



MISSION INNOVATION

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

D4.13 - Sviluppo modello teorico stress/deformazioni e del programma di calcolo per la selezione di strutture buffer per celle InGaP/Si

G. Abagnale



D4.13 - Sviluppo del modello teorico stress/deformazioni e programma di calcolo per la selezione di strutture buffer per celle InGaP/Si

G. Abagnale, RSE

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

WP4 – 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 SVILUPPO MODELLO TEORICO	6
2.1 DEFINIZIONE SET EQUAZIONI.....	6
2.2 CODIFICA MODELLO TEORICO... ..	6
2.3 RISULTATI.....	8
3 CONCLUSIONI.....	10
4 APPENDICE.....	11
5 BIBLIOGRAFIA.....	12

Lista figure

Fig.1: diagramma di flusso programma di calcolo

Fig.2: interfaccia utente programma di calcolo

Fig.3: Struttura epitassiale su Si: a) buffer metamorfico di $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs; b) strutture metamorfiche in SiGe; c) strutture metamorfiche in GaAsP/GaP

Fig.4: Sezione TEM di struttura metamorfica per celle solari: (A1) substrato di GaAs; (A2) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ graded dal 1% al 23% in Indio; (A3) e (A4) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ graded dal 23% al 53% in Indio;(A5) InP Cap Layer

Fig.5: Cross section TEM di eteroepitassia metamorfica in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ su Si

Fig.6: Cross section TEM di eteroepitassia metamorfica in $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ su Si

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), 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 fine, nel secondo anno del progetto MI-IEMAP si è svolta un'attività per la realizzazione di un modello teorico e di un programma di simulazione che consentano di calcolare lo stress e le deformazioni nelle strutture epitassiali indagate. Il programma di simulazione valuta diverse tipologie di strutture "buffer", composte sia da elementi dei gruppi III-V che da quelli del gruppo IV, considerando strati a "grading composizionale", o a super-reticolo, o la combinazione di entrambe le soluzioni velocizzando l'identificazione delle strutture buffer più adeguate e cioè con minore stress, deformazioni e difetti nella struttura fotovoltaica finale.

1 Introduzione

In accordo con l'attività di ricerca prevista nella LA 4.8 del WP4 (*Sviluppo del modello teorico stress/deformazioni e programma di calcolo per la selezione di strutture buffer per celle InGaP/Si*), è stato formulato un modello teorico che consente di calcolare lo stress e le deformazioni per la realizzazione di celle fotovoltaiche in InGaP su Silicio e realizzato un programma di calcolo automatico che attraverso la risoluzione di sistemi complessi di equazioni permette di valutare le svariate combinazioni di composti dei gruppi IV e III-V per arrivare a selezionare le strutture buffer più idonee a ridurre stress/deformazioni/difetti nelle suddette celle. Il modello teorico è stato verificato mediante confronto con dati sperimentali riportati in letteratura.

2 Sviluppo Modello Teorico

2.1 Definizione Set Equazioni

Nello sviluppo di strutture eteroepitassiali di materiali III/V su Si, bisogna tener conto del fatto che questi elementi ed i loro composti hanno differenti parametri chimico fisici legati alla loro natura e composizione. Queste differenze intrinseche generano le condizioni perché si accumuli energia elastica che una volta rilasciata genera difetti e deformazioni plastiche negli strati cresciuti. Le strutture epitassiali devono essere quindi realizzate in modo tale da ridurre al minimo tale energia residua. Ciò è realizzabile ingegnerizzando le strutture attraverso opportuni modelli matematici che permettono l'opportuna combinazione dei materiali, a partire dalla conoscenza dei **parametri critici** (come composizione chimica, stress, raggio di curvatura, spessore critico).

