

К. т. н. С. О. БАГАНОВ¹, к. т. н. С. В. ШУТОВ², к. т. н. В. В. ЦИБУЛЕНКО², к. т. н. С. М. ЛЕВИЦЬКИЙ²

Україна, ¹Херсонський національний технічний університет;
м. Київ, ²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
E-mail: shutov_sv@isp.kiev.ua

ПРОЦЕСИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТОНКИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ШАРІВ СТИБНІТУ ГАЛІЮ ДЛЯ ТЕРМОФОТОВОЛЬТАЇЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Встановлено умови кристалізації тонких полікристалічних шарів GaSb, розмір зерен яких достатній для виготовлення структур ефективних термофотовольтаїчних перетворювачів на підкладці з плавленого кварцу, який не має орієнтаційного ефекту. Показано, що форма зерна в процесі зростання мало чутлива до початкового розміру зародка та швидкості охолодження і достатньо чутлива до щільності зародків на поверхні. Вирощено тонкі полікристалічні шари GaSb з задовільною планарністю та однорідністю, середній розмір зерен яких складає до 25 мкм.

Ключові слова: полікристалічний GaSb, тонкі плівки, розмір зерна, кристалізація, термофотовольтаїка.

Стибніт галію завдяки своїм електрофізичним властивостям лишається одним із найперспективніших напівпровідникових матеріалів для виготовлення перетворювачів інфрачервоного випромінювання, зокрема термофотовольтаїчних перетворювачів (ТФВП) [1, 2]. Стимувальним фактором для більш широкого застосування GaSb в цьому напрямку є відносно велика вартість монокристалічного матеріалу, а саме монокристалічної підкладки, яка є пасивною з погляду підвищення коефіцієнта корисної дії перетворювача, але робить значний внесок у його собівартість. Відомо, що прилади на основі p - n -структур полікристалічного GaSb практично не поступаються в ефективності перетворювання аналогічним пристроям, отриманим на монокристалічних підкладках [3 — 5], однак значно дешевші за них. Наразі найбільш широко використовуються полікристалічні підкладки, які отримуються з полікристалів стибніту галію, але це потребує додаткових технологічних операцій і, відповідно, підвищує вартість перетворювача.

Вартість ТФВП можна зменшити, якщо для отримання тонких полікристалічних шарів GaSb використовувати підкладки з аморфних матеріалів, що не мають орієнтаційного ефекту, такі як скло або плавнений кварц. Зараз відповідні дослідження активно проводяться для сонячних елементів на базі кремнію [6, 7]. Перспективність використання плавненого кварцу як підкладки для отримання полікристалічного GaSb в умовах короткочасної мікрогравітації показана у роботі [8]. Нами запропоновано більш простий метод отримання тонких полікристалічних шарів GaSb без використання монокристалічної підкладки в умовах звичайної гравітації, який потребує простого обладнання [9]. Сутність метода полягає у примусовому охолодженні тонкого (декілька мікрометрів) шару стибію у

розплаві галію у вакуумі. Для реалізації цього методу необхідно знати технологічні параметри, що забезпечують кристалізацію зерен достатнього розміру для виготовлення структур ефективних ТФВП.

Метою цієї роботи є встановлення умов кристалізації тонких полікристалічних шарів GaSb із заданими параметрами запропонованим у [9] методом для визначення необхідних технологічних параметрів процесу.

Головними факторами, які необхідно враховувати для визначення технологічних умов кристалізації, є розмір зерен та відсутність у них викликаних розвиненістю границь зерна просторових дефектів, які призводять до збільшення площі дефектних областей між зернами та зменшення ефективної площі зерна.

Моделювання процесу кристалізації

Розглянемо математичну модель, за якою проводилося двовимірне моделювання росту вихідного зародка з метою дослідження впливу технологічних умов кристалізації на форму зерен.

Вважалося, що на один зародок припадає кільцева зона розчину-розплаву радіусом L , звідки відбувається його незалежне зростання. Площа цієї зони πL^2 пов'язана із поверхневою щільністю зародків N_n і дорівнює середній площі зерна S_g :

$$\pi L^2 = 1 / N_n = S_g. \quad (1)$$

Границя цієї зони є лінією симетрії для розподілу концентрації $C(r, t)$.

Процес росту зерна змінює концентрацію стибію у галії, що може бути описано рівнянням дифузії

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \Delta C(r, t) + f(r, t) \quad (2)$$

з початковими і граничними умовами

$$\left\{ \begin{array}{l} C(r_0, t) = C_0; \\ \left. \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right|_{r=L} = 0; \\ C(r, 0) = \phi(r); \\ \frac{\partial r_0}{\partial t} = D \frac{1}{N_s} \frac{\partial C(r_0, t)}{\partial n_0}, \end{array} \right. \quad (3)$$

де r_0 — радіус зерна;

D — коефіцієнт дифузії атомів стибію у галії;

C_0 — концентрація атомів на границі зерна;

$\phi(r)$ — початковий розподіл концентрації;

n_0 — нормаль до границі зерна;

N_s — концентрація атомів у твердій фазі GaSb.

