

УДК 539.23:532.785

PACS number(s): 81.15.Lm, 81.10.Dn

ОТРИМАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК GaSb КРИСТАЛІЗАЦІЄЮ З ТОНКОГО ШАРУ РОЗЧИНУ–РОЗПЛАВУ

Є. Баганов¹, А. Саріков², А. Чернов³, С. Шутов³

¹Херсонський національний технічний університет
Бериславське шосе, 24, 73008, Херсон, Україна

²Hahn-Meitner-Institut Berlin Abteilung Silizium- Photovoltaik 5,
Kekulestrasse, Berlin, 12489, Germany

³Інститут Фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова
НАНУ пр.Науки, 41, 03028, Київ, Україна

У статті розглянуто можливість застосування полікристалічного GaSb у термофотовольтаїці. Для цієї сполуки був запропонований новий спосіб отримання тонких полікристалічних шарів для термофотовольтаїки. Розглянутий спосіб був промодельований для системи нагрівач/підкладка/GaSb. Розраховані розподіл температури у стаціонарному режимі, а також очікувана товщина полікристалічного шару. На основі цих розрахунків були проаналізовані залежності температури розчину–розплаву від температури нагрівача та товщини шару від температури початку кристалізації.

Ключові слова: термофотовольтаїка, GaSb, полікристалічні шари.

Термофотовольтаїка (ТФВ) – це перетворення ІЧ випромінювання високотемпературних джерел в електричну енергію. Одним із матеріалів, що використовуються у термофотовольтаїці, є GaSb. Такій увазі GaSb завдячує своїй ширині забороненої зони ($E=0,7$ eV), що дає змогу використовувати цей матеріал для перетворення випромінювання від тіл, нагрітих до температури ~ 1500 °C. Основна причина обмеження практичного застосування цієї сполуки у ТФВ перетворювачах – висока вартість монокристалічної підкладки, яка становить переважну частину приладу. Однак відомо [1], що коефіцієнт корисної дії (ККД) ТФВ перетворювачів на основі полікристалічного GaSb цілком прийнятний для практичного використання. З огляду на це наша стаття пов'язана з розробкою методу отримання тонкого полікристалічного шару GaSb на аморфній підкладці кристалізацією з рідкої фази, який є придатним для виробництва ТФВ перетворювачів. Така технологія може забезпечити оптимальне співвідношення між ціною і ККД перетворювача.

Шар отримують у два етапи. Спочатку на підкладці напильють шар металу-розчинника Ga, поверх якого напильється Sb. Згодом отримана структура поміщується у вакуумну камеру, де нагрівається до певної температури, яка буде

температурою початку кристалізації (T_1). Нагрівання структури виконується за рахунок Джоулевого тепла під час пропускання струму через плоский нагрівальний елемент, виконаний із графітової тканини, на якому розміщено структуру. Після цього температура нагрівача знижується і розчин–розплав охолоджується з певною швидкістю. Після закінчення процесу кристалізації залишки компонентів видаляються обробкою у соляній кислоті. Отож можливо отримувати шари завтовшки до декількох мікрометрів. Керувати товщиною полікристалічного шару можна за допомогою вибору температури початку кристалізації.

Моделювання процесу отримання тонкоплівкових структур сполук A^3B^5 методом перекристалізації у градієнті температур (ПГТ) виконувалось на прикладі тонких шарів антимоніду галію. Було розраховано як стаціонарний розподіл температури при використанні методу ПГТ для вирощування шарів GaSb та товщини отриманих шарів.

Вважалось, що кристалізація шарів відбувається з розчину–розплаву, насиченого сурмою, що розташований на поверхні кварцової підкладки (див. рис. 1). Підкладку з компонентами розчину–розплаву розташовували у вакуумній камері на плоскому нагрівачі, що має фіксоване значення температури T_h на межі кварцова підкладка–розчин–розплав. Під час розрахунків вважали, що наявність стибію у розчині не впливає на його теплофізичні властивості.