Per sviluppare il modello matematico è stato svolto uno studio bibliografico preliminare al fine d'individuare le equazioni da utilizzare. Dallo studio della bibliografia è stato individuato un set di equazioni sviluppate da C. Freeman [1] che attraverso i parametri meccanici dei materiali permette di calcolare il raggio di curvatura e quindi lo strain e lo stress dei film cresciuti. Per quanto riguarda il calcolo dello spessore critico dei diversi layers cresciuti (oltre il quale si verifica la formazione dei difetti da disadattamento reticolare), si è utilizzato l'algoritmo sviluppato da Matthews-Blakeslee [2]. Il set completo di equazioni utilizzate nel modello teorico è riportato in Appendice 1.

Tali equazioni sono state codificate usando un linguaggio *visual basic for applications* (VBA) attraverso una programmazione ad oggetti su sistema operativo Windows.

2.2 Codifica Modello Teorico

Nel primo anno di attività del programma di ricerca MI-IEMAP è stato creato un *data base* di tutti composti III/V utilizzabili per applicazioni fotovoltaiche che teneva conto della variazione dei parametri chimico fisici dei diversi materiali in base alla loro composizione chimica. La creazione del *data base* ha costituito una parte importante nello sviluppo di un modello teorico, perché le informazioni contenute al suo interno sono risultate essenziali per la risoluzione degli algoritmi contenuti nel programma di calcolo che codifica il modello teorico.

Il diagramma di flusso del programma di calcolo è mostrato nella fig.1. Il set di equazioni è stato codificato in VBA con programmazione ad oggetti ed attraverso un'interfaccia utente che permette l'inserimento diretto dei diversi strati di materiale semiconduttore e substrati ed effettua il calcolo automatico dei parametri critici delle strutture epitassiali simulate. I dati dei diversi materiali e composti vengono estratti dal *data base* ed utilizzati nel flusso di elaborazione e calcolo. In funzione degli input immessi, i parametri estratti dal *data base* vengono processati ed utilizzati nella risoluzione del sistema d'equazioni attraverso un ciclo iterativo che produce come output finale i parametri critici per gli strati di materiale semiconduttore inseriti ed utilizzati nella struttura epitassiale.



materials	α (K ⁻¹)	cos.ret (Å)	Ym(dyn/cm ²)	Pr	% comp.(1/100)	th (um)	Temp.cres.(°C)	α (K ⁻¹)	α (GPa)surf.	α (GPa)film	strain film	bgap(eV)	gr/cm3
Si	0,0000026	5,431	1,3E+12	0,28		310	600					1,12	2,329
GaP	0,00000465	5,4505	1,03E+12	0,31		0,03573	600	0,46021	-2,0271E-05	0,145435916	3,36887E-07	2,261	4,14
AlP	0,000024	5,45635	61100000000	0,27		0,15535	600	0,165405	-5,6406E-05	0,005223553	9,38585E-07	2,48	2,566
AlInP	0,000023806	5,467465	60635400000	0,2709	0,99	0,07372	600	-1,96492	4,7506E-06	-0,00092113	-7,89699E-08	2,4773	2,49224
AlInP	0,000023612	5,47143	60170800000	0,2718	0,98	0,24401	600	-0,59558	1,5677E-05	-0,00091366	-2,60885E-07	2,4746	2,41848
AlInP	0,000023418	5,475395	59706200000	0,2727	0,97	0,24413	600	-0,59626	1,5671E-05	-0,00090768	-2,60793E-07	2,4719	2,34472
AlInP	0,000023321	5,4773775	59473900000	0,2731	0,965	0,53757	600	-0,59696	1,5665E-05	-0,00090168	-2,60691E-07	2,47055	2,30784
AlInP	0,00002303	5,483325	58777000000	0,2745	0,95	0,24436	600	-0,59764	1,5659E-05	-0,00089566	-2,60599E-07	2,4665	2,1972

Userform1

Si

GaP

AlP

AlInP

AlInP

AlInP

AlInP

AlInP

<< Rimuovi layer
 lattice match

Inserisci layer >>

X:
 Y:

Calcola spessore critico

Calcola curvatura
 LayerMetamorfico

Cancella Tutto

Esci

AlInP

1

AlInP

3

AlInP

2

Inoltre, sono presenti alcuni tasti di comando di funzioni accessorie che rendono più agevole l'utilizzo dell'interfaccia.

