

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Estudio de daño por radiación en
semiconductores y celdas solares III-V (*)

por Lic. Exequiel E. Yaccuzzi

Director

Dr. Juan C. Plá

Co-Director

Dra. Paula Giudici

(*) Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Física*

República Argentina

2019

Resumen

Esta tesis se enmarca dentro de la línea de investigación asociada a daño por radiación que se viene desarrollando desde hace varios años en el Departamento Energía Solar (DES) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), como fruto de los proyectos asociados al diseño, integración, y ensayo de paneles solares para satélites (como ser los proyectos Aquarius/SAC-D, SAOCOM 1A y 1B de la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE), y satélites de la empresa Satellogic).

La motivación de la tesis consiste en mejorar la comprensión de los procesos físicos que ocurren dentro de los semiconductores, particularmente GaAs, InGaP₂ y celdas solares basadas en estos semiconductores, cuando están expuestos a un ambiente con radiación como es el espacio. Dicho ambiente fue generado utilizando dos aceleradores de partículas pertenecientes a la CNEA: el acelerador Tandar, ubicado en el Centro Atómico Constituyentes (CAC) y donde el DES administra una línea para realizar experimentos, y el acelerador tandem del Centro Atómico Bariloche (CAB). La caracterización sobre las muestras irradiadas se realizó con técnicas ópticas, observando una respuesta a la radiación de los parámetros ópticos totalmente novedosa.

Los primeros resultados que se exponen en el capítulo 2, surgen de una limitación técnica de los dos aceleradores utilizados: el acelerador del CAB puede acelerar protones hasta 3,4 MeV, mientras que la energía mínima para protones en el Tandar ronda los 8 MeV. Como este *gap* de energías generaba un faltante

de datos en los experimentos realizados, se implementó un método conocido que permite disminuir la energía de un haz monoenergético. Por otro lado, para medir la energía del haz resultante se desarrolló un método novedoso: utilizando la técnica de espectroscopía Raman se determina el rango de implantación del haz en un blanco cuyo poder de frenado (*stopping power*) es conocido y, por medio de un software de simulación, se determina la energía del haz de partículas incidente. Particularmente, el material del blanco utilizado fue GaAs proveniente de una colaboración del Instituto de Física del Estado Sólido en la Universidad Técnica de Berlín (TU-Berlin).

En las mediciones del capítulo 2 se observaron cambios importantes en los espectros Raman de las muestras de GaAs irradiadas. Dichos cambios resultan contra intuitivos y después de una búsqueda bibliográfica intensa, no se encontraron antecedentes similares. Por este motivo, se realizó un estudio más detallado que se desarrolla en los capítulos 3 y 4. El capítulo 3 involucra ensayos de daño por radiación utilizando únicamente un haz de protones de energía entre 1 y 8 MeV sobre muestras de InGaP₂ y GaAs, mientras que en el capítulo 4 se muestran los resultados de irradiaciones sobre los mismos materiales utilizando haces de He, Li y Be, con energías de 3 MeV, 4,5 MeV y 6 MeV respectivamente. En ambos capítulos las técnicas de caracterización utilizadas fueron espectroscopía Raman y fotoluminiscencia, las cuales se realizaron con la colaboración del Departamento Física de la Materia Condensada del CAC y de la TU-Berlin.

Por último, en el capítulo 5 se detalla a una serie de experimentos de daño por radiación sobre celdas solares, que se realizó en el marco de una colaboración bilateral con el grupo de semiconductores III-V del Instituto de Energía Solar de la Universidad Politécnica de Madrid (IES), España. En dicho capítulo se muestra la caracterización eléctrica de celdas solares al ser irradiadas con protones de 10 MeV. Las celdas fueron fabricadas por el grupo del IES y la irradiación se realizó en el acelerador Tandem del CAC.

Durante el desarrollo de esta tesis colaboré con la división Ingeniería del DES y fruto de esta colaboración interna desarrollé un *software* aplicado al control de calidad en uno de los procesos de ensamblado de celdas solares para uso espacial. Este desarrollo, que escapa al objetivo de la tesis, se detalla en el apéndice A.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Interacción de iones con la materia	2
1.1.1. Definición de dosis, flujo y fluencia	2
1.1.2. Procesos de pérdida de energía	2
1.1.3. Regla de Bragg	5
1.1.4. Dispersión en energía	5
1.1.5. Rango	7
1.1.6. <i>Channeling</i>	8
1.2. SRIM	9
1.3. Celdas solares	11
1.3.1. Características	12
1.3.2. Recombinación	13
1.3.3. Celdas solares III-V	14
2. Protones con energías menores a 8 MeV en la línea EDRA	21
2.1. Introducción	23
2.2. Simulaciones	24
2.2.1. Plano de la lámina	24
2.2.2. Plano de la muestra	27
2.2.3. Rango de protones en GaAs	28
2.3. Experimento	29

2.3.1. Tamaño del haz	32
2.4. Resultados	34
2.5. Conclusiones	36
3. Irradiaciones de muestras de InGaP₂ y GaAs con protones	45
3.1. Introducción	46
3.2. Experimento	47
3.3. Resultados y Discusión	48
3.3.1. Irradiación con protones de 2 MeV de energía	48
3.3.2. Rango de protones en InGaP ₂	54
3.4. Conclusión	58
4. Irradiaciones de muestras de InGaP₂ y GaAs con iones de He, Li y Be	67
4.1. Introducción	68
4.2. Irradiación con iones de He ⁺ de 3 MeV	71
4.3. Irradiación con iones de Li ²⁺ de 4,5 MeV	73
4.4. Irradiación con iones de Be ³⁺ de 6 MeV	75
4.5. Discusión	77
4.6. Conclusiones	82
5. Experimentos de daño por radiación en celdas solares	91
5.1. Introducción	92
5.2. Muestras	93
5.3. Diseño experimental	95
5.4. Caracterización <i>in situ</i> y <i>ex situ</i>	96
5.5. Modelado TCAD	97
5.6. Análisis de daño por radiación	98
5.7. Resultados	98
5.7.1. Daño por radiación en celdas de Ge, GaAs y GaInP	98

5.7.2. Daño por radiación en celdas de triple juntura	103
5.8. Conclusiones	104
6. Conclusiones generales	115
Apéndice	
A. Desarrollos tecnológicos	121
A.1. Software de detección de burbujas en celdas solares	121
A.1.1. Objetivo	121
A.1.2. Set-up para obtener las imágenes	122
A.1.3. Desarrollo del software para analizar las imágenes	122
A.1.4. Validación del software	126
A.1.5. Conclusiones	127

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se hace una breve descripción de algunos conceptos que serán de utilidad para los capítulos siguientes. Primero se detallan las nociones básicas de cómo partículas energéticas interactúan con la materia. Luego se explican brevemente el funcionamiento de un *software* que simula este tipo de interacciones, el cual fue utilizado en esta Tesis. Por último, se comentan las propiedades principales de celdas solares.

1.1. Interacción de iones con la materia

1.1.1. Definición de dosis, flujo y fluencia

Un fotón energético o una partícula viajando a través de un sólido puede perder su energía de varias maneras, por lo cual la cantidad de energía depositada no solo depende de la masa y energía del proyectil sino también del número atómico y la masa del material blanco. La energía depositada por gramo de material es llamada dosis y se expresa en rads o Grays, siendo:

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g} = 6,24 \times 10^{13} \text{ eV/g}$$

$$1 \text{ Gray} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad}$$

Por otro lado, la cantidad de partículas impactando en el material por unidad de área y tiempo se lo llama flujo (en unidades de partículas/cm²s), mientras que al flujo integrado sobre el tiempo total de exposición se lo denomina fluencia, expresado en partículas/cm².

1.1.2. Procesos de pérdida de energía

La tasa de pérdida de energía, dE/dx , de una partícula energética moviéndose a través de un sólido está determinada por interacciones de Coulomb apantallada con los átomos y electrones del material. Estos procesos se pueden separar en dos mecanismos de pérdida de energía: (1) por colisiones nucleares, donde la energía es transmitida como movimiento de traslación a uno o más núcleos de los átomos del blanco; y (2) colisiones electrónicas, en donde la partícula que incide pierde su energía cinética excitando electrones de dichos átomos. Las primeras colisiones se las suele denominar elásticas, mientras que a las segundas se las denomina inelásticas. Si bien esta separación no es estrictamente cierta, es una buena aproximación [1]. De esta manera, la tasa de pérdida de energía, dE/dx , puede expresarse como:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}\Big|_n + \frac{dE}{dx}\Big|_e$$

donde los subíndices n y e denotan las colisiones nucleares y electrónicas, respectivamente.

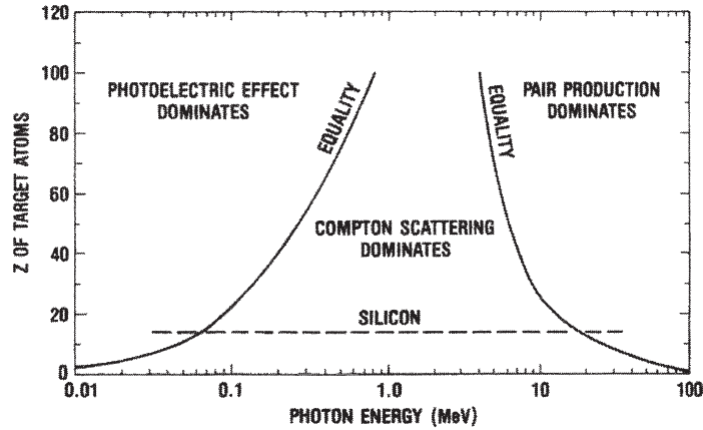


Figura 1.1: Esquema de la importancia de 3 interacciones de fotones en función de su energía y la masa atómica del material blanco. Las líneas sólidas corresponden a secciones eficaces iguales de procesos vecinos. La línea punteada representa la situación para el silicio ($Z=14$).[2]

Si la partícula que incide en el material es un fotón energético (γ y rayos X), ocurrirán diferentes reacciones dependiendo de la energía del fotón como se muestra en la figura 1.1. En principio, fotones de alta energía no pueden generar desplazamientos atómicos, pero sí van a interactuar con los electrones. En rangos de energías bajas (rayos X de algunos keV), la energía del fotón se absorbe completamente arrancando un electrón del material, que es el conocido efecto fotoeléctrico. En el caso de un semiconductor, un electrón en la banda de valencia es emitido hacia la banda de valencia dejando detrás un hueco libre, resultando así en la creación de un par electrón-hueco. Para energías intermedias domina el efecto Compton, donde se produce una absorción parcial de la energía del fotón, emitiéndose un fotón secundario de menor energía. Si la energía de este fotón es suficiente, puede ser absorbido generando un segundo par electrón-hueco. Como resultado, se generarán una cierta cantidad de pares de cargas en el material semi-

conductor que es proporcional a la energía incidente del fotón. Finalmente, para energías altas la producción de pares electrón-positrón se vuelve importante como así también las producción de pares electrón-hueco.

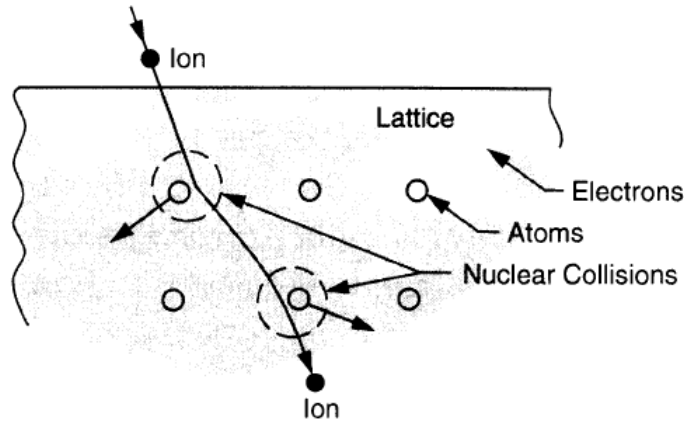


Figura 1.2: Un ion incidente en una red cristalina es deflectado de su trayectoria por colisiones nucleares con los núcleos de la red, y también pierde energía colisionando con los electrones.[1]

En el caso de que la partícula incidente sobre un sólido sea un ion, la probabilidad de desplazamientos atómicos es más alta a medida que las partículas son más energéticas y pesadas. Las colisiones atómicas involucran grandes pérdidas de energía y modifican significativamente la trayectoria del ion, como se esquematiza en la figura 1.2. Si la energía transferida durante una colisión nuclear es suficientemente alta, puede sacar un átomo de su posición en la red cristalina. Esto crea una vacancia y un átomo en una posición intersticial. Este tipo de desorden de un átomo en una red cristalina se denomina defecto puntual. Para muy altas energías, también ocurren colisiones nucleares inelásticas. En esos casos, la partícula incidente es absorbida por un núcleo de la red, que induce la emisión de nucleones energéticos (partículas alfa y fotones) y la asociada reacción o decaimiento nuclear. La energía que se transmite a los núcleos es normalmente llamada *Non Ionising Energy Loss* (NIEL). Por otro lado, las colisiones con los electrones involucran mucha menos pérdida de energía por colisión, una despreciable deflexión en la trayectoria del ion, y no causan desorden en la red cristalina. La importancia relativa de los dos mecanismos de pérdida de energía cambia rápidamente con la

energía de incidencia y el número atómico del proyectil: el frenado nuclear predomina a bajas energías y alto Z , mientras que el frenado electrónico es importante a altas energías y bajo Z . Esta dependencia se muestra en la figura 1.3.