Тут $f(r, t)$ описує появу надлишкових нерівноважних атомів стибію внаслідок охолодження насиченого розчину-розплаву стибію у галії.

Під час охолодження розчину-розплаву потік речовини до зони кристалізації буде відносно невеликим, тому можна припустити, що режим росту є лімітованим дифузійно. У цьому випадку концентрація атомів стибію на границі зерна дорівнює рівноважній концентрації C_p ($C_0 = C_p$). Відповідно, у рівняннях (2) та (3) зручно перейти до надлишкової концентрації C_s :

$$C_s(r, t) = C(r, t) - C_p(T). \quad (4)$$

В процесі моделювання вважали, що температура розчину-розплаву визначається виключно тепловідводом від підкладки, а теплота фазового переходу не має значного впливу. За такого припущення температура розчину-розплаву T не залежить від координати, і замість рівнянь (2) і (3) можна отримати

$$\frac{\partial C_s(r, t)}{\partial t} = D \Delta C_s(r, t) - \frac{\partial C_p(T)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}; \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_s(r_0, t) = 0; \\ \left. \frac{\partial C_s(r, t)}{\partial r} \right|_{r=L} = 0; \\ C_s(r, 0) = \psi(r); \\ \frac{\partial r_0}{\partial t} = D \frac{1}{N_s} \frac{\partial C_s(r_0, t)}{\partial n_0}, \end{array} \right. \quad (6)$$

де $\psi(r)$ — початковий розподіл концентрації надлишкових атомів стибію;

$C_p(T)$ — температурна залежність розчинності атомів стибію у розплаві галію.

У зробленому припущенні параметр $\partial T / \partial t$, що являє собою швидкість охолодження розчину-розплаву, буде технологічним параметром установки.

Величина $C_p(T)$ визначається рівнянням [10, с. 142]

$$C_p(T) = A \cdot \exp(-B/T), \quad (7)$$

де для GaSb $A = 3,83 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$, $B = 7819,1 \text{ К}$.

Відповідно:

$$\frac{\partial C_p(T)}{\partial T} = \frac{A \cdot B}{T^2} \exp(-B/T) = \frac{1}{m}, \quad (8)$$

де m — нахил лінії ліквідусу.

Товщина епітаксійного шару h буде співвідноситися з висотою розчину-розплаву l таким чином:

$$h = \frac{C_p(T_1) - C_p(T_2)}{N_s} l, \quad (9)$$

де T_1 і T_2 — значення температури початку та кінця кристалізації відповідно.

Оскільки кристалізований епітаксійний шар буде мати певну товщину, то, з одного боку, необхідно проводити тривимірне моделювання. Однак, зважаючи на те, що l має порядок мікрметра, а L — десятка мікрметрів, розподілом концентрації перпендикулярно підкладці можна знехтувати і розглядати двовимірну задачу. При цьому у рівнянні (5) потрібно врахувати різницю значень товщини зерна та розчину-розплаву. Це можна зробити за допомогою корегувального множника l/h :

$$\frac{\partial C_s(r, t)}{\partial t} = D \Delta C_s(r, t) - \frac{l}{h} \frac{\partial C_p(T)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (10)$$

і з урахуванням (8) і (9) отримаємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_s(r, t)}{\partial t} = & D \Delta C_s(r, t) + \\ & + \frac{N_s}{C_p(T_1) - C_p(T_2)} \times \\ & \times \frac{A \cdot B}{T^2} \exp(-B/T) \frac{\partial T}{\partial t}. \end{aligned} \quad (11)$$

При розв'язанні системи рівнянь (6) та (11), яка являє собою задачу Стефана, було зроблено спрощення: зміна у часі величини r_0 проводиться не безперервно, а дискретно, коли зміна r_0 сягає кроку моделювання за простором. Це надало можливість розв'язати стандартну параболічну задачу, час від часу пересуваючи одну з границь.

Для дискретизації рівнянь використовувалась схема Пісмента — Рекфорда [11, с. 49] та прямокутна система координат. Останнє надало можливість автоматично вносити збурення у початкову циліндричну форму зерна і досліджувати подальшу її еволюцію. При моделюванні було прийнято: коефіцієнт дифузії $7,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [10, с. 23], крок за простором $0,5 \text{ мкм}$, крок за часом $0,1 \text{ мс}$.