Nella casella d'input 2 è possibile inserire l'eventuale composizione del materiale preso in esame mentre nella finestra 3 vengono riportate tutte le informazioni relative ai parametri dei materiali inseriti e come output la curvatura, stress degli strati, strain, band gap, temperatura di processo, densità dei composti.

2.3 Risultati

Per una verifica del programma di calcolo sviluppato, sono state simulate alcune strutture eteroepitassiali in accordo con quanto descritto in letteratura [3],[4],[5].

Le strutture simulate sono riportate in Figura 3.

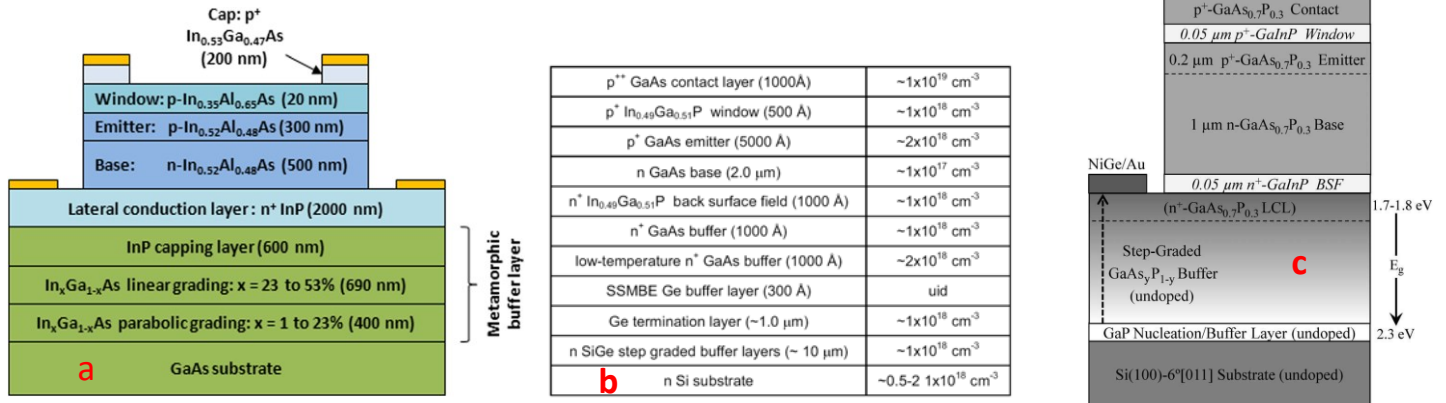


Fig.3: Struttura epitassiale su Si: a) buffer metamorfico di In_xGa_{1-x}As /GaAs; b) strutture metamorfiche in SiGe; c) strutture metamorfiche in GaAsP/GaP

Per ogni struttura simulata, i risultati sono stati confrontati con quelli riportati in letteratura.

In fig.3 (a) è descritta la struttura di una cella a singola giunzione (1J) in In_xAl_{1-x}As cresciuta su una struttura metamorfica di In_xGa_{1-x}As/InP su substrato di GaAs. Come riportato in [3], la struttura metamorfica presenta un'alta densità di difetti (dislocazioni) stimata essere circa 3x10⁸ cm⁻². Dalle simulazioni della struttura eseguite con il programma di calcolo sviluppato si ricava che lo spessore critico del In_xGa_{1-x}As a composizione graduale ("graded") è di 240-250 nm mentre per lo strato di InP depositato su In_xGa_{1-x}As con un contenuto di In pari al 53%, risulta essere di 1680 nm. Quindi, ci si aspetta che la struttura metamorfica sia difettosa soprattutto nella parte "graded" dove la composizione del In_xGa_{1-x}As varia dal 1% al 53% in Indio per uno spessore totale di 1090 nm. Infatti, dalla sezione TEM effettuata (fig.4) su tale campione si può osservare come la densità maggiore di dislocazioni sia concentrata proprio in quella parte della struttura in cui c'è una variazione composizionale dell'InGaAs. La densità di difetti calcolata dalla simulazione è 1,5x10⁹ cm⁻².