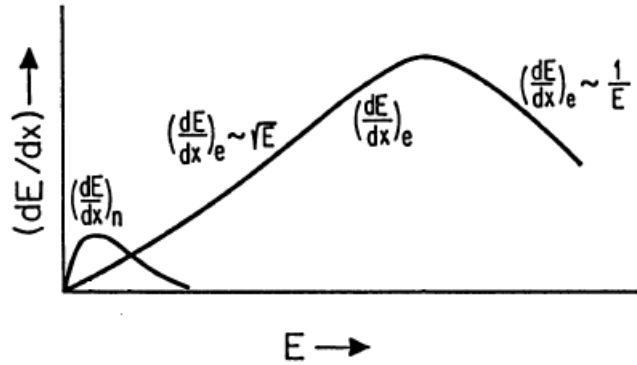


Figura 1.3: Dependencia del poder de frenado electrónico y nuclear en función de la energía del ion incidente.[3]

Usando la mecánica cuántica relativista, Bethe [4] derivó la siguiente ecuación para la tasa de pérdida de energía electrónica de un ion pesado cargado en un medio uniforme:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{Z^2 e^4 n}{4\pi\epsilon_0^2 m c^2 \beta^2} \left[\ln \frac{2mc^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right]$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, Z es el número atómico del ion incidente, e es la carga del electrón, n la densidad de electrones del medio, m la masa del electrón en reposo, c la velocidad de la luz en vacío, β la velocidad del ion relativa a c e I la energía media de excitación del medio. La energía media de excitación es una propiedad intrínseca del medio; una aproximación para calcularla es $I \equiv 10Z$. Para una estimación más precisa, se pueden utilizar las mediciones experimentales que fueron realizadas por Chu y Powers en 1972 [5].

1.1.3. Regla de Bragg

El proceso por el cual la partícula pierde la energía cuando se mueve rápidamente a través de un medio, consiste en una secuencia de colisiones aleatorias e independientes con los electrones y núcleos del blanco. Para un medio que contiene más de un elemento, se considera que cada colisión entre el proyectil y un átomo es independiente del entorno. Por lo tanto, la pérdida de energía en un material compuesto por más de una especie atómica se puede estimar como la suma de las pérdidas de cada elemento constituyente pesado por la abundancia de cada uno. Este principio se lo conoce regla de Bragg y propone que la sección eficaz de frenado de una molécula A_mB_n , $\varepsilon(A_mB_n)$, está dada por [6]:

$$\varepsilon(A_mB_n) = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (1.1)$$

donde ε^A y ε^B son las secciones eficaces de frenado de los constituyentes atómicos A y B, respectivamente, y $\varepsilon = N^{-1} dE/dx$, donde N es la densidad de moléculas.

Esta regla es razonablemente precisa, con una desviación menor al 20 % comparado con mediciones del poder de frenado de iones en compuestos [7]. La precisión de la regla de Bragg es limitada debido a que la pérdida de energía ocasionada por los electrones en cualquier material depende de la estructura orbital y de excitación de la materia, y cualquier diferencia en los enlaces electrónicos entre los materiales elementales y en los compuestos causará una diferencia con la regla de Bragg. Además, los diferentes enlaces pueden alterar el estado de carga del ion, y por lo tanto cambiar la fuerza de interacción con el blanco.

1.1.4. Dispersión en energía

Las colisiones que sufre la partícula incidente están sujetas a fluctuaciones estadísticas. Como resultado de esto, partículas con igual energía inicial (E_0) después de pasar a través de un medio homogéneo de espesor Δx no tendrán la misma energía. La pérdida de energía ΔE está sujeta a fluctuaciones. Este fenómeno, esquematizado en la figura 1.4, se denomina dispersión en energía o *energy straggling*.

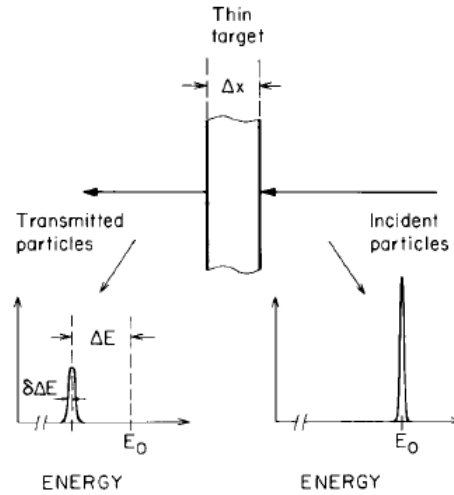


Figura 1.4: Un haz monoenergético con energía E_0 pierde una fracción de energía ΔE al atravesar una lámina delgada de espesor Δx . Al mismo tiempo, la dispersión en energía ensancha el perfil de energía.[8]

Partículas livianas como H o He con energía del orden de los MeV, pierden energía principalmente con los electrones del material que son los que contribuyen mayoritariamente a la dispersión de energía. La primer teoría para el cálculo de la dispersión de energía fue desarrollada por Bohr en el límite no relativista. Bohr asume que las colisiones se dan entre el proyectil completamente ionizado y un electrón libre estacionario. En base a esto dedujo que la varianza de la distribución de energías está dada por [8]:

$$\Omega_B^2 = 4\pi e^4 Z_1^2 N Z_2 \Delta x \quad (1.2)$$

donde $Z_1 e$ es la carga de la partícula incidente y N es el número de átomos por cm^3 del material absorbente con número atómico Z_2 y espesor Δx . La teoría de Bohr predice que la dispersión en energía es independiente de la energía de la partícula incidente. Sin embargo, cuando la pérdida de energía supera el 20%, Tschalär y Maccabee encontraron que los anchos de las distribuciones de energía estimadas por la teoría de Bohr son menores a los medidos [9].

La ecuación 1.2 se puede corregir para tener en cuenta efectos relativistas definiendo $\beta^2 = v^2/c^2$, donde v es la velocidad de la partícula y c la velocidad de la

luz. La ecuación relativista de la dispersión de Bohr queda [10]:

$$\Omega_{BR}^2 = 4\pi e^4 Z_1^2 N Z_2 \Delta x (1 - \beta^2/2)/(1 - \beta^2) \quad (1.3)$$

1.1.5. Rango

La trayectoria que recorre el ion dentro del material no es una línea recta debido a las colisiones que sufre con los átomos del blanco, como se esquematiza en la figura 1.5. La integral de la distancia recorrida por el ion hasta que se frena se denomina rango (R). La penetración total del ion en el material, medida a lo largo del vector de la trayectoria incidente, que en el ejemplo es perpendicular a la superficie, se llama rango proyectado (R_p).

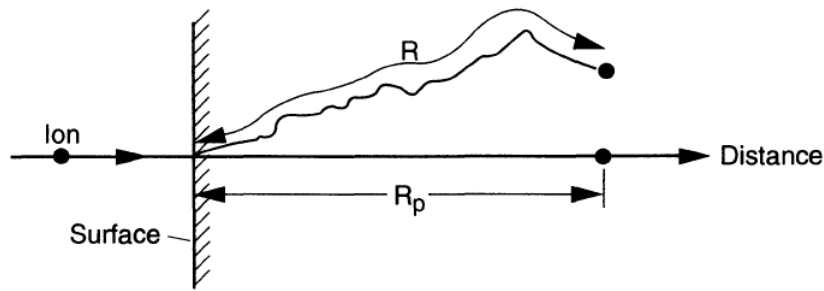


Figura 1.5: Un ion penetra un material recorriendo una trayectoria total R , con una proyección R_p , denominado rango proyectado, en la dirección paralela al del ion incidente.[1]

Dada la naturaleza estocástica de las colisiones, la distancia total recorrida por los iones varía aleatoriamente. Como resultado, iones con la misma energía incidiendo con el mismo ángulo sobre la superficie de la muestra, no necesariamente se frenarán en el mismo lugar. Por lo tanto, todos los iones de un mismo tipo y misma energía incidente no tendrán necesariamente el mismo rango. Si uno analiza los rangos de varios iones, se observará una distribución ensanchada similar a la de la figura 1.6. La distribución de los rangos proyectados se la suele llamar distribución de rangos.

A fluencias bajas y en ausencia de efectos de orientación cristalina, la distri-

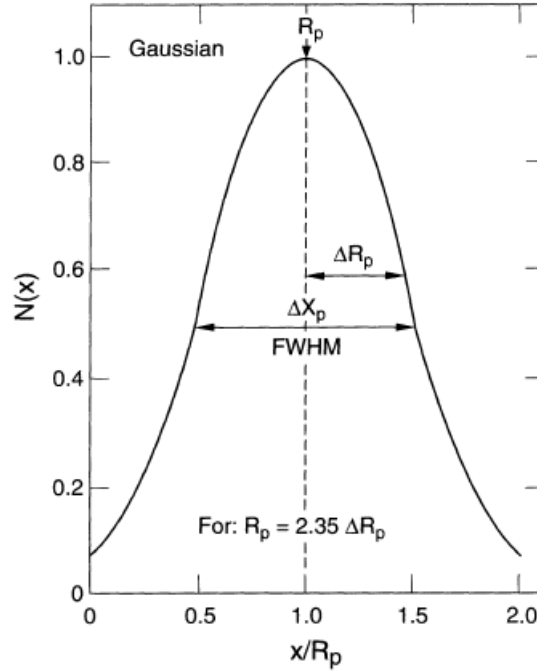


Figura 1.6: Distribución de rangos Gaussiana para iones implantados con $R_p=2,35\Delta R_p$, y ancho a mitad de altura (FWHM) de ΔX_p . [1]

bución de rangos es aproximadamente Gaussiana. En ese caso, la distribución en profundidad de los iones implantados ($N(x)$) normalizada por la fluencia (ϕ), está dada por la siguiente expresión [1]:

$$N(x) = \frac{\phi}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (1.4)$$

que es la distribución normal con valor medio R_p y con desvío estándar o dispersión de energía ΔR_p .

1.1.6. Channeling

Hasta ahora se consideró que el medio donde penetra el ion está desordenado. En la práctica, las muestras pueden ser policristalinas o cristalinas. Los principales parámetros en la determinación del rango de un ion son su energía y su número

atómico, como también el número atómico del blanco. En el caso de los cristales, la orientación del sustrato y la temperatura de la red atómica también son parámetros importantes.

Por ejemplo, en sustratos cristalinos de Si o GaAs, la orientación del haz de iones respecto a los ejes cristalinos del sustrato puede generar un efecto pronunciado en la distribución de rangos. En la figura 1.7 se muestra la distribución de rangos de un haz de As de 100 keV en Si con la dirección del haz paralela a la orientación $\langle 100 \rangle$ del cristal (línea continua) y orientado lejos de cualquier plano o dirección cristalina (línea punteada). Como se puede observar, la implantación a lo largo de una dirección cristalina puede generar que una fracción de los iones penetren distancias varias veces el R_p .

La influencia de la orientación cristalina en la penetración del ion se denomina *channeling*. Cuando la trayectoria del ion está alineada a lo largo de red cristalina, los potenciales atómicos dirigen al ion cargado positivamente entre los canales de los átomos. Estos iones no sufren colisiones cercanas con los átomos de la red, por lo tanto tienen menos tasa de pérdida de energía, dE/dx , y alcanzan rangos mayores que los que no realizan *channeling*. La distribución en profundidad de los iones que hacen *channeling* es difícil de caracterizar. Esta distribución depende de la preparación de la superficie, la temperatura del sustrato, la alineación del haz y el desorden introducido durante el proceso de implantación en sí mismo. En general, la distribución de los iones de *channeling* suele caer exponencialmente con la distancia como $\exp(-x/\lambda_c)$, con $\lambda_c \gg R_p$ [1].

El efecto de *channeling* requiere que los iones incidentes estén alineados con un ángulo menor a un cierto valor crítico, ψ_c , respecto de los planos u orientaciones cristalinas. El ángulo crítico depende de la energía del ion, la especie y el sustrato, pero típicamente es menor a 5° . Sin embargo, algunos iones originalmente con ángulos mayores al ángulo crítico pueden dispersarse a direcciones de *channeling*.