Результати моделювання процесу кристалізації та їх обговорення

Моделювання показало, що форма зерна під час його зростання мало чутлива до начального розміру зародка та швидкості охолодження, однак чутлива до щільності зародків на поверхні, тобто до величини L (рис. 1). Отримані результати моделювання можна пояснити так. Для утворення стійкої хвилі збурення поверхні зерна потрібна достатня довжина його периметра, тобто відносно великий радіус. Мала амплітуда хвилі збурення практично не впливає на масові потоки у розчині-розплав (рис. 2, а).

Якщо амплітуда збурення суттєва, а величина L незначна, зона розчину-розплаву, що забезпечує ріст збурення, має невелику площу та незначне викривлення ліній потоку відносно радіальних ліній (рис. 2, б). Для значної величини L має місце суттєве відхилення потоків від радіальних, що значно зменшує підживлення росту западин (рис. 2, в), отримувані при цьому структури наведено на рис. 1, е, ж.

Таким чином, можна зробити висновок, що немає сенсу зменшувати щільність зародків нижче $(8-14) \cdot 10^8 \text{ м}^{-2}$, що відповідає $L = 20-15 \text{ мкм}$ відповідно.

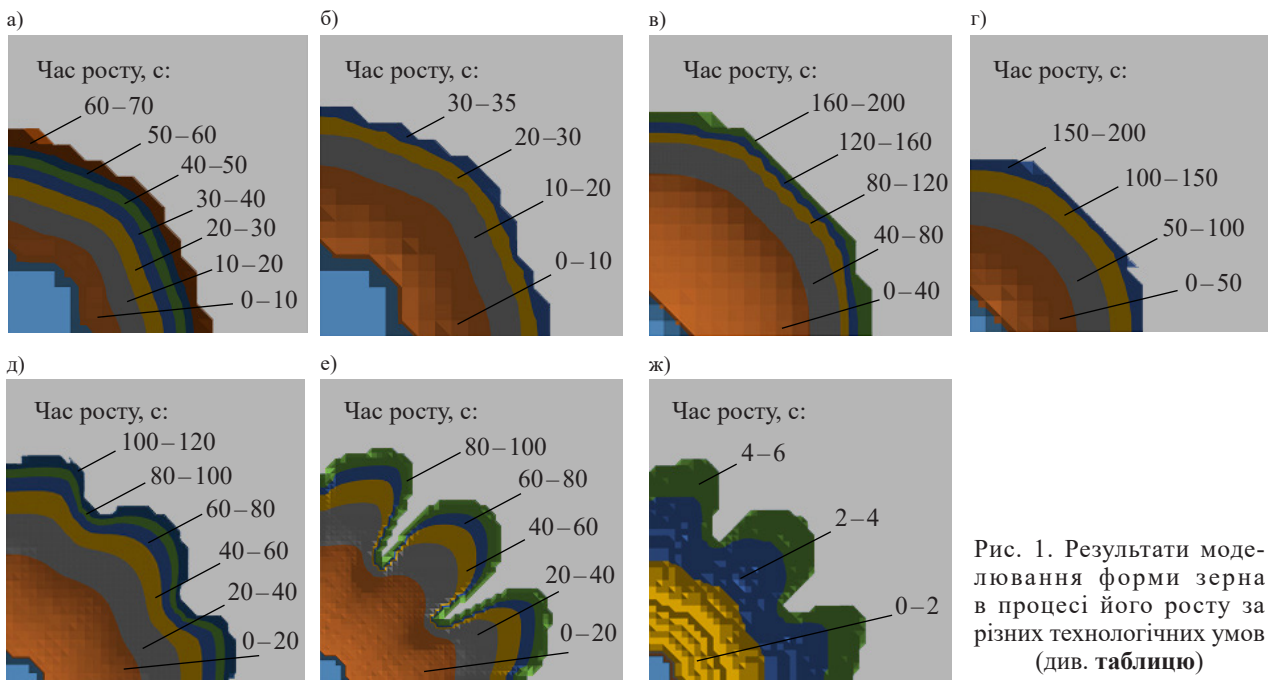


Рис. 1. Результати моделювання форми зерна в процесі його росту за різних технологічних умов (див. таблицю)

Параметри моделювання

Номер рисунка	Швидкість охолодження, °C/с	Початковий радіус зародка, мкм	Радіус зони моделювання, L , мкм	Температура початку росту, °C
1, а	1	3	10	500
1, б	4	3	10	
1, в	1	1,5	10	
1, г	0,33	1,5	10	
1, д	1	3	20	
1, е	1	3	30	
1, ж	1	3	30	600