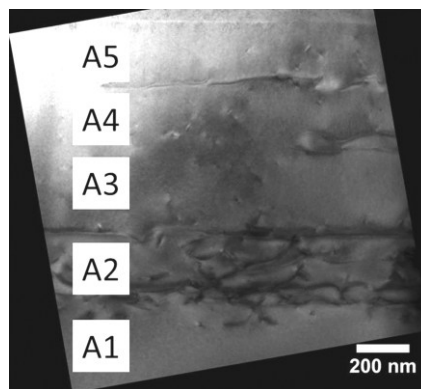


Fig.4: Sezione TEM di struttura metamorfica per celle solari: (A1) substrato di GaAs; (A2) In_xGa_{1-x}As graded dal 1% al 23% in Indio; (A3) e (A4) In_xGa_{1-x}As graded dal 23% al 53% in Indio; (A5) InP Cap Layer

Nel secondo caso preso in esame, fig.3 (b), una struttura buffer metamorfica in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ è stata realizzata sul Silicio e su questa sono stati depositati dei layers di GaAs/InGaP per la realizzazione di una cella solare a singola giunzione (1J).

Come riportato in [4], la struttura metamorfica in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ottenuta è una struttura rilassata, dello spessore di $10\text{ }\mu\text{m}$ con un gradiente composizionale che varia del $10\%/1\text{ }\mu\text{m}$ in Germanio partendo dal substrato in Silicio. Il materiale metamorfico, essendo rilassato, risulta dislocato in particolare in prossimità dell'interfaccia con il substrato.

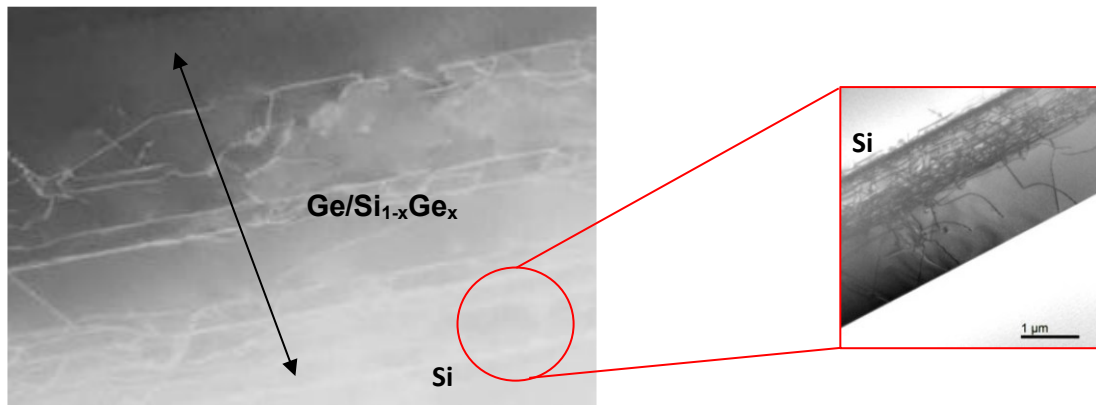


Fig.5: Cross section TEM di eteroepitassia metamorfica in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ su Si

La simulazione di tale struttura fornisce come dato che lo spessore critico per la parte metamorfica in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ è di $5\text{ }\mu\text{m}$. Pertanto, una crescita complessiva di $10\text{ }\mu\text{m}$ di buffer produce un accumulo di energia elastica tale da generare dislocazioni come si può vedere dalla fig.5. La densità di dislocazioni misurata alla superficie è di $4 \times 10^6\text{ cm}^{-2}$ mentre quella stimata dalla simulazione è di $9,6 \times 10^7\text{ cm}^{-2}$.