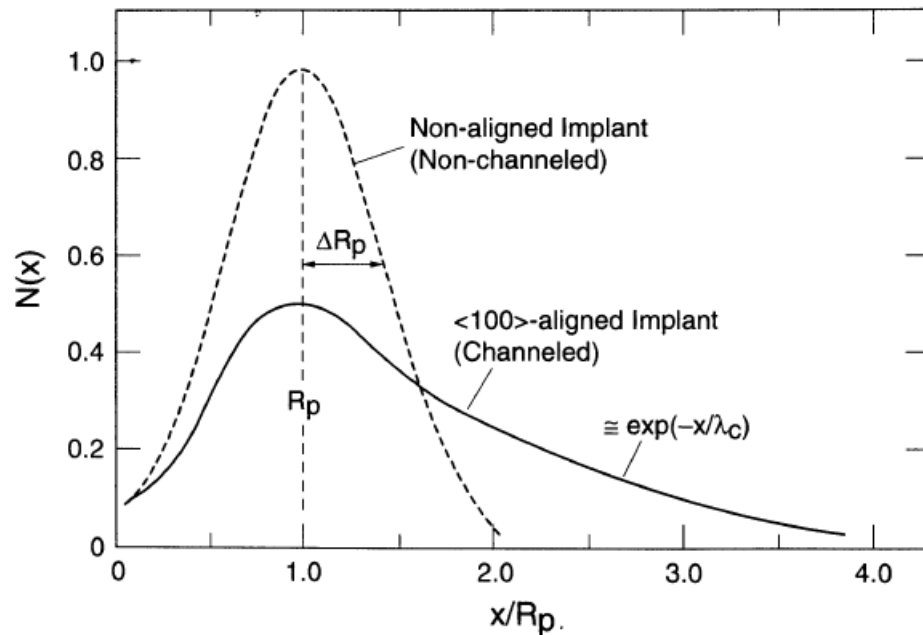


Figura 1.7: Distribución de rangos para iones que realizan *channeling* a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ en Si. La curva punteada corresponde a una distribución Gaussiana para iones incidentes lejos de cualquier dirección de *channeling*. [1]

1.2. SRIM

El programa SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) fue desarrollado en 1985 por J.F. Ziegler y J.P. Biersack, y fue el primer programa de simulación basado en Monte Carlo para el cálculo de transporte y colisiones de iones en materiales. Este programa permite, entre otras cosas, calcular los poderes de frenado (electrónico y nuclear) de materiales y compuestos, analizar la trayectoria de los iones al incidir sobre un material, y estimar su rango. Para el caso en que el blanco sea un compuesto, hace uso de la regla de Bragg.

Para los cálculos, este programa utiliza la aproximación de colisión binaria y un parámetro de impacto aleatorio. Esto es, asume que cada colisión individual puede ser tratada como un problema de dos cuerpos, ignorando los efectos de átomos vecinos. La justificación para esta asunción es que el parámetro de impacto es pequeño comparado con la distancia entre átomos del blanco. El blanco es

considerado amorfo, con átomos en posiciones aleatorias, por lo que las propiedades direccionales de las redes cristalinas son ignoradas. En cada colisión se asume que el proyectil pierde energía, cambiando su dirección y moviéndose en línea recta entre colisiones. Las pérdidas de energía nuclear y electrónica se asumen independientes. Es decir, el proyectil pierde energía de manera discreta en colisiones nucleares y de manera continua debido a interacciones con los electrones del blanco. Este programa es aplicable en rangos de energías que van desde 0,1 keV/nucleón a varios MeV/nucleón. El límite inferior se debe a la hipótesis de colisiones binarias, y el superior a que desprecian reacciones nucleares y efectos relativistas.

El programa hace uso de varias aproximaciones para obtener una eficiencia computacional alta, pero sin perder precisión. Las dos mayores aproximaciones son: (a) usa una ecuación analítica para determinar las colisiones entre el proyectil y los átomos del blanco (llamada “fórmula mágica”) y (b) usa el concepto de “recorrido libre”, donde sólo se evalúan colisiones significativas. La “fórmula mágica” permite obtener una solución rápida al ángulo de dispersión entre el proyectil y el átomo con una alta precisión. Este ángulo de dispersión es utilizado para determinar la cantidad de energía que es transferida al átomo del blanco. Si esta energía es mayor que la energía de unión, el átomo del blanco deja su posición (generando una vacancia) y comienza a moverse. Tanto el proyectil como el átomo desplazado se mueven hasta que la siguiente colisión ocurre. Este proceso continúa hasta que la energía de las partículas cae por debajo de cierto umbral predefinido, donde se considera que se frenan. El concepto de “recorrido libre” consiste en omitir el cálculo de colisiones cuya transferencia de energía es “despreciable” y que por lo tanto causan una “despreciable” deflexión en el ángulo de la trayectoria del ion. En caso que el ion se saltee varias monocapas, la pérdida de energía electrónica es igualmente calculada debido a que requiere poco cálculo numérico.[10]

1.3. Celdas solares

La generación de energía fotovoltaica es la conversión directa de energía electromagnética en energía eléctrica. Para que esto suceda, son necesarios 4 pasos: 1) la absorción de la luz, que causa una transición en los electrones del semiconductor

desde el estado de equilibrio a uno excitado; 2) la conversión del estado excitado en un par de cargas (positiva y negativa) libres; 3) un mecanismo de transporte que conduce las cargas negativas en un sentido y las positivas en el sentido opuesto; 4) las cargas negativas se extraen del semiconductor y se hacen pasar por un circuito externo, perdiendo energía y volviendo al material a su estado de equilibrio. Los dispositivos fotovoltaicos que realizan estos pasos de forma eficiente para la luz solar, se denominan celdas solares [11].

1.3.1. Características

Para caracterizar eléctricamente a las celdas solares, se realizan mediciones de curvas de corriente vs. tensión, denominadas curvas I-V. Estas curvas pueden ser medidas tanto en oscuridad como bajo iluminación y la forma típica de las mismas se muestran en la figura 1.8. Existen normas internacionales, como la ASTM E948-16 y la ASTM E2236-10, que especifican las condiciones bajo las cuales se miden estas curvas características, las cuales permiten hacer comparables las mediciones en diferentes laboratorios. Las curvas I-V bajo iluminación se caracterizan por una corriente de cortocircuito (I_{sc}), que es la corriente generada por la celda con tensión nula; la tensión a circuito abierto (V_{oc}), que es la tensión cuando la celda no entrega corriente; el punto de máxima potencia, caracterizado por la tensión de máxima potencia (V_{mp}) y la corriente de máxima potencia (I_{mp}), y el factor de forma (FF), que se calcula como la potencia máxima dividido por el producto entre la I_{sc} y la V_{oc} . La eficiencia de conversión de una celda se define como la potencia máxima que puede generar dividido la potencia de iluminación [12]. Por otro lado, la curva I-V en oscuridad puede ser representada como un modelo de componentes concentrados que incluye 2 diodos, el cual se detalla en la referencia [12].

Otra forma de caracterizar una celda solar es midiendo su respuesta espectral (SR), que indica la contribución a la corriente de cortocircuito generada por fotones de diferentes energías. Esta magnitud se define como la densidad de corriente de cortocircuito generada por una luz monocromática por unidad de potencia incidente [13]:

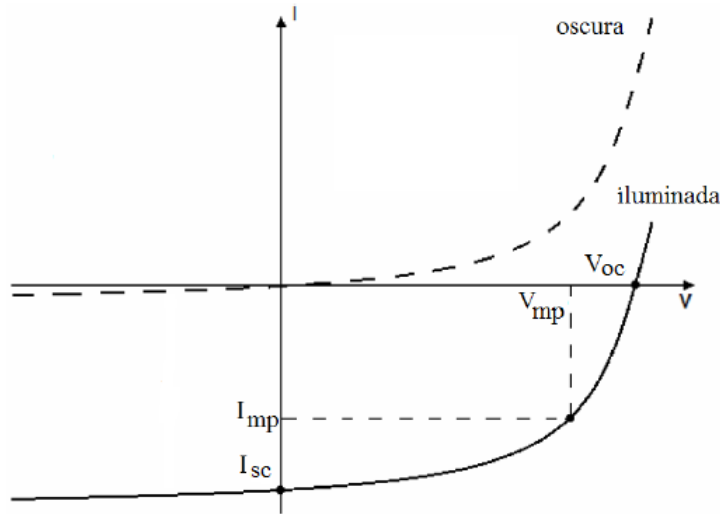


Figura 1.8: Curva característica I-V de una celda solar, en oscuridad (línea punteada) e iluminada (línea llena).

$$SR(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{A E(\lambda)} \quad (1.5)$$

donde A es el área de la celda y $E(\lambda)$ la irradiancia con que se ilumina para una longitud de onda λ . A partir de esta cantidad puede calcularse la denominada eficiencia cuántica externa (EQE), que es la tasa de portadores colectados por la celda solar con respecto a la cantidad de fotones que inciden y se calcula como:

$$EQE(\lambda) = \frac{SR(\lambda)}{\lambda} \frac{h c}{q} \quad (1.6)$$

donde h , q y c son la constante de Planck, la carga del electrón y la velocidad de la luz, respectivamente. La EQE de una celda brinda información de suma importancia, ya que a través de ella se evalúa la eficiencia de conversión fotón/portador, íntimamente relacionada con los procesos de generación, recombinación y difusión de portadores de carga en los dispositivos fotovoltaicos. Además, la eficiencia cuántica pone de manifiesto las longitudes de onda a partir de las cuales la energía del fotón no alcanza a generar pares electrón-hueco, coincidiendo esta energía con la del *bandgap* del semiconductor. En el caso opuesto, las longitudes de onda

donde la penetración en el material es tan baja que la generación de portadores ocurre en las vecindades de la superficie del semiconductor, recombinándose antes de alcanzar la zona de carga espacial (en los casos en que dicha superficie no esté suficientemente pasivada y/o el emisor contenga muchos defectos) [13].

1.3.2. Recombinación

Cuando un semiconductor es perturbado, ya sea iluminándolo o inyectándole corriente, las concentraciones de electrones y huecos tienden a relajarse para volver a su valor de equilibrio mediante procesos denominados de recombinación. Hay varias maneras de clasificar dichos procesos; algunos textos distinguen entre recombinación en el volumen y superficial, y entre recombinación banda a banda y las transiciones con participación de niveles de defectos (también denominados trampas) en el *bandgap*. Asimismo, los procesos de recombinación pueden ser clasificados entre procesos de recombinación radiativa (asociados a la emisión de fotones) y no radiativa. En estos últimos, los mecanismos principales son la recombinación Auger y transiciones de fonones, donde la energía de recombinación es absorbida por una carga libre o portador, o por vibraciones de la red en transiciones mediadas por trampas, respectivamente. Estos diferentes tipos de recombinación son esquematizados en la figura 1.9.

1.3.3. Celdas solares III-V

Los semiconductores III-V son los materiales creados a partir de los elementos de la tabla periódica de las columnas III y V, como por ejemplo: BN, BP, BAs, AlK, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, ZnN, InP, InAs y InSb. Estos semiconductores tienen varias características que los hacen especialmente adecuados para las celdas solares. Varios de ellos disponen de un *bandgap* directo, y por lo tanto altos coeficientes de absorción, con energías entre 1 y 2 eV que son las de mayor interés para aplicaciones fotovoltaicas porque aprovechan mejor el espectro solar; el GaAs con un *bandgap* de 1,42 eV, y el ternario InGaP₂ con un *bandgap* de 1,85 eV, son los más importantes en el estado actual de las celdas comerciales.

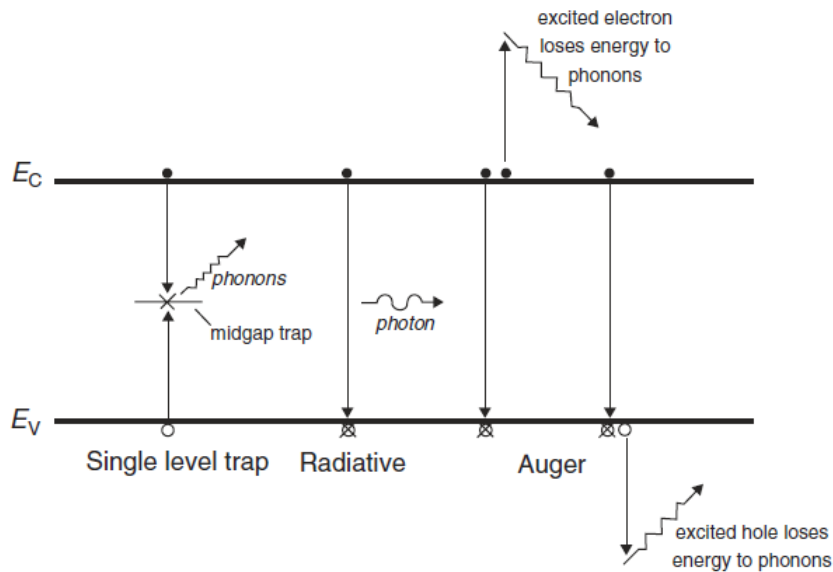


Figura 1.9: Principales procesos de recombinación en semiconductores.[14]

Dopar tipo n y tipo p estos materiales es relativamente sencillo, y pueden realizarse estructuras complejas con buenas cualidades cristalinas y optoelectrónicas por técnicas de crecimiento que permiten grandes volúmenes de producción, como MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Como resultado, las celdas III-V han alcanzado las eficiencias más altas en junturas simples, particularmente las celdas basadas en GaAs alcanzaron un récord de 28,9% de eficiencia mientras que el récord en silicio cristalino se encuentra en 26,1% [15]. Aunque la eficiencia de conversión de las junturas simples es sólo ligeramente superior a la alcanzada por las mejores celdas de silicio, la facilidad de crear estructuras complejas basadas en semiconductores III-V hace posible la fabricación de celdas multijuntura con eficiencias que exceden el 30%, superando a cualquier dispositivo de juntura simple [15].