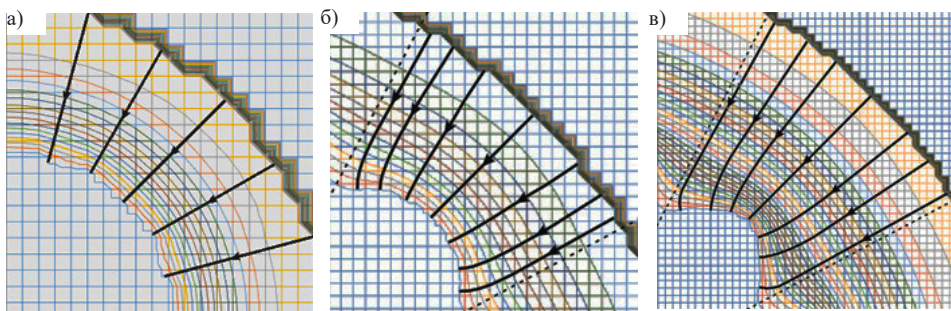


Рис. 2. Лінії потоків за наявності збурення для $L=10 \text{ мкм}$ (а), $L=20 \text{ мкм}$ (б) і $L=30 \text{ мкм}$ (в)

Розрахунок середньої поверхневої щільності зародків та обговорення отриманих результатів

Для оцінки середньої поверхневої щільності зерен виконано оцінювання середньої поверхневої щільності зародків нової фази на поверхні підкладки, які мають тенденцію до зростання.

Кількість зародків визначали із результатів моделювання їх утворення на початковій стадії росту в умовах значного перенасичення. Основним фактором у виникненні зародків на цьому етапі буде поверхнева дифузія атомів. Детальний розгляд атомістичних моделей показав, що зростання зародків — стохастичний процес, кожна стадія якого носить випадковий характер. Тому нами було використано метод Монте-Карло [12, 13], який дозволяє моделювати будь-який процес, на протікання якого впливають випадкові фактори.

Для моделювання процесу були зроблені такі припущення:

- процес поверхневої дифузії відбувається через рідку фазу;
- одиницею часу в системі є час життя атома в адсорбованому стані (час знаходження атома в елементарній комірці);
- визначальними для процесу зародження вважаються атоми стибію, тому що процес відбувається з розплаву галію. Атоми стибію попадають на підкладку дискретно у часі однаковими порціями, де кількість атомів визначається температурою й залежним від неї коефіцієнтом розчинення стибію в галії, а також коефіцієнтом дифузії, при цьому розподіл атомів у площині підкладки є випадковим;
- поверхня підкладки є ізотропною.

Розташування атомів підкладки на поверхні апроксимувалось квадратною сіткою, сторона якої дорівнює постійній ґратки монокристалічного GaSb. Взаємодія враховувалася з першими та з другими найближчими сусідами.

Можливі переходи одиничного атома показані на **рис. 3** (чорне коло — атом, білі — вакансії). Ймовірність переходу приймалася обернено пропорційною відстані переходу, тобто $P_1/P_2 = 1/\sqrt{2}$, ймовірність того, що атом залишиться у своїй комірці, — рівною P_1 .

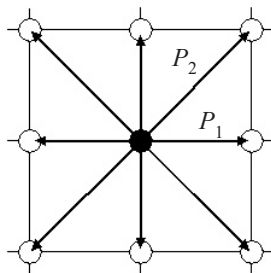


Рис. 3. Можливі напрямки переходів одиничного атома при моделюванні методом Монте-Карло

Ймовірність переходу за можливими напрямками, так само як і ймовірність того, що атом залишиться на своєму місці, задавалася генератором псевдовипадкових чисел, і перехід реалізовувався за максимальним числом.

Якщо на місці можливого переходу знаходився інший атом, то перехід на це місце вважався неможливим, видана генератором ймовірність переходу додавалася до ймовірності, що атом залишиться на своєму місці. Такий підхід відбиває залежність енергії адсорбції кластера від числа атомів у ньому.

Моделювання проводилося на сітці 10000×10000 квадратів. Число атомів на сітці між вкиданнями атомів, що підійшли з розчину-розплаву, залишалося постійним через те, що сітка приймалася у вигляді однічної замкненої поверхні.

У результаті моделювання були отримані графіки розподілу поверхневої концентрації зародків, представлені на **рис. 4**.

Типова картина поля моделювання наведена на **рис. 5**. Для зручності візуалізації комірки 500×500 були об'єднані в одну.

Як витікає з наведених на рис. 4 та рис. 5 результатів, при підвищенні температури поверхнева концентрація зародків збільшується, а розмір зерна зменшується. При зниженні температури маємо протилежний результат. Визначеному вище діапазону поверхневої щільності зерен відповідає температурний інтервал 450—550°C.

