleation layer	410-620	50	25	-	55	1,17	-	3300	48 to 90
metamorphic buffer	620	50	25	-	106	1,17 to 0,7	0,012 to 0,69	3480	90
base layer	620	50	25	-	106	0,7 to 1,17	0,69 to 1,15	9300	110
annealing	740	50	25	-	-	-	-	600	-

Tab2: Parametri di crescita epitassiali

La tabella sopra sintetizza i parametri degli step di processo per la deposizione di struttura metamorfica in InGaP su Si. Il flusso di processo prevede un thermal annealing a 740 °C in presenza di AsH_3 per rimuovere i contaminanti organici ed i residui di ossido dalla superficie e prepararla per la crescita [3]. La nucleazione di GaP/InGaP viene effettuata in un intervallo di temperature comprese tra i 410-620 °C seguito da un annealing a 740 °C. Quindi, viene cresciuto lo strato metamorfico con un InGaP a composizione variabile in In compresa tra 1-20% intervallato da un secondo annealing a 740 °C. Infine, la crescita della base a composizione costante in In (20%) avviene a 620 °C con un growth rate di 4 nm/min. La struttura ottenuta è riprodotta nella figura 3:

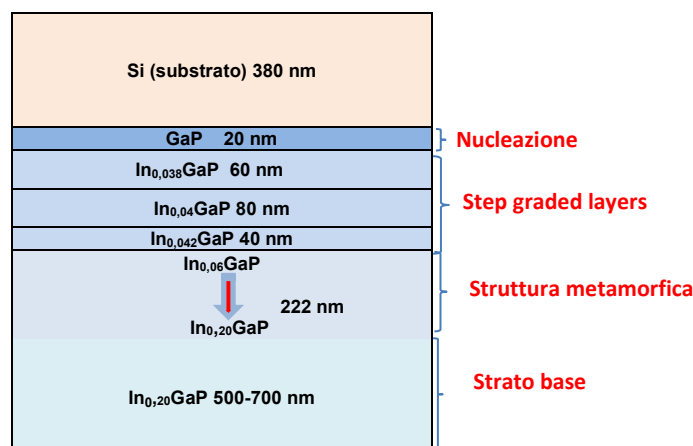


Fig.3: Struttura cresciuta

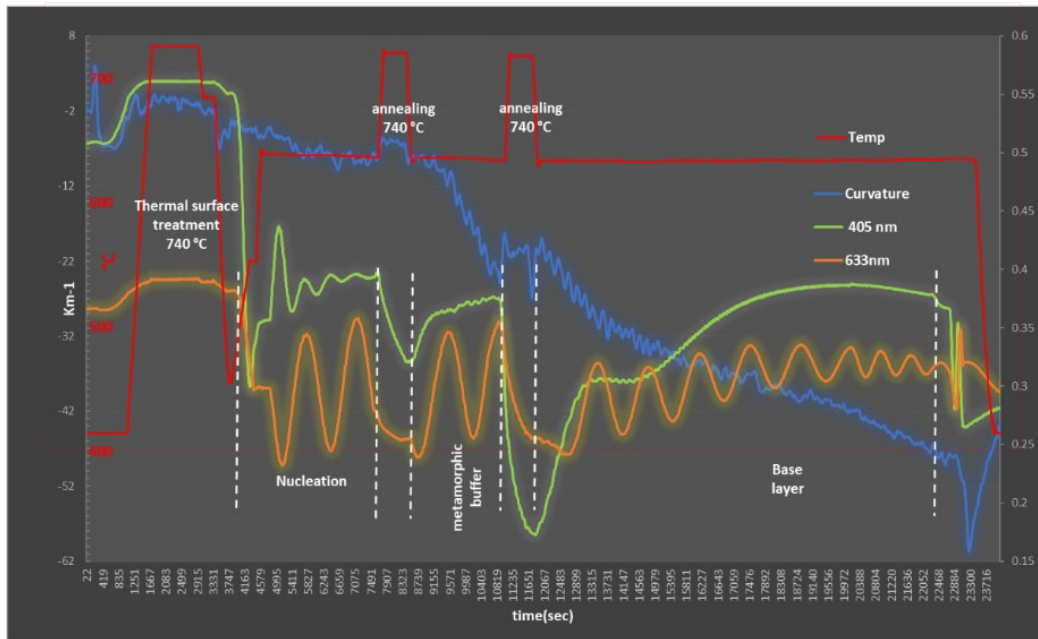


Fig.4: Misure di Riflettività by LayTec EpiTT della crescita epitassiale

La figura 4 mostra la caratterizzazione in situ fatta durante la crescita della struttura di InGaP su Si per mezzo di un tool metrologico (LayTec EpiTT) che consente di acquisire dati in tempo reale della temperatura di processo, curvatura, riflettività a diverse lunghezze d'onda degli strati depositati