Como estas celdas poseen una alta resistencia al daño por radiación, son particularmente aptas para aplicaciones espaciales. Como desventaja, tienen un alto costo de fabricación. En el marco de una misión satelital este costo se justifica, pero en aplicaciones terrestres no es viable a menos que se utilice con concentración de la radiación solar mayor a 400 soles. De hecho, es una de las tecnologías emergentes

que muy probablemente tendrá una inserción significativa en el mercado mundial dado que posee el récord de eficiencia de conversión (con concentración) del 46 % [15].

El concepto de una celda multijuntura consiste en que los fotones incidentes sean absorbidos por una subcelda con un *bandgap* cercano a la energía del fotón. La configuración más común es organizar las subceldas (homojunturas) en forma apilada fabricándolas monolíticamente sobre un mismo sustrato, por ejemplo Ge. En este arreglo, la luz solar primero es absorbida por la subcelda de mayor *bandgap* y luego, progresivamente, por las subceldas con menor *bandgap*. Cada juntura actúa como un filtro pasa bajos de energía para los fotones, transmitiendo sólo la luz sub-*bandgap*.

Una celda multijuntura típica que se encuentra comercialmente para uso espacial es una celda triple juntura basada en InGaP/GaAs/Ge, con eficiencias mayores al 27,5 % y con los siguientes parámetros eléctricos típicos: $V_{oc}=2,6V$, $I_{sc}=454\text{ mA}$, $FF=84\%$ y una degradación de la potencia máxima de 11 % luego de ser irradiada con electrones de 1 MeV a una fluencia de $5\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ [16]. Esta celda solar posee tres junturas principales: InGaP₂, GaAs y Ge, conectadas en serie mediante junturas túnel. Un corte transversal de esta celda se muestra en la figura 1.10.

Las subceldas InGaP₂ y GaAs poseen en su estructura una capa superior llamada ventana y una inferior denominada BSF (*Back Surface Field*). La función de la ventana es pasivar los estados superficiales asociados a la superficie del emisor, los cuales constituyen trampas para los portadores minoritarios. A su vez, la capa BSF sirve para pasivar la interfaz entre la subcelda y la juntura túnel, reduciendo a su vez la difusión de dopantes desde la juntura túnel [17].

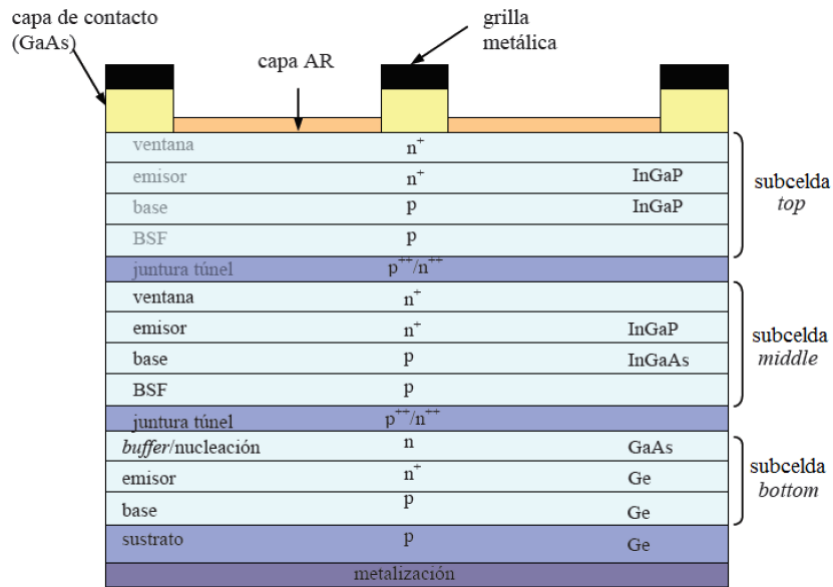


Figura 1.10: Esquema simplificado de una celda triple juntura InGaP₂/GaAs/Ge. [17]

Referencias

- [1] M. Nastasi, J.W. Mayer, and J.K. Hirvonen. *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 1996.
- [2] C. Claeys and S. Eddy. *Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices*. Springer, 2002.
- [3] M.S. Dresselhaus and R. Kalish. *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials*. Springer-Verlag, 1992.
- [4] H. Bethe and J. Ashkin. *Experimental Nuclear Physics*. ed. E. Segré, J. Wiley, New York, 1953.
- [5] W.K. Chu and D. Powerd. Calculation of mean excitation energy for all elements. *Physics Letters A*, 40(1):23 – 24, 1972.
- [6] M. Nastasi, J.W. Mayer, and Y. Wang. *Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications*. CRC Press, 2014.

-
- [7] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. SRIM – the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11):1818 – 1823, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis.
- [8] W.K. Chu, J.W. Mayer, and M. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, 1978.
- [9] C. Tschalär and H.D. Maccabee. Energy-straggling measurements of heavy charged particles in thick absorbers. *Physical Review B*, 1(7):2863–2869, 1970.
- [10] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and M.D. Ziegler. *SRIM, The Stopping and Range of Ions in Matter*. SRIM Co., 2008.
- [11] S.J. Fonash. *Solar cell device physics*. Academic Press, 2010.
- [12] M.A. Green. *Solar cells: Operating principles, technology, and system applications*. Prentice-Hall, Inc., 1982.
- [13] H.P. Socolovsky. *Caracterización y elaboración de dispositivos fotovoltaicos para uso espacial*. PhD thesis, UNSAM, 2015.
- [14] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2003.
- [15] National Renewable Energy Laboratory. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencias-07-17-2018.pdf>.
- [16] SolAero Technologies. <https://solaerotech.com/wp-content/uploads/2018/03/ATJ-Datasheet.pdf>.
- [17] M.P. Barrera. *Simulación y caracterización de celdas solares multijunturas y de silicio cristalino para aplicaciones espaciales*. PhD thesis, UNSAM, 2009.

Capítulo 2

Protones con energías menores a 8 MeV en la línea EDRA

En el acelerador Tandem del CAB se pueden acelerar protones hasta 3,4 MeV, mientras que en el acelerador Tandem las energías accesibles varían entre 8 y 20 MeV. Trabajar con un haz de protones con energía menor a 8 MeV en el Tandem es complicado debido a que el haz se vuelve inestable y difícil de controlar. Por lo tanto, hay un rango de energías de protones entre 3,4 y 8 MeV que no puede alcanzarse directamente con las facilidades disponibles en la CNEA. En este capítulo se muestra la implementación de un método conocido para disminuir la energía de un haz de iones, que consiste en hacerlo pasar a través de un material en forma de lámina. Para medir la energía final de las partículas se utilizó un método novedoso. Este método consiste en irradiar una muestra de GaAs desde la sección transversal y en forma perpendicular a la superficie, y luego determinar el rango de las partículas incidentes mediante mediciones de espectroscopía Raman haciendo un barrido sobre su superficie y en la dirección del haz. Al irradiar de esta manera la muestra, es posible analizar la interacción de los iones con el material del blanco a lo largo de toda su trayectoria hasta que se implantan. En este capítulo se muestran los cambios en los espectros Raman en la muestra de GaAs producidos por la radiación, que van a permitir determinar el rango de los iones incidentes con resolución micrométrica. Comparando este rango con simulaciones, se pudo determinar la energía del haz incidente.

Las irradiaciones con el acelerador Tandem fueron realizadas en colaboración con Martín Alurralde del DES. Las mediciones fueron realizadas utilizando el equipamiento del Departamento Física Experimental del CAC y con la colaboración de la Dra. Mariel Reinoso y el Lic. Emiliano Di Liscia. Las muestras de GaAs fueron crecidas en el Instituto de Física del Estado Sólido en la Universidad Técnica de Berlín (TU-Berlin).

2.1. Introducción

El estudio de la interacción de partículas con un medio material comenzó a principios del siglo XX, con el desarrollo de la teoría de Bohr en 1915 para la dispersión de energía [1], que luego fue mejorada incluyendo efectos de mecánica cuántica por Bethe [2]. Con la llegada de los aceleradores de iones pesados en los 50's, se empezaron a hacer estudios con energías más altas y mayor precisión [3, 4], mientras que experimentos de irradiación con protones ya se estaban realizando con anterioridad [5]. Los experimentos consistían en medir la energía perdida al atravesar un material absorbente, la dispersión en energía generada y los rangos de diferentes iones en varios materiales. Una forma de medir el rango era variar gradualmente el espesor del material absorbente hasta que el haz dejaba de atravesarlo [6]. Es interesante notar que el material absorbente utilizado en la mayoría de los trabajos era aluminio. Con respecto a la medición de la variación de energía de los iones, lo que se hacía era aplicar un campo magnético y midiendo la deflexión del haz se determinaba su energía. Un trabajo muy completo se encuentra en la referencia [7], donde realizan una serie de experimentos con iones de He^4 , B^{10} , B^{11} , C^{12} , N^{14} , O^{16} , F^{19} y Ne^{20} con energía inicial de 10 MeV/amu. Estos iones fueron hechos pasar a través de láminas de aluminio de diferentes espesores, midiéndose la energía media de los iones salientes en el rango de 1 a 10 MeV/amu.

Actualmente la energía de los iones se mide con detectores de estado sólido. Por ejemplo, en la referencia [8] analizan la dispersión en energía que sufren protones de 16,9 MeV al atravesar láminas de aluminio con espesores entre 40 y 120 μm y la comparan con la predicha a partir de la teoría de Bohr, obteniendo una buena correlación en todos los casos. Un trabajo más reciente [9] compara mediciones con simulaciones de varios programas, incluido el SRIM, para protones de 49,1 MeV que atraviesan láminas de aluminio gruesas (del orden de 1 cm). Logran disminuir la energía del haz hasta un 8% de la inicial y muestran que las simulaciones que mejor se ajustan a los experimentos son las de SRIM.

Por otro lado, en las referencias [10] y [11] utilizan mediciones de espectroscopía micro-Raman para analizar los efectos de la radiación y determinar el rango de penetración de iones. En el trabajo de Kim *et al.* [10] irradian con protones una

muestra de GaN posicionada de canto y midiendo sobre su superficie analizan el daño a lo largo de todo el trayecto de los iones. En la posición de implantación de los protones observan un cambio abrupto en las mediciones, pudiendo inferir de esta manera el rango. Por otro lado, en el trabajo Huang *et al.* [11] irradian la muestra de forma perpendicular a la superficie y determinan el rango de los iones realizando mediciones variando la profundidad de penetración del láser y midiendo sobre el canto de la muestra.

En este capítulo se plantea utilizar protones de 8 MeV y hacerlos pasar a través de láminas de aluminio de entre 100 y 300 μm de espesor. Para determinar la energía media y la dispersión del haz luego de atravesar las láminas, se realizarán simulaciones usando el programa SRIM. Luego se verificarán esos valores haciendo irradiaciones sobre muestras de GaAs de canto. Se eligió ese material porque se conoce que el rango de protones es bien simulado por SRIM [12]. La determinación de dicho rango se realiza con mediciones de espectroscopía Raman sobre la superficie de la muestra, de forma análoga al trabajo de Kim *et al.*. Finalmente se comparan las mediciones con las simulaciones para verificar la energía media de los protones después de atravesar cada lámina.

2.2. Simulaciones

2.2.1. Plano de la lámina

Utilizando el código SRIM se simuló un haz de protones con 8 MeV de energía incidiendo sobre una lámina de aluminio de espesor e , el cual se fue variando. El SRIM asume un haz incidente puntual, es decir, todos los iones inciden sobre el mismo punto de la lámina, como se muestra en la figura 2.1.