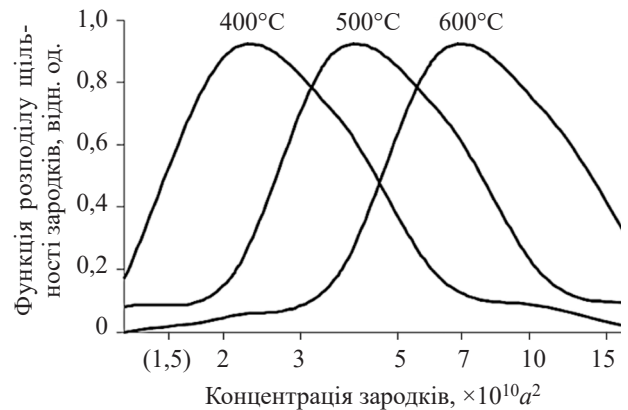


Рис. 4. Розподіл щільності зародків на поверхні підкладки за різної температури процесу (a — стала ґратки)

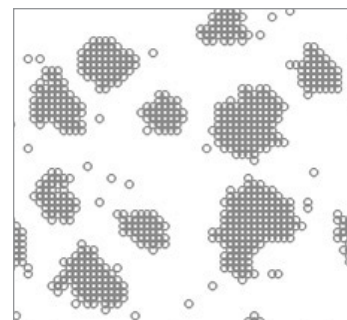


Рис. 5. Типова картина модельованого поля утворення зародків

Проведення експерименту та обговорення отриманих результатів

Для формування тонких шарів GaSb підкладки з плавленого кварцу розміром 20×20 мм товщиною 1 мм обробляли послідовним кип'ятінням в суміші HCl:HNO₃ = 3:1 та деіонізованій воді, а потім висушували в парах ізопропілового спирту. Нанесення на підкладку шарів галію та стибію (розрахункові значення товщини 300 нм та 400 нм відповідно) здійснювалось термічним випаровуванням у вакуумі (остаточний тиск в камері складав 10⁻⁵ Па).

Виготовлена структура розташовувалась у вакуумній камері пристрою для відпалу, що складається з плоского нагрівального елемента з графітової тканини та кварцової пластини (рис. 6). Для гомогенізації розчину-розплаву він витримувався при температурі 520°C протягом 10 хвилин. Після цього проводили його охолодження зі швидкістю 10°C/хв до температури 400°C. Далі вимикали струм через нагрівальний елемент, і подальше зниження температури відбувалось природним охолодженням системи. Температура контролювалась за допомогою двох хромель-алюмелевих термопар на поверхнях підкладки та кварцової пластини. Кварцова пластина використовувалась для контролю теплового потоку крізь підкладку методом допоміжної стінки. Початкові режими потужності нагрівального елемента були одержані при моделюванні процесів теплообміну в системі [14] та корегувалися під час проведення експериментів.

Отримані зразки обробляли концентрованою соляною кислотою HCl для видалення залишків галію та стибію, а потім визначали межі зерен у розчині HNO₃:HCl:H₂O = 1:1:1 [15].

На рис. 7 наведено типову морфологію поверхні та відповідну інтерференційну картину в білому світлі отриманих полікристалічних шарів GaSb. Дослідження виконувалось на інтерференційному мікроскопі МІИ-4. Як видно з рисунка, шари мають хорошу планарність та однорідність. За оцінкою вигину інтерференційних ліній на межі «шар — підкладка» товщина шару складає 300—350 нм. Оцінка розміру зерен з їх поверхневої концентрації показала, що

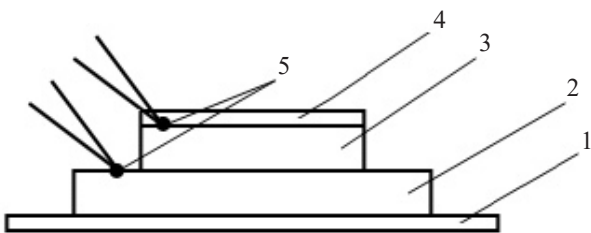


Рис. 6. Схематичне зображення елемента установки відпалу зразків:

1 — нагрівальний елемент; 2 — кварцова пластина; 3 — підкладка; 4 — шар Ga+Sb; 5 — термопар

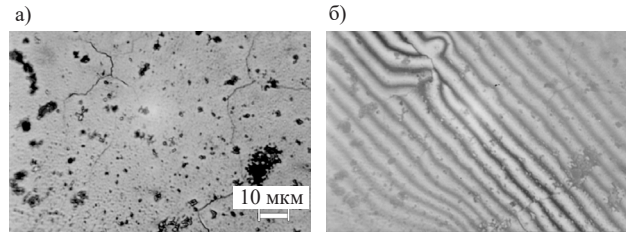


Рис. 7. Типова морфологія поверхні (а) та відповідна інтерференційна картина (б) отриманих полікристалічних шарів GaSb

середня площа зерна складає близько 600 мкм², а середній лінійний розмір — близько 25 мкм. Такі параметри цілком достатні для виготовлення ефективних пліткових термофотovoltaїчних перетворювачів на основі GaSb [16].