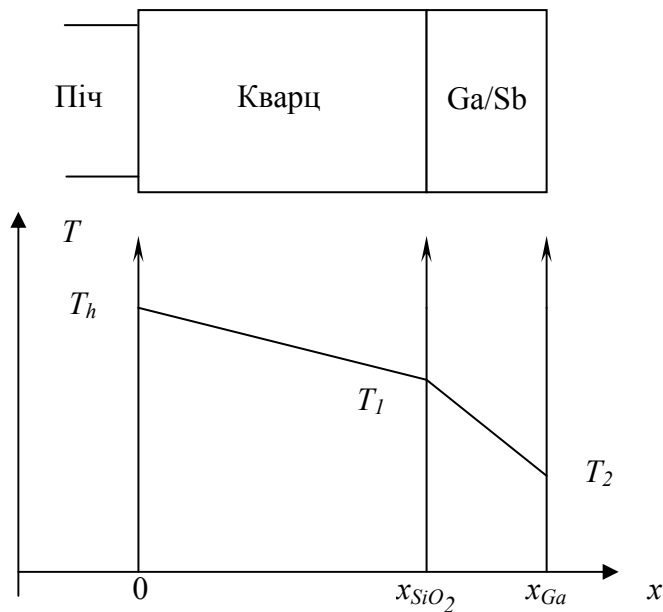


Рис. 1. Модель структури нагрівач/кварцова підкладка/GaSb

Завдяки стаціонарності процесу тепло перенесення в системі, звичайне рівняння теплопровідності $\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda(x)}{c(x)\rho(x)} \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) + s(T_h, x, t)$ можна переписати у такому вигляді:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\lambda(x)}{c(x)\rho(x)} \frac{dT(x)}{dx} \right) + s(T_h, x) = 0. \quad (1)$$

Рівняння (1) може бути подане у вигляді двох рівнянь:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0 \quad \text{для } x \in (0, x_{\text{SiO}_2}) \cup (x_{\text{SiO}_2}, x_{\text{Ga}}); \quad (2)$$

$$-\lambda_{\text{SiO}_2} \frac{dT(x)}{dx} \Big|_{x_{\text{SiO}_2}-0} + J_r = -\lambda_{\text{Ga}} \frac{dT(x)}{dx} \Big|_{x_{\text{SiO}_2}+0} \quad (3)$$

з крайовими умовами, які визначають сталість температури на межі з піччю і відведення теплоти шляхом випромінювання з зовнішньої поверхні розчину–розплаву:

$$\begin{cases} T(0) = T_h \\ -\lambda_{\text{Ga}} \frac{dT(x)}{dx} \Big|_{x_{\text{Ga}}} = \sigma(T_2^4 - T_0^4) \end{cases}, \quad (4)$$

де J_r – повний потік променевої енергії на межі розділення Ga/SiO₂; T_0 – температура навколишнього середовища; λ , c , ρ – теплопровідність, питома теплоємність та щільність матеріалу.

Приймаючи смугу пропускання кварцу у вигляді східчастої функції з повним пропусканням в діапазоні $9 \cdot 10^{13}$ – $1,5 \cdot 10^{15}$ Гц [4] і повним поглинанням поза цим інтервалом, отримуємо, що вся енергія, яка випромінюється від межі розділення Ga/SiO₂ поза діапазоном пропускання кварцу зберігається у цій межі.

Рівняння (2) з першим рівнянням системи (4) мають вигляд такої системи:

$$\begin{cases} T(x) = T_h + \frac{T_1 - T_h}{d_{\text{SiO}_2}} x, & x \in [0, x_{\text{SiO}_2}] \\ T(x) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d_{\text{Ga}}} (x - x_{\text{SiO}_2}), & x \in (x_{\text{SiO}_2}, x_{\text{Ga}}] \end{cases}. \quad (5)$$

Рівняння (3) з другим рівнянням системи (4) у разі використання розподілу Планка одержують систему

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{SiO}_2} \frac{T_1 - T_h}{d_{\text{SiO}_2}} + \frac{h}{c^2} \int_{9 \cdot 10^{13}}^{1,5 \cdot 10^{15}} \left(\frac{v^3}{\exp\left(\frac{hv}{kT_h}\right) - 1} - \frac{v^3}{\exp\left(\frac{hv}{kT_1}\right) - 1} \right) dv = -\lambda_{\text{Ga}} \frac{T_2 - T_1}{d_{\text{Ga}}}. \\ -\lambda_{\text{Ga}} \frac{T_2 - T_1}{d_{\text{Ga}}} = \sigma(T_2^4 - T_0^4) \end{cases} \quad (6)$$

Ці рівняння легко набувають вигляду, придатного до використання ітераційної схеми розв'язання:

$$T_2 = T_2 + \frac{h}{c^2} \int_{9 \cdot 10^{13}}^{1.5 \cdot 10^{15}} \left(\frac{v^3}{\exp\left(\frac{hv}{kT_h}\right) - 1} - \frac{v^3}{\exp\left(\frac{hv}{kT_2 + \frac{d_{Ga}}{\lambda_{Ga}} \sigma (T_2^4 - T_0^4)}\right) - 1} \right) dv -$$

$$-\lambda_{SiO_2} \frac{T_2 + \frac{d_{Ga}}{\lambda_{Ga}} \sigma (T_2^4 - T_0^4) - T_h}{d_{SiO_2}} - \sigma (T_2^4 - T_0^4). \quad (7)$$

Дані, що були використані для розрахунку, наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Вихідні дані до розрахунку розподілу температури

d_{SiO_2} , мкм	d_{Ga} , мкм	λ_{Ga} [4], Вт/(м ² К)	\dot{r}_{SiO_2} [4], Вт/(м ² К)	T_0 , К
2000	1	29	1,35	300

Температура камери установки, взята як постійна, дорівнювала $T_0 = 27^\circ\text{C}$. Завдяки малому значенню d_{Ga} , порівняно з товщиною кварцу, температури T_1 і T_2 відрізняються не більше ніж на $0,01^\circ\text{C}$, тому далі вони рівні.