Al realizar la simulación, el SRIM indica por cada ion incidente si atravesó o no la lámina, su energía al salir de la misma, sus coordenadas espaciales y la dirección de su movimiento. Analizando las posiciones espaciales de los iones a la salida de la lámina, podemos obtener información acerca de la dispersión espacial que sufrieron los iones. En la figura 2.2 se muestra un histograma en 3

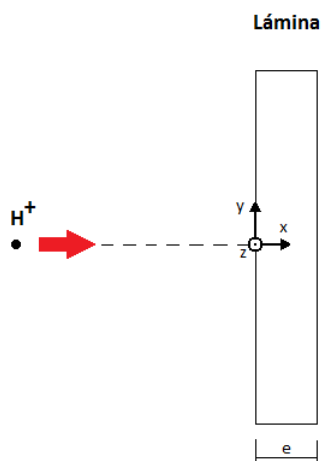


Figura 2.1: Esquema del sistema de coordenadas utilizado para las simulaciones de protones (H^+) incidiendo sobre una lámina de espesor e .

dimensiones de las posiciones de los iones en la cara posterior de una lámina de $e=200\ \mu\text{m}$. En la simulación se hicieron incidir 100.000 protones, de los cuales 99.986 atravesaron la lámina. Esto se debe a que el rango de protones de 8 MeV en aluminio es de $425\ \mu\text{m}$ [13], por lo que para láminas de espesores menores a ese valor es esperable que la mayoría de los iones la atraviesen. Se puede observar que la distribución es simétrica alrededor del eje X, con un desvío estándar de $\sigma_Y=4,57\ \mu\text{m}$ y $\sigma_Z=4,47\ \mu\text{m}$. La pequeña diferencia entre ambos puede deberse a fluctuaciones estadísticas, pero no es esperable que haya una dirección preferencial sobre el plano de la lámina. El área graficada corresponde a 2σ en cada dirección, por lo que incluye al 95 % de las partículas que atraviesan la lámina.

Para analizar la dispersión en energía de los protones a la salida de la lámina de aluminio, se realizó el gráfico de la figura 2.3(a) donde se muestra en colores la distribución en energías de los protones sobre la cara posterior de la lámina. Se puede observar que la distribución espacial de energías es bastante uniforme sobre un área de aproximadamente $19\times 19\ \mu\text{m}^2$. Haciendo un histograma de la energía de los iones obtenemos la figura 2.3(b). El valor medio de la energía de los protones de 8 MeV al atravesar una lámina de aluminio de $200\ \mu\text{m}$ que se obtuvo fue de 5,53 MeV con un desvío estándar de $\sigma=75\ \text{keV}$, equivalente a una dispersión del

2. Protones con energías menores a 8 MeV en la línea EDRA

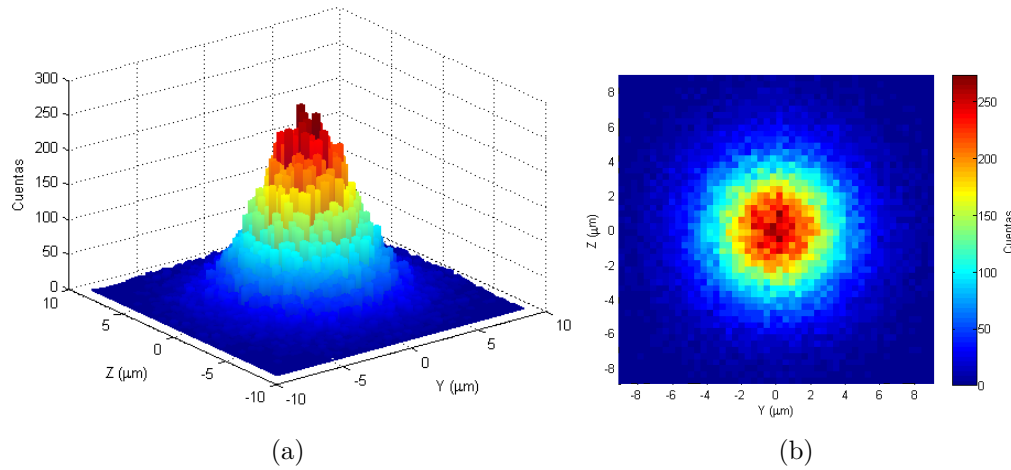


Figura 2.2: Histograma en 3D de las posiciones de los protones a la salida de la lámina de 200 μm (a) en perspectiva y en (b) vista superior. En colores se indica la cantidad de cuentas.

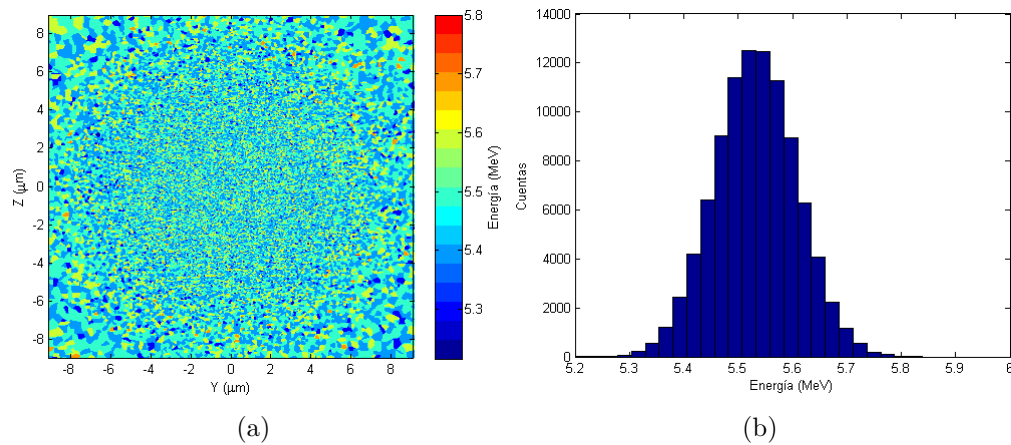


Figura 2.3: (a) Distribución espacial de la energía de protones de 8 MeV saliendo de una lámina de Al de 200 μm. (b) Histograma de las energías del 95 % de las partículas, con valor medio de 5,53 MeV y un desvío estándar de $\sigma=75$ keV.

1,4 %.

Variando el espesor de la lámina de aluminio, se pueden obtener iones con diferentes energías. En la figura 2.4 se muestran las simulaciones del valor medio de energía de un haz de protones de 8 MeV incidiendo en láminas de aluminio de espesores de hasta 400 μm. Se puede observar que a medida que el espesor aumen-

ta, la energía de los protones salientes disminuye y al mismo tiempo aumenta su dispersión. En particular, para las láminas de 100 y 300 μm la energía media obtenida fue de 6,85 y 3,92 MeV con dispersiones del 0,7 % y 2,8 %, respectivamente. En el caso de la lámina de 400 μm , la atenuación en energía de los protones es del 81,5 % de la energía incidente, alcanzando una dispersión del 15,6 %.

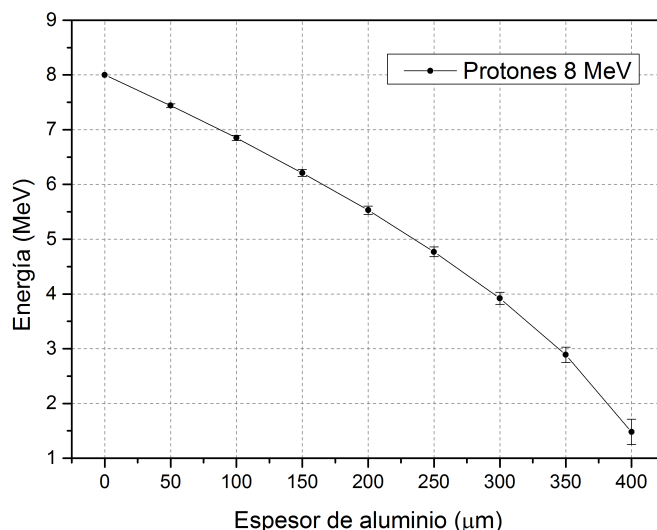


Figura 2.4: Valor medio de energía de protones de 8 MeV atravesando láminas de Al de diferentes espesores. Los errores corresponden a la desviación estándar en cada caso.

A modo de comparación, un haz de protones de 10 MeV atravesando una lámina de Al de 400 μm tiene a la salida una energía media de 5,54 MeV, que es equivalente a un haz de protones de 8 MeV pasando por una lámina de 200 μm . Sin embargo, si miramos la dispersión en energías (figura 2.5), en el primer caso es un 60 % mayor al segundo (120 keV contra 75 keV). Esto indica que para obtener un haz con la menor dispersión en energía, es conveniente utilizar el menor espesor de lámina.

2.2.2. Plano de la muestra

Como la salida de la simulación entrega la dirección de movimiento de los iones, es posible estimar su distribución a una distancia dada de la lámina. Siguiendo con el ejemplo de protones de 8 MeV atravesando la lámina de Al de 200 μm , si

2. Protones con energías menores a 8 MeV en la línea EDRA

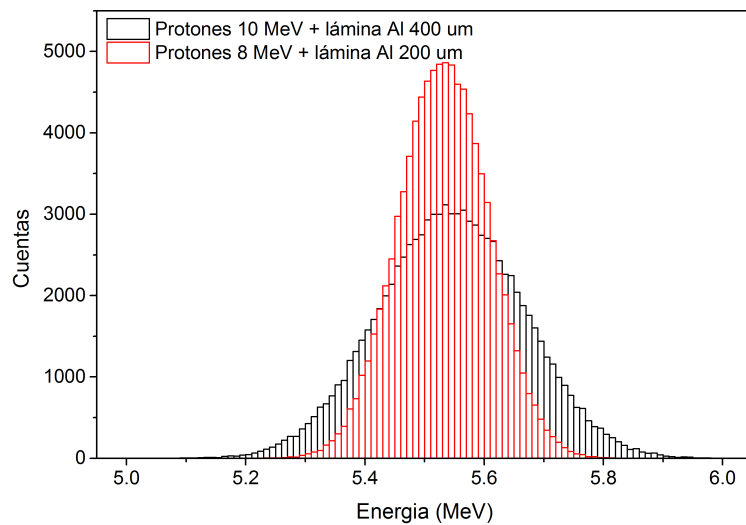


Figura 2.5: Histogramas de energías para protones de 10 MeV atravesando una lámina de Al de 400 μm y protones de 8 MeV atravesando una lámina de Al de 200 μm .

se extrapola la posición de los iones en la dirección de su movimiento hasta una distancia de 32 cm¹, se obtiene la distribución de la figura 2.6 con un $\sigma_Y=1,49$ cm y $\sigma_Z=1,51$ cm.

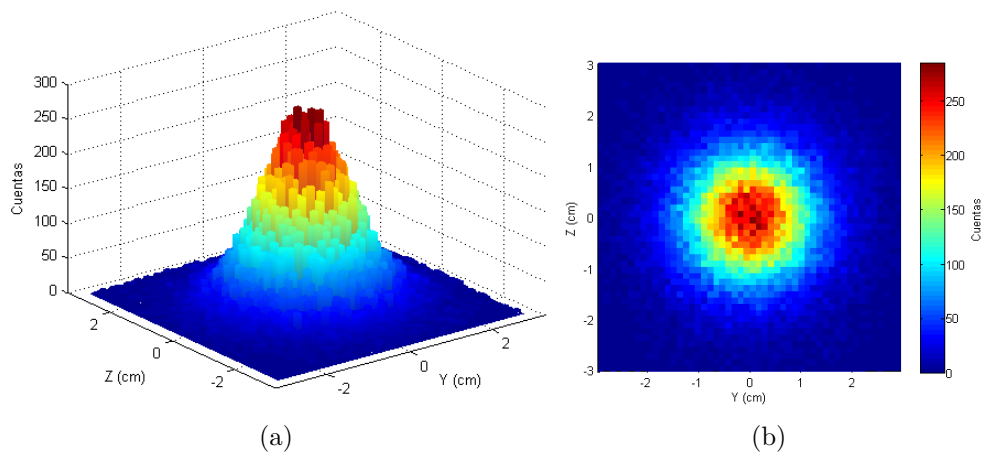


Figura 2.6: Histograma en 3D de las posiciones de los protones a la salida de la lámina de 200 μm a una distancia de 32 cm (a) en perspectiva y en (b) vista superior.

¹Se eligió como distancia 32 cm porque es la que se utilizó en el experimento, dado el tamaño y geometría de la cámara de irradiación.

En la figura 2.7(a) se muestra la distribución espacial de energías de los protones a 32 cm de la lámina, en un área de $6,0 \times 6,0 \text{ cm}^2$ que incluye el 95 % de las partículas. En la figura 2.7(b) se grafica el correspondiente histograma de energías. Los resultados son muy similares a los de la figura 2.3 con un valor medio de energía de 5,53 MeV y un desvío estándar de $\sigma=75 \text{ keV}$, lo cual es esperable porque no se consideró la presencia de un medio dispersivo entre el plano de la lámina y el de la muestra.