Ступінь кристалічності зразків оцінювалась зі спектрів крайової фотолюмінесценції (ФЛ) при 77 К, які реєструвалися за методикою, описаною в [17]. Типовий спектр ФЛ (рис. 8) складається з двох смуг випромінювання: смуга з $h\nu_m \approx 796$ меВ і напівшириною 0,30 меВ та смуга з $h\nu_m \approx 775$ меВ і напівшириною 0,39 меВ. Перша смуга відповідає переходам «зона провідності — валентна зона» [18]. Природа другої може бути пояснена випромінювальними переходами «зона провідності — акцепторний рівень V_{Ga}GaSb» [18]. Переважна інтенсивність цієї смуги свідчить про наявність значної кількості точкових дефектів та відхилення від стехіометрії отриманих плівок у порівнянні з об'ємними кристалами GaSb.

Підвищена концентрація точкових дефектів може бути пояснена особливостями умов кристалізації, пов'язаних з дифузиею атомів стибію до поверхні розділу розплаву галію з кварцовою підкладкою. Оцінки, виконані на основі результатів моделювання кінетики зародкоутворення в розглянутій системі, показали, що початок процесу зародження найбільш вірогідний саме на цій межі розділу.

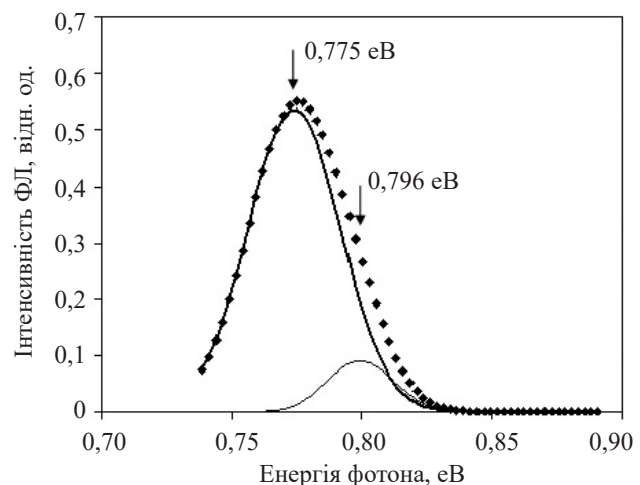


Рис. 8. Типовий спектр крайової фотолюмінесценції полікристалічної плівки GaSb (суцільні лінії — розкладення на гаусіани)