La terza struttura presa in esame è quella riportata nella fig.3 (c) dove su un substrato di silicio è stata cresciuta una struttura metamorfica ("buffer") di $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ con uno strato di nucleazione di 500 nm di GaP. Su questa struttura sono stati depositati dei layers di $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ a composizione costante per realizzare una cella a 1J. Il *buffer* metamorfico dello spessore di $1,2 - 1,5\text{ }\mu\text{m}$ è stato realizzato depositando degli strati con composizione discretamente variabile (a step) da strato a strato, ognuno dello spessore di $200-250\text{ nm}$, con una variazione composizionale in Arsenico del $4-5\%$ per ciascun step. Anche in questo caso, come si ci aspetta, la struttura metamorfica si presenta dislocata poiché è stato superato sia lo spessore critico del GaP di nucleazione (il cui spessore critico è di 35 nm) che quello del $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ (spessore critico 500 nm).

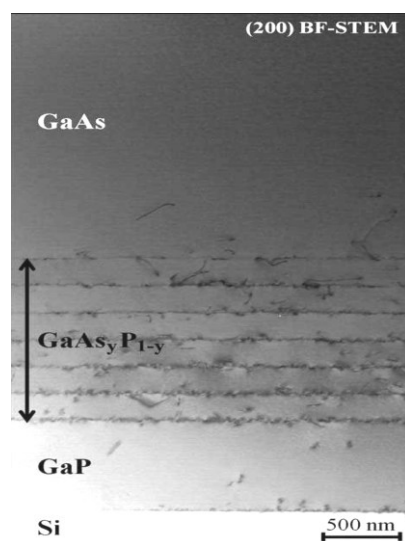


Fig.6: Cross section TEM di eteroepitassia metamorfica in $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ su Si

Per questa struttura, la densità dei difetti misurata è di $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ mentre il valore calcolato per mezzo della simulazione è di $1,99 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Dagli esempi sopra riportati è possibile verificare come il programma di calcolo sia in grado di valutare con sufficiente approssimazione i parametri critici dei materiali utilizzati per le diverse soluzioni strutturali, fornendo indicazioni sull'andamento di tali parametri in funzione della diversa tipologia dei composti e della loro combinazione nelle soluzioni epitassiali considerate. In particolare, in epitassie di tipo metamorfico (tra le più complesse da realizzare), in cui la variazione composizionale è graduale e continua in un intervallo che può essere estremamente variabile, il programma di calcolo permette di simulare tali strutture in maniera rapida ed agevole fornendo le informazioni necessarie per una corretta valutazione della struttura considerata. Il programma sviluppato ha facilitato notevolmente il processo di ricerca e studio delle diverse soluzioni epitassiali riducendo i tempi ed il numero di test al fine di ottenere un determinato obiettivo. Da notare, inoltre, come il programma di calcolo sviluppato sia applicabile non solo alla risoluzione delle problematiche legate agli obiettivi della LA4.8 WP4 del programma MI-IEMAP, ma può essere applicato in generale a qualunque tipo di processo epitassiale che prevede anche, ad esempio, substrati differenti dal silicio.

3 Conclusioni

Nel secondo anno dell'attività di ricerca prevista nella LA 4.8 del WP4 MI-IEMAP (*Sviluppo del modello teorico stress/deformazioni e programma di calcolo per la selezione di strutture buffer per celle InGaP/Si*), si è studiato e formulato un modello teorico che consente di calcolare lo stress e le deformazioni nelle strutture indagate per la realizzazione di celle fotovoltaiche in InGaP su Silicio. Il programma di calcolo sviluppato è stato codificato in VBA per risolvere il complesso set di equazioni in modo automatico al fine di ottenere i **parametri critici** (come stress, raggio di curvatura, spessore critico, densità di difetti) relativi ai diversi materiali combinati in varie strutture eteroepitassiali. Il programma di calcolo è semplice e flessibile nel suo utilizzo permettendo di poter simulare facilmente diverse strutture in tempi relativamente brevi. Ciò consente di semplificare sensibilmente i tempi di studio e ricerca delle soluzioni epitassiali al fine di ottenere gli obiettivi fissati.