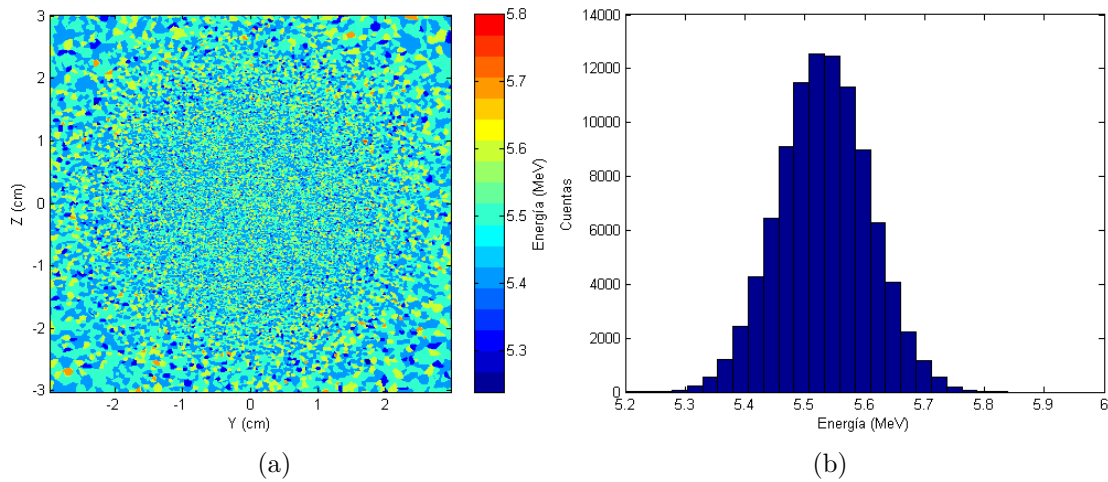


Figura 2.7: (a) Distribución espacial de la energía de protones de 8 MeV después de atravesar una lámina de Al de $200 \mu\text{m}$ a 32 cm de distancia. (b) Histograma de las energías del 95 % de las partículas, con valor medio de 5,53 MeV y un desvío estándar de $\sigma=75 \text{ keV}$.

Todo esto indica que un haz puntual de protones de 8 MeV atravesando una lámina de aluminio de $200 \mu\text{m}$ de espesor, generaría un haz de 3 cm de diámetro a una distancia de 32 cm con una energía media de 5,53 MeV y una dispersión en energía de 1,4 %. Se realizaron las mismas simulaciones para el resto de las láminas. Se consideraron los espesores de las láminas que se utilizaron en el experimento, los cuales fueron medidos con un comparador con precisión de $1 \mu\text{m}$ obteniendo los siguientes valores: $112 \mu\text{m}$, $205 \mu\text{m}$ y $303 \mu\text{m}$. Los resultados de estas simulaciones se muestran en la tabla 2.1. Cabe aclarar que, en la práctica, el haz incidente sobre la lámina no es puntual y puede tener algunos milímetros de tamaño, lo que generaría un tamaño de haz mayor al simulado. Como en el experimento no es posible determinar el tamaño del haz sobre la lámina y además es fuertemente

dependiente del transporte del mismo a lo largo del acelerador, no se realizaron ulteriores consideraciones.

Tabla 2.1: Valores de energía media, dispersión en energía y el tamaño del haz estimado a 32 cm de distancia de una lámina de aluminio de espesor variable, cuando inciden sobre ella protones de 8 MeV.

Espesor de lámina (μm)	Energía media (MeV)	Dispersión (keV)	Tamaño del haz (cm)
112	6,70	56	2,3
205	5,45	85	3,2
303	3,85	124	4,2

2.2.3. Rango de protones en GaAs

Una vez que los protones hayan disminuido su energía en su paso a través de la lámina de aluminio, interactuarán con la muestra; que en este caso será de GaAs. Si el espesor de la muestra es suficiente, los protones se frenarán completamente dentro del material. Este rango se puede simular con SRIM, pero para que sea una buena estimación es necesario conocer con cierta precisión la densidad del material en cuestión. En el caso de GaAs cristalino, la densidad es de $5,32 \text{ g/cm}^3$ [14]. Al simular un haz de protones monoenergéticos de 8 MeV en un blanco de GaAs, se obtiene un rango de $296 \mu\text{m}$ con una dispersión de $9 \mu\text{m}$. Para protones con energías menores (obtenidas luego de pasar por las láminas de Al) se podría simular el rango en GaAs considerando la energía media estimada en la tabla 2.1 como la energía del haz incidente. Sin embargo, como vimos en la sección anterior, los protones al atravesar las láminas dejan de ser monoenergéticos. Las partículas con energía mayor al valor medio van a penetrar más en el blanco, mientras que las que tengan menos energía penetrarán menos. Esto va a generar que el perfil de implantación dentro del material sea más ancho que si el haz fuera monoenergético.

El programa SRIM permite no sólo incidir con un haz monoenergético sino también con un haz con una distribución en energías que uno desee. Esto se hace ingresando una tabla donde cada fila corresponde a un ion particular y se especifica su energía, posición y ángulo de incidencia. A modo de ejemplo, se utilizó la

distribución en energía de los protones obtenida después de atravesar una lámina de aluminio de $300\ \mu\text{m}$. Se hizo incidir este haz, denominado multienergético, sobre un blanco de GaAs y se lo comparó con un haz monoenergético de $3,92\ \text{MeV}$. Los perfiles de implantación de ambos haces se muestran en la figura 2.8. El rango en ambos casos es el mismo, pero varía la distribución de implantación de protones dentro de la muestra. En el caso del haz multienergético, la dispersión de las partículas alrededor del rango es un 70 % mayor que en el haz monoenergético.

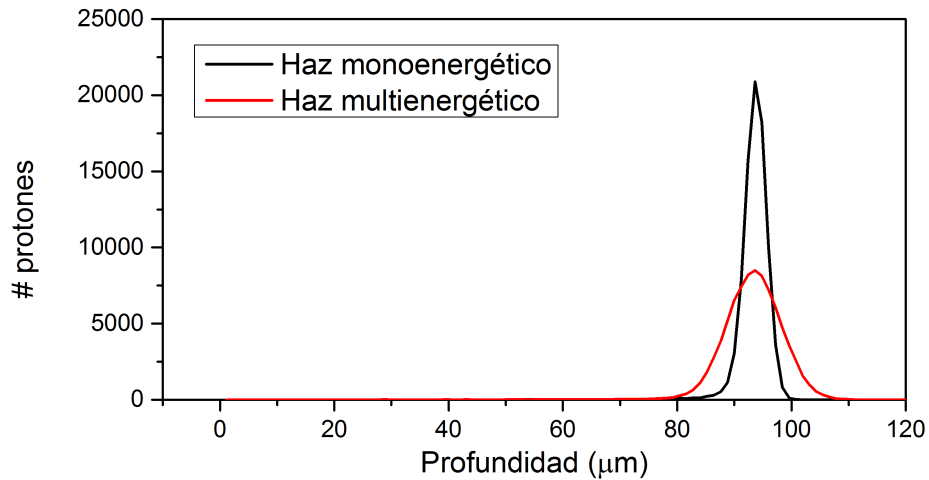


Figura 2.8: Perfiles de implantación de protones en una muestra de GaAs considerando un haz monoenergético de $3,92\ \text{MeV}$ y un haz con cierta distribución en energía (multienergético) pero con igual valor medio.

Se realizaron estas simulaciones utilizando las distribuciones en energía de los protones a la salida de las diferentes láminas. En la tabla 2.2 se resumen los rangos en GaAs y las dispersiones obtenidos al simular con haces mono y multienergéticos. En los 3 casos las diferencias en los rangos de los protones para los dos tipos de haces utilizados es menor a $1\ \mu\text{m}$. En referencia a las dispersiones en los rangos, para la lámina de $112\ \mu\text{m}$ de espesor hay un 7 % de diferencia con respecto al haz monoenergético; para la lámina de $205\ \mu\text{m}$ la dispersión aumenta un 28 % y un 74 % para la de $303\ \mu\text{m}$. Dado que en estas últimas las diferencias son apreciables, a la hora de comparar las mediciones con las simulaciones se van a considerar las obtenidas usando los haces multienergéticos.

A modo de comparación, en la figura 2.9 se muestran los perfiles de vacancias

Tabla 2.2: Rangos de protones en GaAs simulados con SRIM utilizando haces monoenergéticos y multienergéticos. En estos últimos la distribución en energías está dada por la obtenida después de atravesar las láminas de Al.

Espesor de lámina (μm)	Energía media (MeV)	Haz monoenergético		Haz multienergético	
		Rango (μm)	Dispersión (μm)	Rango (μm)	Dispersión (μm)
-	8,00	296	8,9	-	-
112	6,70	221	6,9	222	7,4
205	5,45	158	5,0	158	6,4
303	3,85	90	3,1	91	5,4

en una muestra de GaAs cuando inciden los haces de protones simulados anteriormente. Para el cálculo de vacancias, en el programa es necesario especificar las energías umbrales de cada átomo para desplazarlo de su posición en la red cristalina. Para el átomo de Ga se utilizó 8,8 eV y para As 10,1 eV [15]. En principio los valores absolutos de vacancias que simula el SRIM no son realistas porque no consideran ningún efecto dinámico de las mismas, las cuales pueden aniquilarse, migrar o formar clústers. Sin embargo, dado que el blanco y la partícula incidente es la misma, se podría esperar un comportamiento relativo similar al que se observa en esta figura.

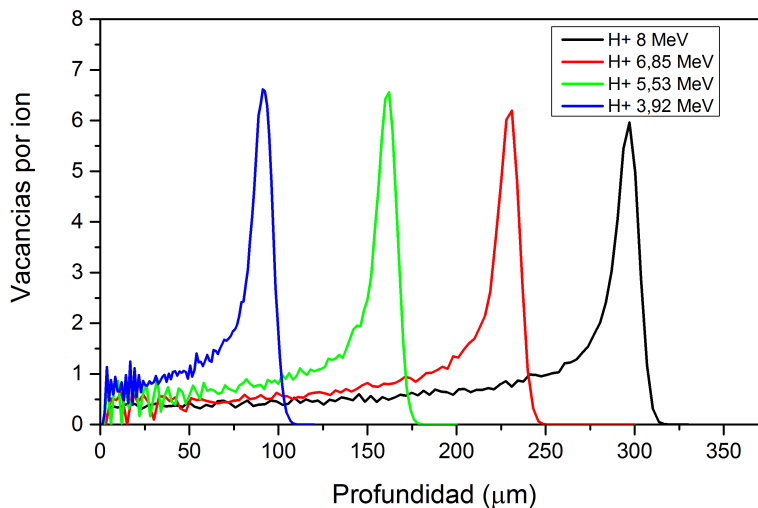


Figura 2.9: Simulación de perfiles de vacancias generados por protones (H^+) de diferentes energías en un blanco de GaAs.

2.3. Experimento

En la cámara de irradiación de la línea EDRA (Ensayos de Daño por Radiación) del acelerador Tandem del CAC, se colocaron láminas de aluminio de 112, 205 y 303 μm sobre un soporte, como se muestra en la figura 2.10. Este soporte se puede girar para alinearlo con el haz de iones y además se puede subir y bajar para seleccionar la lámina deseada. A una distancia de 32 cm se colocaron los portamuestras con las muestras a irradiar, y delante de ellas un colimador de aluminio para irradiar solamente la muestra de interés. Tanto las muestras como el colimador están montados sobre anillos que pueden rotarse de manera independiente, lo cual permite realizar la alineación correspondiente. Para caracterizar el haz de irradiación, la cámara posee una serie de copas de Faraday distribuidas de forma equidistante que permiten medir la fluencia de dicho haz y su distribución espacial.

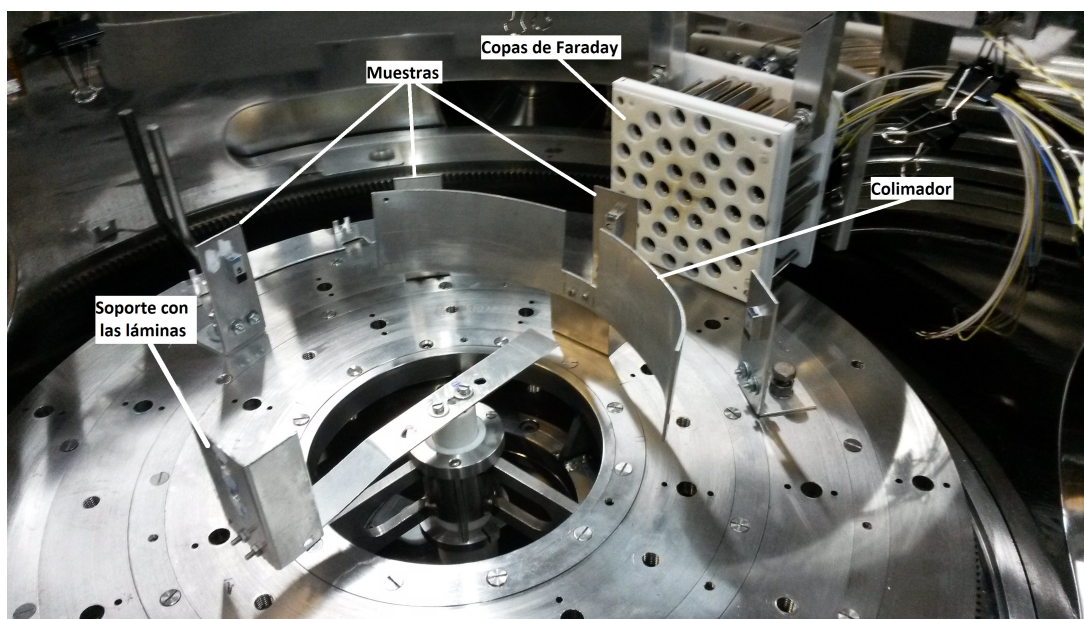


Figura 2.10: Fotografía de la cámara de irradiación donde se indican el soporte que contiene las láminas, el colimador, los portamuestras y las copas de Faraday.