Висновки

Проведене моделювання дозволило встановити умови кристалізації тонких полікристалічних шарів GaSb із заданими параметрами на підкладці з плавненого кварцу, який не має орієнтаційного ефекту, а експеримент підтвердив справедливність запропонованих моделей. Розроблений метод, який відрізняється простотою обладнання та технологічних процесів, дозволив отримати шари з середнім розміром зерна до 25 мкм. Наразі метод потребує оптимізації режимів відпалу для зменшення кількості точкових дефектів. Запропонована технологія може бути використана для виготовлення дешевих перетворювачів інфрачервоного випромінювання, зокрема термофотовольтаїчних перетворювачів.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Marangi F., Lombardo M., Villa A., Scotognella F. (INVITED) New strategies for solar cells beyond the visible spectral range. *Optical Materials: X*, 2021, vol. 11, p. 100083. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100083>
2. Burger T., Sempere C., Roy-Layinde B., Lenert A. Review: Present efficiencies and future opportunities in thermophotovoltaics. *Joule*, 2020, vol. 4, iss. 8, p. 1660–1680. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.06.021>
3. Curran A., et al. High hole mobility polycrystalline GaSb thin films. *Crystals*, 2021, vol. 11, p. 1348. <https://doi.org/10.3390/cryst11111348>
4. Shafa M., Pan Y., Kumar R. A., Najjar A. Photoresponse investigation of polycrystalline gallium antimonide (GaSb) thin films. *AIP Advances*, 2020, vol. 10, no. 3, p. 035201. <https://doi.org/10.1063/1.5139056>
5. Gocalinska A., Pescaglioni A., Secco E. et al. Next generation low temperature polycrystalline materials for above IC electronics. High mobility n-and p-type III–V metalorganic vapour phase epitaxy thin films on amorphous substrates. *Journal of Physics: Photonics*, 2020, vol. 2, no. 2, p. 025003. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ab7557>
6. Okil M., Salem M.S., Abdolkader T.M., Shaker A. From crystalline to low-cost silicon-based solar cells: a Review. *Silicon*, 2022, vol. 14, p. 1895–1911. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01032-4>
7. Soleimani-Amiri S. Low temperature nickel induced crystallization of amorphous silicon nanorods on silicon and glass substrates. *Materials International*, 2020, vol. 2, iss. 2, p. 0164–0169. <https://doi.org/10.33263/Materials22.164169>
8. Miyazaki H., Mamiya M., Okutani T. Solidification of GaSb on a ceramic substrate in short-duration microgravity. *Japanese Journal Applied Physics*, 2003, vol. 42, p. 6265. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.6265>
9. Шутов С.В., Баганов С.О., Саріков А.В. *Спосіб гетероепітаксійного вирощування шарів напівпровідникових багатоконпонентних сполук*. Патент 38628 України, 2009, бюл. №1.
10. Соколов И.А. *Расчеты процессов полупроводниковой технологии*. М.: Металлургия, 1994.
11. Довгий Б.П. *Методи обчислень*. К.: КНУ імені Тараса Шевченка, 2021.
12. Binder K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. *Reports on Progress in Physics*, 1997, vol. 60, p. 487–559.
13. Zhikharev, P. V., Shwartz, N. L. Monte Carlo simulation of GaSb cluster formation on Si (111) substrate. *2020 21st International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*, 2020, p. 9–13. <https://doi.org/10.1109/EDM49804.2020.9153540>
14. Баганов С., Саріков А., Чернов А., Шутов С. Отримання полікристалічних плівок GaSb кристалізацією з тонкого шару розчину-розплаву. *Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична*, 2008, вип. 41, с. 137–142.
15. Nishinaga T., Ge P., Huo C. et al. Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity. *Journal of Crystal Growth*, 1997, vol. 174, iss. 1–4, p. 96–100. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)01084-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)01084-6)
16. Zaixiang Q., Yun S., Weiyu H. et al. Polycrystalline GaSb thin films grown by co-evaporation. *Journal of Semiconductors*, 2009, vol. 30, no. 3, p. 033004-1 — 033004-4. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/30/3/033004>
17. Kovalenko V.F., Shutov S.V., Baganov Ye.A., Smykalo M.M. Near band-edge luminescence of semi-insulating undoped gallium arsenide at high levels of excitation. *Journal of Luminescence*, 2009, vol. 129, iss. 9, p. 1029–1031. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.017>
18. Dutta P.S., Mendes B., Piqueras J. et al. Nature of compensating luminescence centers in Te-diffused and -doped GaSb. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol. 80, no. 2, p. 1112–1115.

Дата надходження рукопису
до редакції 04.07 2022 р.

DOI: 10.15222/TKEA2022.4-6.39
UDC 539.23/.785+621.315.592/.362

Ye. O. BAGANOV¹, S. V. SHUTOV², V. V. TSYBULENKO², S. N. LEVYTSKYI²

Ukraine, ¹Kherson National Technical University;
Kyiv, ²V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine
E-mail: shutov_sv@isp.kiev.ua

CRYSTALLIZATION PROCESSES OF THIN POLYCRYSTALLINE LAYERS OF GALLIUM STYBNIDE FOR THERMOPHOTOVOLTAIC APPLICATION

The cost of thermophotovoltaic converters can be reduced by making substrates of amorphous materials, which do not have an orienting effect, such as glass or fused quartz, for obtaining thin polycrystalline GaSb layers. The study establishes the conditions for the crystallization of thin polycrystalline GaSb layers with grain size sufficient to produce efficient thermophotovoltaic converter structures on a non-orienting substrate made of fused quartz. The authors carry out a two-dimensional modeling of the initial nucleus growth to study how the crystallization conditions affect the shape of the grains. It is shown that the form

of grain growth is not very sensitive to the initial nucleus size and cooling rate, but is rather sensitive to nucleus density on the surface. The paper provides an estimate of the average surface density of the new phase nuclei, which tend to grow, on substrate surfaces. When the temperature is increased, the surface concentration of nuclei grows, and the grain size decreases. It is determined that the selected range of grain surface density corresponds to the cultivation temperature range of 450–550°C. Thin polycrystalline GaSb layers are grown at 520°C with a cooling rate of 10°C/min to a temperature of 400°C, using a method developed by us, which requires simple equipment and consists in the forced cooling of a thin layer of stibium in a gallium melt in a vacuum. The degree of crystallinity of the samples is estimated from the photoluminescence spectra at 77 K. The spectra show two emission bands: one at 796 meV and another, the predominant one, at 775 meV, which indicates the presence of a significant number of point defects and deviations from the stoichiometry of the obtained films.

The studies performed on an interference microscope show that the obtained layers have good planarity and homogeneity, and the average grain size is up to 25 microns, which confirms the validity of the proposed models. This technology can be used to manufacture inexpensive infrared radiation converters and, in particular, thermophotovoltaic converters.

Keywords: polycrystalline GaSb, thin films, grain size, crystallization, thermophotovoltaics.