Il software può essere adoperato anche per simulare strutture con substrati diversi dal Silicio e per applicazioni differenti rispetto a quelle prefissate dal sopra citato programma di ricerca.

Il programma di calcolo permette di ricavare la densità dei difetti con sufficiente approssimazione anche se il valore simulato risulta sovrastimato rispetto a quanto misurato sperimentalmente. Tale differenza numerica sarà oggetto di ulteriori approfondimenti al fine di poter affinare ed ottimizzare il modello di calcolo.

4 Appendice

$$R = \frac{1}{\Delta\alpha\Delta T} \left[\frac{h_s^2}{6(h_s - 2t)} + \frac{h_F^2}{6(h_F + 2t)} + \frac{1}{2}(h_s + h_F) \right]$$

Raggio di Curvatura

$$r = \frac{\left[\frac{E_F}{1 - \nu_F} \right] h_F}{\left[\frac{E_S}{1 - \nu_S} \right] h_S} = \frac{M_F h_F}{M_S h_S}$$

Parametro di Stress

$$t = \frac{h_s - (h_F \cdot r)}{2 \cdot (1 + r)}$$

Distanza dall'interfaccia

$$\sigma_F = \frac{M_S h_s^2}{6 h_F R}$$

stress del Film

$$\varepsilon_m = \frac{(\alpha_f - \alpha_s)\Delta T}{1 + r} + \frac{Z + t}{R}$$

Strain del Film

$$\frac{h_c}{a} = \frac{(4 - \nu)}{(1 + \nu)16\sqrt{2} \pi \varepsilon_m} \ln \left(4\sqrt{2} \frac{h_c}{a} \right)$$

Spessore Critico

$$E = 2lk + Wc(e - bk)^2$$

Energia formazione dislocazione

$$k = 2 \left(\frac{l}{Wc} - be \right)$$

$$M_F = E_F / (1 - \nu_F)$$

Film Module

$$M_S = E_S / (1 - \nu_S)$$

Substrate Module

$$\alpha_s$$

Substrate thermal coefficient

$$\alpha_f$$

Film thermal coefficient

$$\Delta\alpha = (\alpha_s - \alpha_f)$$

Delta thermal coefficient

$$E_F$$

Film Young's Module

$$E_S$$

Substrate Young's Module

$$\nu_F$$

Film Poisson rate

$$\nu_S$$

Substrate Poisson rate

$$h_s$$

Substrate Thickness

$$h_f$$

Film Thickness

$$Z$$

Interface Distance

k densità difetti per unità d'area

W spessore del film

b vettore di Burger

c costante elastica

λ energia dislocazione

ε mismatch reticolare

5 Bibliografia

- [1] 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
- [2] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations*, J. Cryst. Growth 27 (1974)118-125
- [3] Ian Mathews, Donagh O'Mahony, Agnieszka Gocalinska, Marina Manganaro, Emanuele Pelucchi et al., *InAlAs solar cell on a GaAs substrate employing a graded $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-InP}$ metamorphic buffer layer*, Appl. Phys. Lett. 102, 033906 (2013); doi: 10.1063/1.4789521
- [4] J.A. Carlin, C.L. Andre, O. Kwon, M. González, M.R. Lueck, E.A. Fitzgerald, D.M.Wilt, and S.A. Ringel, *III-V Device Integration on Silicon Via Metamorphic SiGe Substrates*, ECS Transactions, 3 (7) 729-743 (2006) 10.1149/1.2355868, copyright The Electrochemical Society
- [5] Tyler J. Grassman, Mark R. Brenner, Maria Gonzalez, Andrew M. Carlin, Raymond R. Unocic, Ryan R. Dehoff, Michael J. Mills, and Steven A. Ringel, *Characterization of Metamorphic GaAsP/Si Materials and Devices for Photovoltaic Applications*, IEEE Transactions on electron devices, VOL. 57, NO. 10, december 2010