Це означає, що градієнт концентрації атомів розчиненої речовини (антимоніду галію) у розчині–розплаві відсутній. За таких умов кристалізація епітаксійного шару можлива шляхом примусового охолодження розчину–розплаву або ж за рахунок штучного збільшення градієнта температури у розчині–розплаві у разі реалізації відведення теплоти від зовнішньої поверхні рідкої фази теплопровідністю, тобто за умов заповнення камери установки технологічним газом, наприклад, воднем.

Максимальна товщина епітаксійного шару може бути оцінена за співвідношенням:

$$h = \frac{N_0^{жс}}{N_0^T} l, \quad (8)$$

де $N_0^{жс} = A \exp(-C/T)$ – концентрація розчиненої речовини у розчиннику; N_0^T – концентрація атомів у твердій фазі; l – товщина шару розчину–розплаву над поверхнею підкладки. Для антимоніду галію [2] $A = 3,83 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$, $C = 7819,1 \text{ К}$, $N_0^T = 1,76 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Результати розрахунків температур та залежність максимальної товщини полікристалічного шару від технологічних умов процесу наведені у табл. 2. 3

розрахунків робимо висновок, що залежність температури розчину–розплаву від температури нагрівача є лінійною функцією $T_1 = 0,91T_h + 20,98$.

Таблиця 2

Результати розрахунків межової товщини епітаксійного шару GaSb

$T_h, ^\circ\text{C}$	$T_1 \approx T_2, ^\circ\text{C}$	$h, \text{мкм}$
400	384,98	0,015
420	403,18	0,021
440	421,25	0,028
460	439,18	0,037
480	456,97	0,049
500	474,61	0,062

Проаналізувавши дані табл. 2 доходимо висновку, що у випадку кристалізації з тонких шарів розчину-розплаву (~ 1 мкм) можливим є досягнення субмікронних товщин епітаксійних шарів, необхідних для формування емітерних областей оптоелектронних приладів та приладів енергетичної електроніки, і ці шари можуть бути керовані за товщиною. Запропонованим методом було отримано дослідні зразки полікристалічних шарів GaSb. Досліджено спектри люмінесценції отриманих полікристалічних шарів. Вони характеризувались типовими для монокристалічного антимоніду галію положеннями основних ліній випромінювальної рекомбінації.

Моделювання процесу отримання тонких шарів та виконані експериментальні дослідження дали змогу запропонувати новий спосіб отримання шарів під час перекристалізації тонкого шару розчину–розплаву в градієнті температури. Метод захищений Патентом України [3].

1. *Bett W., Sulima O. V.* GaSb photovoltaic cells for applications in TPV generators/ *Semiconductor Science and Technology*. 2003. Vol. 18. N 5. 184 p.
2. *Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С.* Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 175 с.
3. Патент України на корисну модель №8892/1; винахідники: Шутов Станіслав Вікторович, Саріков Андрій Вікторович, Чернов Андрій Юрійович; поданий: 22.04.2005; затверджений: 18.07.2005.
4. Таблицы физических величин: Справочник / под ред. Н.К. Кикоина – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

**OBTAINING OF THE GaSb POLYCRYSTALLINE FILMS
BY THE CRYSTALLIZATION FROM THE
THIN SOLUTION-MELT LAYER**

Ye. Baganov¹, A. Sarikov², A. Chernov³, S. Shutov³

¹*Kherson National Technical University
Beryslavs'ke shose, 24, 73008 Kherson, Ukraine*

²*Hahn-Meitner-Institut Berlin
Abteilung Silizium- Photovoltaik
Kekulestrasse 5, 12489 Berlin, Germany*

³*Institute of the Semiconductor Physics by the Lashkarov NASU prospect Nauky, 41,
03028 Kyiv, Ukraine*

In the article the possibility of application of polycrystalline GaSb for the thermophotovoltaic's is considered. New method of deposition of the thin GaSb polycrystalline layers is suggested. Simulations for suggested method have been carried out for heater/substrate/Ga/Sb structure. The temperature distribution under steady state conditions and the thickness of the deposited polycrystalline layer have been calculated for the given structure. Based on these calculations the dependence of temperature of the solution-melt on the temperature of the heater and dependence of the thickness of the deposited layer on the initial crystallization temperature are analyzed.

Key words: thermophotovoltaics, GaSb, polycrystalline films.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006

Прийнята до друку 09.06.2008