Las muestras irradiadas consisten en un crecimiento de GaAs intrínseco de 1 μm de espesor sobre un sustrato también de GaAs intrínseco. Se cortaron 4 trozos de aproximadamente $2 \times 2 \text{ mm}^2$; una de ellas fue irradiada directamente con el

haz de protones y las otras interponiendo las distintas láminas. Las muestras se posicionaron de manera horizontal para que el haz de iones incida de forma paralela a su superficie, para luego determinar el rango de los protones por métodos ópticos y por lo tanto estimar su energía. Un esquema de la geometría de irradiación se detalla en la figura 2.11(a).

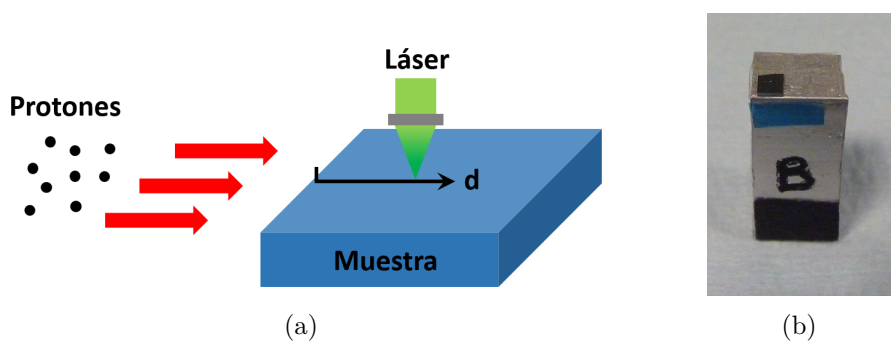


Figura 2.11: (a) Esquema de la geometría de la irradiación, donde se muestra que los protones inciden sobre el canto de la muestra y la forma en la que se va a medir posteriormente. (b) Fotografía de una muestra sobre un soporte de aluminio que permite posicionarla para la irradiación de canto.

Para que la alineación de las muestras sea la mejor posible, se utilizó un perfil de aluminio de sección rectangular y sobre uno de sus lados se pegaron las muestras con cinta doble faz, como se muestra en la figura 2.11(b). Cada muestra se colocó sobre estas piezas de manera individual, y se identificaron con las etiquetas A, B, C y D correspondientes a las muestras a irradiar con el haz directo, y con las láminas de 112, 205 y 303 μm respectivamente. A su vez, estas piezas se pegaron con cinta doble faz a portamuestras en forma de L que se atornillaron sobre uno de los anillos dentro de la cámara de irradiación y que se observan en la figura 2.10.

En la tabla 2.3 se resumen los parámetros experimentales para las 4 muestras irradiadas, indicando la energía de incidencia de los protones, la fluencia con las que fueron irradiadas y los respectivos rangos.

Tabla 2.3: Parámetros de la irradiación con protones de las 4 muestras de GaAs estudiadas.

Muestra	Espesor de lámina (μm)	Energía media (MeV)	Fluencia (p/cm^{-2})	Rango simulado (μm)
A	-	8	$8,6 \times 10^{15}$	296
B	112	6,70	$4,2 \times 10^{14}$	222
C	205	5,45	$4,2 \times 10^{14}$	158
D	303	3,85	$3,8 \times 10^{14}$	91

2.3.1. Tamaño del haz

Antes de realizar las irradiaciones de las muestras, corroboramos experimentalmente la forma y tamaño del haz de protones dispersado por las láminas de aluminio. Durante la irradiación, se puede visualizar el haz expandido por la fluorescencia que emite el fósforo que rodea las copas de Faraday. Dentro de la cámara de irradiación hay una cámara de video, cuya señal es transmitida a un monitor en la sala de control desde donde se realizaba el experimento. En la figura 2.12 se muestran las fotografías de la imagen del monitor de los 3 haces expandidos. Como referencia, cada copa de Faraday tiene un diámetro de 1,1 cm y están separadas entre sí 2 cm (medido desde sus centros).

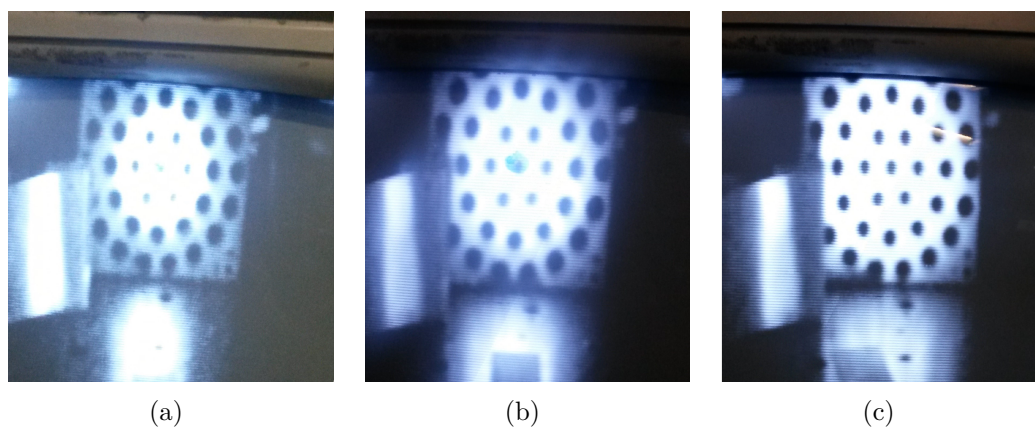


Figura 2.12: Fotografías de la pantalla de fósforo que rodea las copas de Faraday iluminadas por un haz de protones de 8 MeV al atravesar una lámina de aluminio con espesor de (a) 112 μm , (b) 205 μm y (c) 303 μm .

La corriente en la copa central y en las 6 copas que la rodean fueron medidas

durante el experimento para caracterizar el haz. Estas mediciones se pueden utilizar para tener una idea del tamaño y forma del haz sobre el plano de la muestra y compararlas con las simulaciones para determinar su validez. Para ello se realizó el cociente entre la corriente medida de una copa adyacente a la central y la central. Como la alineación del haz y las láminas fue muy buena en los 3 casos, la corriente registrada por las 6 copas circundantes a la central fue la misma, por lo que no fue necesario hacer ninguna corrección. En las simulaciones lo que se hizo fue contar la cantidad de partículas dentro de un área igual a las copas de Faraday, respetando también sus posiciones y la distancia desde la lámina. En la tabla 2.4 se presentan estos resultados, que están expresados en porcentaje del haz de una copa lateral respecto de la copa central. En los 3 casos hay una clara subestimación de las simulaciones, pero la diferencia con las mediciones disminuye a medida que el espesor de la lámina aumenta. Es decir, las simulaciones predicen un haz más chico de lo que se midió realmente. Una posible explicación para estas diferencias puede ser que en las simulaciones el haz que incide sobre las láminas se supone puntual. Sin embargo, en el experimento tiene un tamaño que puede ser de varios milímetros y podría llegar a explicar esta subestimación.

Tabla 2.4: Intensidad relativa del haz de protones medida en una copa lateral respecto de la central (separadas 2 cm entre sí) para las 3 láminas de aluminio utilizadas.

Espesor de lámina	112 μm	205 μm	303 μm
Simulación	4 %	23 %	46 %
Experimento	17 %	46 %	60 %

2.4. Resultados

Para determinar el rango de los protones, se realizaron mediciones de espectroscopía Raman usando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon LabRAM HR-800 con una red de 1800 l/mm y una resolución menor a 1 cm^{-1} , perteneciente al Departamento Física de la Materia Condensada del CAC. Se excitó con un láser de 632,8 nm enfocando sobre la muestra con un objetivo de $\times 100$ en orientación

backscattering, alcanzando un *spot* de $1\ \mu\text{m}$ de diámetro y una potencia de $0,2\ \text{mW}$. Las muestras se colocaron sobre un posicionador que cuenta con 3 motores paso a paso para controlar desplazamientos en las 3 direcciones, los cuales se manejan desde una computadora y poseen una precisión menor a $1\ \mu\text{m}$. Las mediciones se realizaron sobre la superficie de cada muestra en la dirección de incidencia de los protones, como muestra la figura 2.11(a).

En la figura 2.13 se muestran los espectros Raman de la muestra A para algunas posiciones. El espectro se compone de un pico intenso correspondiente al modo LO del fonón del GaAs posicionado en $292\ \text{cm}^{-1}$ y otro menos intenso en $267\ \text{cm}^{-1}$ correspondiente al modo TO [16]. Este último modo está prohibido dada la geometría utilizada, pero aparece debido al objetivo de gran angular utilizado que rompe levemente la configuración de *backscattering* [17]. Se puede observar que la intensidad del fonón LO tiene un cambio importante con la distancia. En particular en $296\ \mu\text{m}$ la amplitud del fonón es máxima y coincide con el rango de protones de $8\ \text{MeV}$ en GaAs.

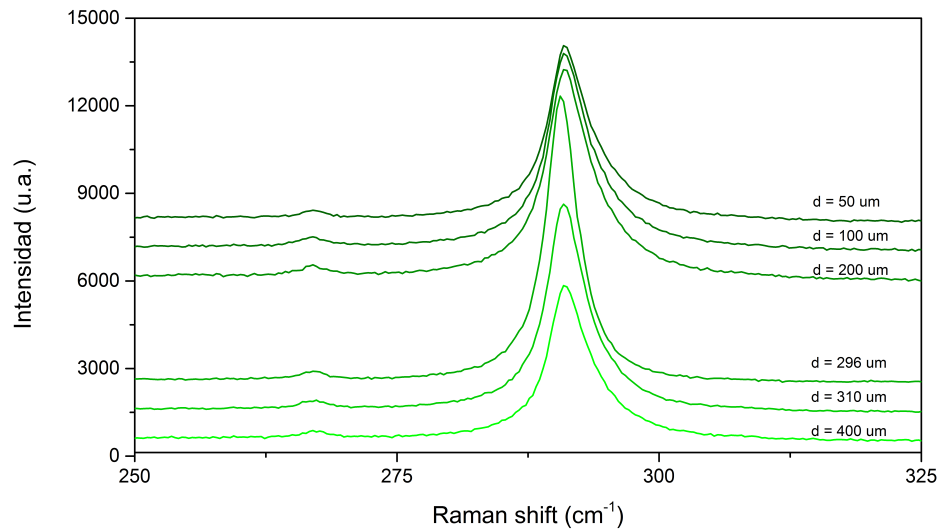


Figura 2.13: Espectros Raman de la muestra A para distintas posiciones.

Para observar mejor el perfil de daño generado por los protones, los espectros de cada muestra en cada posición fueron ajustados usando el programa *peak-o-mat* [18]. En la figura 2.14 se muestran la energía (o posición, medida en cm^{-1}),

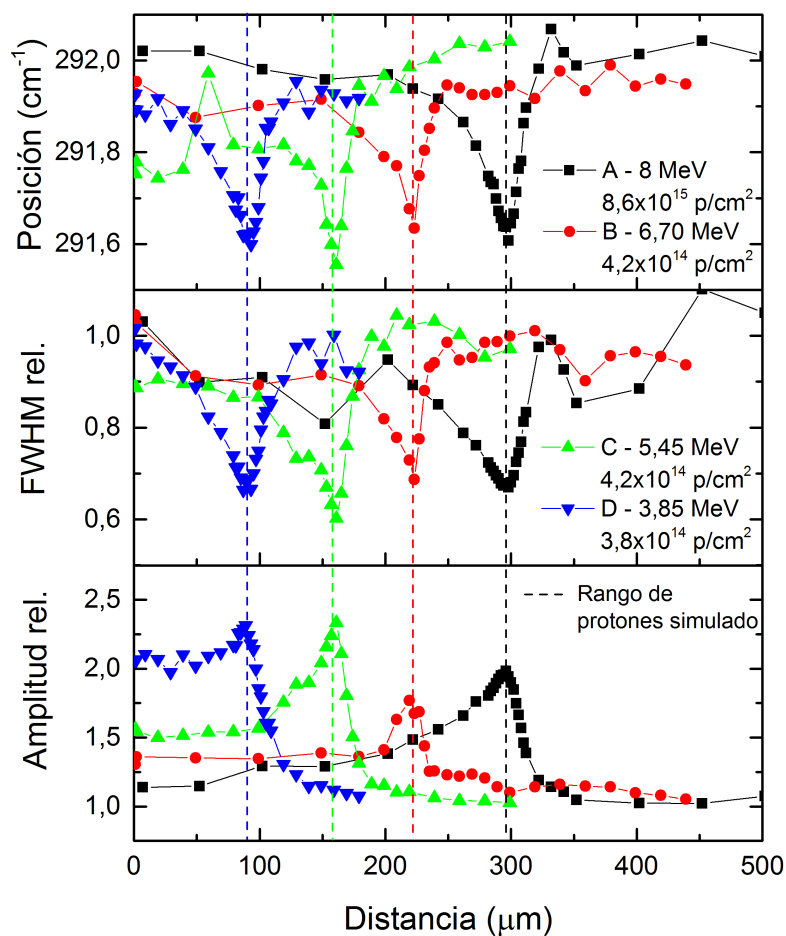


Figura 2.14: Parámetros del fonón LO del GaAs en función de la distancia de penetración de los protones en muestras irradiadas con diferentes energías. El FWHM y la amplitud están normalizadas con respecto a una muestra sin irradiar. En línea punteada se indican los rangos de los protones simulados con SRIM.

el ancho a mitad de altura (FWHM) y la amplitud correspondiente al modo LO del GaAs de las 4 muestras irradiadas. Estas últimas están expresadas en valores relativos a una muestra sin irradiar. Además, con líneas punteadas se indican los rangos de los protones para cada energía, según la tabla 2.3. Los 3 parámetros muestran cambios pronunciados en regiones espaciales específicas, que coinciden muy bien con los rangos simulados. Con respecto a la energía del LO, se observa un corrimiento hacia energías menores en todas las muestras dentro de la zona irradiada. Esta pequeña disminución en la posición (menor a $0,4\text{ cm}^{-1}$) podría

estar indicando un estrés del tipo expansivo dentro del material.