durante la crescita nei diversi step. Da questi dati con un software specifico, è possibile ricavare spessore, velocità di crescita, indice di rifrazione (n) e coefficiente d'assorbimento (k) dei layers cresciuti mantenendo il controllo dell'intero processo. Osservando il diagramma della riflettività a 405 nm, gli step di annealing intermedi durante il processo giocano un ruolo chiave nella crescita del materiale metamorfico. Infatti, questi consentono un riadattamento dei diversi materiali fornendo l'energia necessaria per un riarrangiamento a livello di struttura cristallografica che si traduce in un rilassamento dei layers a composizione variabile [4],[5].

2.3 Caratterizzazioni

I wafers cresciuti sono stati caratterizzati con diverse tecniche come SEM, TEM, HRXRD, PL, EBIC al fine di valutare la morfologia, le caratteristiche cristalline, la difettosità e qualità del materiale depositato. Le analisi SEM sono state eseguite con microscopio a scansione elettronica della Zeiss modello Sigma e dalle plan view si può vedere come la superficie presenti dei "terrazzamenti" indice di una crescita "pillar" dei layer (fig.5). Dalla sezione è possibile osservare come il film non presenti discontinuità dovuta a difettosità estrinseca e lo spessore totale è di circa 860 nm leggermente inferiore rispetto a quanto calcolato dalla riflettività acquisita durante la crescita.

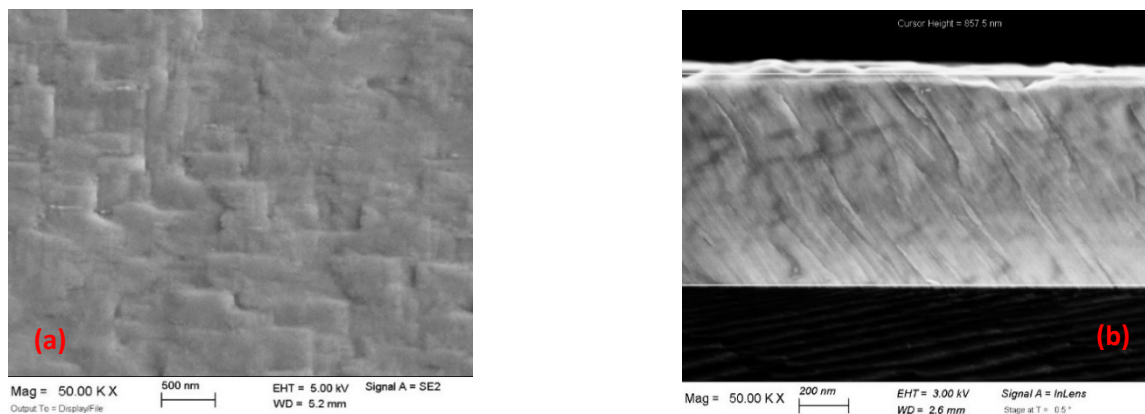


Fig5: Plan view della superficie del materiale depositato (a) e sezione del materiale cresciuto (b)