REFERENCES

1. Marangi F., Lombardo M., Villa A., Scotognella F. (INVITED) New strategies for solar cells beyond the visible spectral range. *Optical Materials: X*, 2021, vol. 11, pp. 100083. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100083>
2. Burger T., Sempere C., Roy-Layinde B., Lenert A. Review: Present efficiencies and future opportunities in thermophotovoltaics. *Joule*, 2020, vol. 4, iss. 8, pp. 1660–1680. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.06.021>
3. Curran A., et al. High hole mobility polycrystalline GaSb thin films. *Crystals*, 2021, vol. 11, pp. 1348. <https://doi.org/10.3390/cryst11111348>
4. Shafa M., Pan Y., Kumar R. A., Najar A. Photoresponse investigation of polycrystalline gallium antimonide (GaSb) thin films. *AIP Advances*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 035201. <https://doi.org/10.1063/1.5139056>
5. Gocalinska A., Pescaglioni A., Secco E. et al. Next generation low temperature polycrystalline materials for above IC electronics. High mobility n- and p-type III–V metalorganic vapour phase epitaxy thin films on amorphous substrates. *Journal of Physics: Photonics*, 2020, vol. 2, no. 2, pp. 025003. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ab7557>
6. Okil M., Salem M.S., Abdolkader T.M., Shaker A. From crystalline to low-cost silicon-based solar cells: a Review. *Silicon*, 2022, vol. 14, pp. 1895–1911. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01032-4>
7. Soleimani-Amiri S. Low temperature nickel induced crystallization of amorphous silicon nanorods on silicon and glass substrates. *Materials International*, 2020, vol. 2, iss. 2, pp. 0164–0169. <https://doi.org/10.33263/Materials22.164169>
8. Miyazaki H., Mamiya M., Okutani T. Solidification of GaSb on a ceramic substrate in short-duration microgravity. *Japanese Journal Applied Physics*, 2003, vol. 42, pp. 6265. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.6265>
9. Shutov S.V., Baganov Ye.O., Sarikov A.V. [Method for heteroepitaxial growth of layers of semiconductor multicomponent compounds]. *Pat. UA*, no. 38628, 2009, bull. no. 1. (Ukr)
10. Sokolov I.A. *Raschety protsessov poluprovodnikovoy tekhnologii* [Calculations of Semiconductor Technology Processes]. Moscow, Metallurgiya, 1994. (Rus).
11. Dovhyi B.P. *Metody obchyslen'* [Calculation methods]. Kyiv, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2021. (Ukr)
12. Binder K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. *Reports on Progress in Physics*, 1997, vol. 60, pp. 487–559.
13. Zhikharev, P. V., Shwartz, N. L. Monte Carlo simulation of GaSb cluster formation on Si (111) substrate. *2020 21st International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*, 2020, pp. 9–13. <https://doi.org/10.1109/EDM49804.2020.9153540>
14. Baganov Ye., Sarikov A., Chernov A., Shutov S. Obtaining of the GaSb polycrystalline films by the crystallization from the thin solution-melt layer. *Visnyk of the Lviv University. Series Physics*, 2008, iss. 41, pp. 137–142 (Ukr)
15. Nishinaga T., Ge P., Huo C. et al. Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity. *Journal of Crystal Growth*, 1997, vol. 174, iss. 1–4, pp. 96–100. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)01084-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)01084-6)
16. Zaixiang Q., Yun S., Weiyu H. et al. Polycrystalline GaSb thin films grown by co-evaporation. *Journal of Semiconductors*, 2009, vol. 30, no. 3, pp. 033004-1 — 033004-4. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/30/3/033004>
17. Kovalenko V.F., Shutov S.V., Baganov Ye.A., Smykalo M.M. Near band-edge luminescence of semi-insulating undoped gallium arsenide at high levels of excitation. *Journal of Luminescence*, 2009, vol. 129, iss. 9, pp. 1029–1031. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.017>
18. Dutta P.S., Mendes B., Piqueras J. et al. Nature of compensating luminescence centers in Te-diffused and -doped GaSb. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol. 80, no. 2, pp. 1112–1115.

Опис статті для цитування:

Баганов Є.О., Шутов С.В., Цибуленко В.В., Левицький С.М. Процеси кристалізації тонких полікристалічних шарів стибніту галію для термофотовольтаїчного застосування. *Технологія и конструирование в электронной аппаратуре*, 2022, № 4–6, с. 39–45. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2022.4-6.39>

Cite the article as:

Baganov Ye. O., Shutov S. V., Tsybulenko V. V., Levytskyi S. N. Crystallization processes of thin polycrystalline layers of gallium stibnide for thermophotovoltaic application. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2022, no. 4–6, pp. 39–45. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2022.4-6.39>