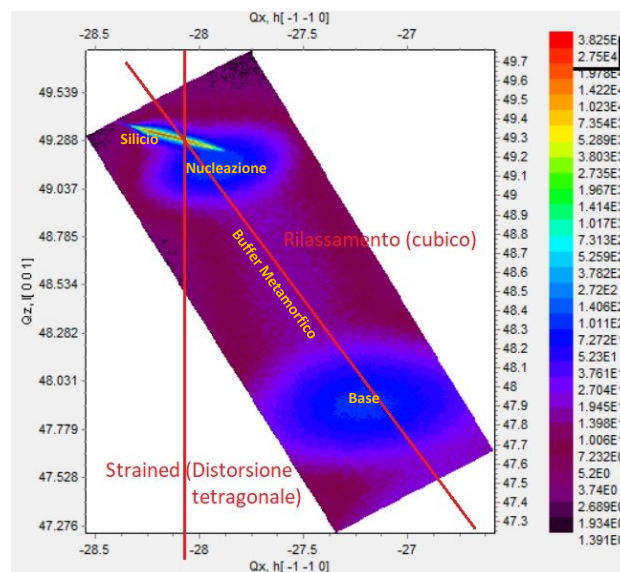


Fig.6: RSM in corrispondenza della riflessione -224 della struttura cresciuta su Si

In Fig. 6 è mostrata la mappa di reticolo reciproco (RSM) in corrispondenza della riflessione -224, ottenuta con un diffrattometro a triplo cristallo in configurazione da alta risoluzione D8 Discover della BRUKER (operante alla radiazione $\text{Cu K}\alpha$). Si può osservare come il materiale cresciuto sia rilassato rispetto al substrato di Si. In particolare, si possono osservare due picchi di segnale, oltre a quello del substrato, corrispondenti rispettivamente alla nucleazione ed allo strato base con composizione costante in In.

Le caratterizzazioni EBIC sono state eseguite usando una apparecchiatura KleindieK-Nanotechnik e conferma una superficie a terrazza come visto dalle immagini SEM, dove la densità di corrente maggiore si ha lungo i bordi delle strutture a terrazza (fig.7). Dalle immagini TEM ad alti ingrandimenti si può vedere come le dislocazioni si formino specialmente in prossimità dell'interfaccia con il substrato (fig.8) dove si ha la maggiore densità mentre dalle analisi di fotoluminescenza a temperatura ambiente (PL) si ottiene un band gap pari a 2,084 eV corrispondente ad un InGaP con composizione in Indio pari al 21% (fig.9).

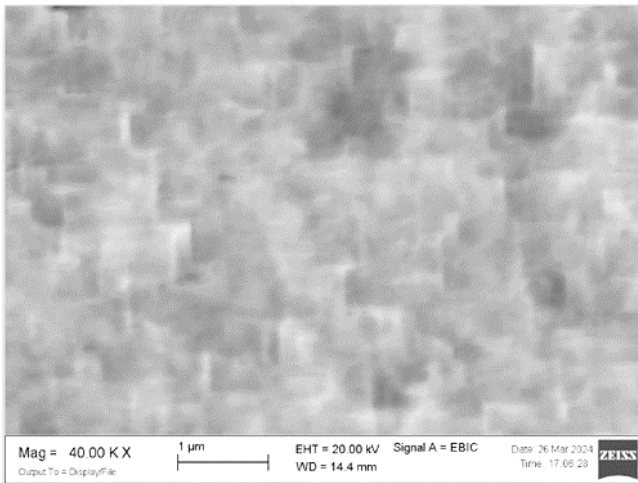


Fig.7: EBIC plan view superficie campione



Fig.8: Sezione TEM struttura cresciuta

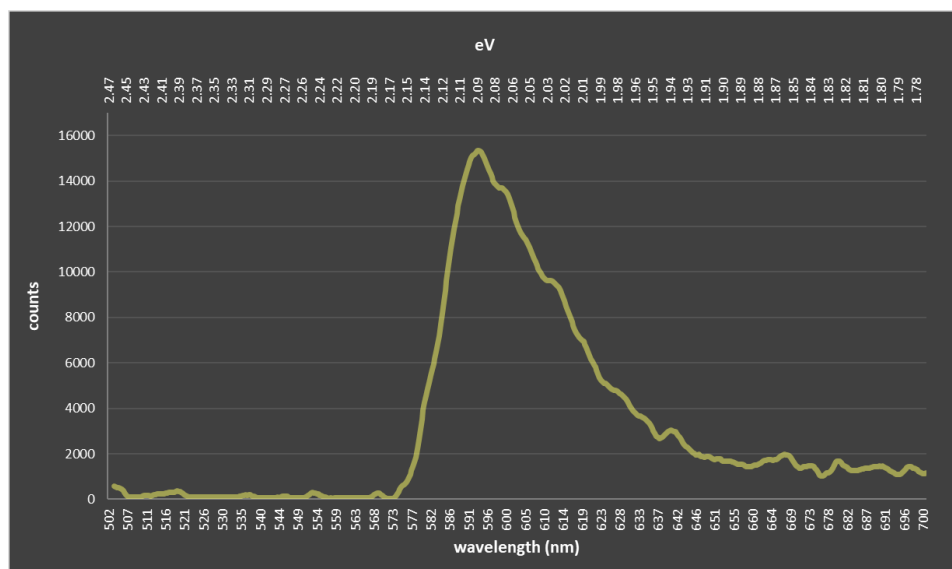


Fig.9: Spettro di Fotoluminescenza dello strato Base in InGaP

3 Discussione e Conclusione

È stata individuata una struttura buffer in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ su Si attraverso un programma di calcolo codificato per poter simulare strutture epitassiali tenendo conto dei parametri chimico fisici dei substrati e dei diversi materiali sulla base della loro composizione. Lo scopo è quello di realizzare una crescita epitassiale di materiali III/V su Silicio con una ridotta difettosità da utilizzare per la realizzazione di un dispositivo fotovoltaico a singola giunzione (1J) in InGaP per sistemi LCs.

Dalle informazioni così ottenute è stata cresciuta epitassialmente su substrati in Silicio da 6 pollici $\langle 100 \rangle$ 6° off, la struttura buffer simulata che è stata successivamente caratterizzata con diverse tecniche al fine di valutarne la morfologia, difettosità e qualità.

Dai dati acquisiti attraverso la caratterizzazione si evince che la struttura buffer risulta avere un alto grado di rilassamento, come evidenziato dalla mappa di reticolo reciproco, il che consente di realizzare strutture epitassiali con un ridotto strain rispetto al substrato. Ciò è stato possibile grazie ad un grading composizionale dei layers depositati partendo da uno strato di nucleazione di GaP/InGaP fino ad uno strato finale di InGaP con un contenuto in Indio del 21% come evidenziato dalle misure di fotoluminescenza. Dalle caratterizzazioni della superficie si evidenzia una topografia a “terrazze” indicativo di una crescita “pillar” e dalle immagini TEM si ricava una densità di dislocazioni maggiore in prossimità dell’interfaccia con il substrato rispetto al materiale bulk.

In conclusione, la struttura buffer metamorfico ricavata utilizzando il programma di calcolo si è dimostrata una possibile soluzione per poter integrare i materiali III/V su Silicio in particolare per quanto riguarda InGaP in accordo con quanto descritto nel programma di ricerca Mission Innovation-IEMAP WP4 LA4.8 ove è prevista la realizzazione di strutture buffer necessarie per la crescita di celle fotovoltaiche di InGaP 1J, ottenute attraverso le simulazioni effettuate con un programma di calcolo sviluppato per questo scopo.

I dati ottenuti dalla caratterizzazione della struttura individuata andranno a popolare il data base in cui sono raccolti i parametri chimico-fisici, sia teorici che sperimentali, che saranno utilizzati per ottimizzare i modelli matematici predittivi e per lo sviluppo del dispositivo fotovoltaico finale.

Bibliografia

- [1] 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
- [2] Jon C. Freeman, *Basic Equations for the Modeling of GalliumNitride (GaN) High Electron Mobility Transistors (HEMTs)*, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio - NASA/TM—2003-211983
- [3] 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
- [4] Yamaguchi M, Yamamoto A, Tachikawa M, Itoh Y and Sugo M 1988 *Defect reduction effects in GaAs on Si substrates by thermal annealing* Appl. Phys. Lett. 53 2293
- [5] Okamoto H, Watanabe Y, Kadota Y and Ohmachi Y 1987 *Dislocation reduction in GaAs on Si by thermal cycles and InGaAs/GaAs strained-layer superlattices* Japan. J. Appl. Phys. 26 L1950–2