Por otro lado, el comportamiento en el FWHM y la amplitud del fonón es similar en las 4 muestras, con una disminución del ancho y al mismo tiempo un aumento en su amplitud. Este comportamiento no era esperable, dado que al irradiar un cristal se generan defectos y por lo tanto la calidad cristalina del material disminuye. Esto se debería evidenciar en cualquier medición de espectroscopía con una disminución de intensidades de los picos correspondientes y un ensanchamiento, y además, es lo que se encuentra en literatura [19–21]. Dado que este efecto resulta particularmente interesante, en el siguiente capítulo se tratará de darle una explicación con la ayuda de otras mediciones y experimentos.

Es notable destacar que el cambio en el FWHM es muy similar en todas las muestras, con una disminución entre el 30 y el 40 %, independientemente de la energía de los protones y la fluencia. Sin embargo, en la amplitud se observa un efecto distinto. Las muestras B, C y D fueron irradiadas con energías distintas pero dosis aproximadamente iguales (ver tabla 2.3). La muestra B presenta, en la región del pico de Bragg, un valor máximo en la amplitud del fonón cercano a 1,7 veces el valor sin irradiar. En las muestras C y D el aumento en la amplitud es mayor, alcanzado 2,4 veces el valor de referencia y es prácticamente igual en ambas muestras. Si se compara la amplitud en los primeros micrones de distancia, se observa una tendencia creciente cuando disminuye la energía de los protones. En la muestra B la amplitud del fonón es de 1,3 veces la de referencia, en la muestra C es de 1,5 veces y en la D de 2 veces. Este comportamiento es muy similar al que se observa en las simulaciones de las vacancias de la figura 2.9. Dado que la dosis fue similar en las 3 muestras, esto indicaría que la densidad de defectos aumenta cuando disminuye la energía. En particular, en la muestra D el aumento de amplitud en la región antes del pico de Bragg es casi tan alta como en el mismo. Esto parecería estar indicando que se está cerca de una saturación en el aumento de la amplitud del fonón provocado por los defectos generados por la radiación.

La muestra A fue irradiada con protones de 8 MeV y con una fluencia mayor que las muestras anteriores. El aumento en la amplitud del fonón llega a un máximo que duplica el valor de referencia en la posición del pico de Bragg. Este aumento es mayor que el observado en la muestra B y no sigue con la tendencia que se venía

observando. Como la fluencia en este caso fue casi 20 veces más alta respecto de las muestras anteriores, por lo tanto hay más daño en la muestra y podría explicar el mayor aumento en la intensidad del fonón.

Con respecto a los rangos de los protones en GaAs, se observa muy buena correlación entre las simulaciones de SRIM con las posiciones donde ocurren los cambios del fonón, con diferencias menores a 2 μm . Esto indica que los protones que incidieron en cada muestra tenían la energía media que fue simulada en cada caso, validando de esta manera la metodología empleada en este experimento.

2.5. Conclusiones

Se desarrolló una metodología para variar de forma sencilla la energía de protones entre 4 y 8 MeV en la línea EDRA del acelerador Tandem. El método propuesto fue hacer incidir un haz de protones de 8 MeV sobre láminas delgadas de aluminio con espesores entre 100 y 300 μm . Dichos espesores fueron seleccionados realizando simulaciones con el programa SRIM, analizando la energía media y su distribución de los haces en cada caso.

Para verificar experimentalmente la energía de los protones obtenidos después de atravesar las láminas, se propuso irradiar muestras de GaAs de canto, es decir desde la sección transversal. De esta manera, realizando mediciones de espectroscopía Raman sobre la superficie de la muestra se buscó determinar el rango de los protones. Como dicho rango es dependiente de la energía del haz incidente y además se puede simular con SRIM, es posible verificar si los haces de protones obtenidos tienen la energía deseada.

Se irradiaron 4 muestras de GaAs: una de ellas con un haz de protones de 8 MeV y las otras 3 con el mismo haz luego de pasar a través de láminas de aluminio de 112, 205 y 303 μm . Según las simulaciones, la energía media de dichos haces resultan en 6,70, 5,45 y 3,85 MeV, respectivamente. En el caso de 8 MeV la fluencia fue de $8,6 \times 10^{15}$ p/cm², y para el resto de las muestras fue de $\sim 4 \times 10^{14}$ p/cm². Los rangos de los protones simulados en GaAs fueron de 296, 222, 158 y 91 μm para las energías de 8, 6,70, 5,45 y 3,85 MeV, respectivamente.

Se realizaron mediciones de μ -Raman sobre la superficie de las 4 muestras y se analizaron los cambios producidos en el fonón LO del GaAs. Se observaron cambios abruptos en los parámetros de dicho fonón, particularmente en el FWHM y en la amplitud. La posición donde ocurren estos cambios está en buen acuerdo con las simulaciones de los rangos de los protones con diferencias menores a 2 μm . Es decir, se pudo determinar de forma experimental y de manera precisa en cada muestra el rango de los protones. Además, dicho rango coincide muy bien con el simulado, validando consistentemente la variación en energía de los protones al atravesar las láminas de aluminio. Por todo esto, se puede decir que las láminas de Al utilizadas quedaron calibradas cuando el haz incidente es de protones de 8 MeV de energía. En caso de utilizarse otra energía de incidencia u otro tipo de ion, es necesario realizar una nueva calibración.

Referencias

- [1] N. Bohr. LX. On the decrease of velocity of swiftly moving electrified particles in passing through matter. *Philosophical Magazine Series 6*, 30(178):581–612, 1915.
- [2] H.A. Bethe. Nuclear Physics B. Nuclear Dynamics, Theoretical. *Rev. Mod. Phys.*, 9:69–244, Apr 1937.
- [3] H.L. Reynolds, D.W. Scott, and A. Zucker. Range and charge of energetic nitrogen ions in nickel. *Physical Review*, 95(3):671–674, 1954.
- [4] H.H. Heckman, B.L. Perkins, W. G. Simon, F.M. Smith, and W.H. Barkas. Ranges and Energy-Loss Processes of Heavy Ions in Emulsion. *Physical Review*, 117(2):544–556, 1960.
- [5] D.B. Parkinson, R.G. Herb, J.C. Bellamy, and C.M. Hudson. The Range of Protons in Aluminum and in Air. *Physical Review*, 52(2):75–79, 1937.
- [6] H. Bichsel, R.F. Mozley, and W.A. Aron. Range of 6- to 18-MeV Protons in Be, Al, Cu, Ag, and Au. *Physical Review*, 105(6):1788–1795, 1957.

- [7] L.C. Northcliffe. Energy Loss and Effective Charge of Heavy Ions in Aluminum. *Phys. Rev.*, 120(5):1744–1757, 1960.
- [8] H. Nann and W. Schäfer. The energy straggling of protons in aluminium. *Nucl. Instrum. Methods*, 100(2):217–219, 1972.
- [9] I.G. Evseev, H.R. Schelin, S.A. Paschuk, E. Milhoretto, J.A.P. Setti, O. Yevseyeva, J.T. de Assis, J.M. Hormaza, K.S. Díaz, and R.T. Lopes. Comparison of SRIM, MCNPX and GEANT simulations with experimental data for thick Al absorbers. *Appl. Radiat. Isot.*, 68(4):948–950, 2010.
- [10] H.Y. Kim, J.A. Freitas, and J. Kim. Probing proton irradiation effects in GaN by micro-Raman spectroscopy. *Europhysics Letters*, 96(2):26004, 2011.
- [11] H.C. Huang, J.I. Dadap, O. Gaathon, I.P. Herman, R.M. Osgood, S. Bakhru, and H. Bakhru. A micro-raman spectroscopic investigation of He⁺-irradiation damage in LiNbO₃. *Optical Materials Express*, 3(2):126, 2013.
- [12] J. Räisänen and E. Rauhala. Ranges of 1.0–2.7 MeV ¹H and ⁴He ions in GaAs. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 93(1):1–4, 1994.
- [13] H. Bichsel. Experimental Range of Protons in Al. *Phys. Rev.*, 112:1089–1091, 1958.
- [14] M. Shur M. Levinshtein. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, volume 2: Ternary and Quaternary III-V Compounds. World Scientific, 1999.
- [15] R. Bäuerlein. Messung der Energie zur Verlagerung eines Gitteratoms durch Elektronenstoß in A^{III}B^V-Verbindungen. *Zeitschrift für Physik*, 176(4):498–509, 1963.
- [16] S. Adachi. GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*, 58(3):R1–R29, 1985.
- [17] L.L. Abels, S. Sundaram, R.L. Schmidt, and J. Comas. Effects of implantation and annealing on the Raman spectrum of InP and GaAs. *Applications of Surface Science*, 9(1):2–13, 1981.

- [18] peak-o-mat. <http://lorentz.sourceforge.net/>.
- [19] C.S. Rama Rao, S. Sundaram, R.L. Schmidt, and J. Comas. Study of ion-implantation damage in GaAs:Be and InP:Be using Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 54(4):1808–1815, 1983.
- [20] M. Holtz, R. Zallen, O. Brafman, and S. Matteson. Raman-scattering depth profile of the structure of ion-implanted GaAs. *Physical Review B*, 37(9):4609–4617, 1988.
- [21] M. Kitajima. Defects in crystals studied by raman scattering. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 22(4):275–349, 1997.

Capítulo 3

Irradiaciones de muestras de InGaP₂ y GaAs con protones

Los resultados de este capítulo se iniciaron con una estadía que realicé en Alemania en el Instituto de Física del Estado Sólido en la Universidad Técnica de Berlín (TU-Berlin) durante 6 meses, entre Agosto de 2014 y Enero de 2015, financiado por el programa BEC.AR. Antes de realizar el viaje, había realizado varias irradiaciones en el CAB y CAC con el fin de llevar muestras a ser analizadas en Alemania. Entre estas muestras había una sola que había sido irradiada de canto con protones de 2 MeV en el CAB. Las mediciones sobre esta muestra fueron los primeros resultados en los que observamos el efecto del aumento de la intensidad Raman en la región irradiada de la muestra, resultados que fueron el disparador del estudio que se realizó en el anterior capítulo, en éste y en el siguiente. En particular, este capítulo se centrará en irradiaciones con protones con energías entre 1 y 8 MeV sobre un crecimiento epitaxial de InGaP₂/GaAs. Se mostrarán los cambios observados en los espectros Raman y de fotoluminiscencia y se planteará una posible hipótesis para explicar dichos resultados. Además se determinará el rango de protones en GaAs e InGaP₂, observándose una buena correlación con las simulaciones en el caso del GaAs, en un todo de acuerdo con los resultados presentados en el Capítulo 2, pero una sobreestimación en el rango para el caso del InGaP₂, sobre el que se harán algunas consideraciones.

3.1. Introducción

Las celdas solares multijuntura basadas en materiales como el GaAs e InGaP, son actualmente el estado de arte para aplicaciones espaciales debido a la alta eficiencia alcanzada, hoy en día superior al 30 % (AM0, 1 sol) para las celdas triple juntura InGaP₂/GaAs/Ge a nivel industrial [1–3]. Sin embargo, el espacio es un ambiente hostil donde hay partículas energéticas que degradan la eficiencia de las celdas solares y, por lo tanto, limitan la vida útil del satélite. Se han hecho muchos estudios dirigidos a entender y predecir la degradación de los parámetros eléctricos de las celdas solares [4–9]. Un enfoque complementario al experimental es simular el daño en diferentes materiales producido por iones livianos y pesados. El código más usado con este fin es el SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [10], que modela la penetración de diferentes tipos de iones en materiales y compuestos.

Para entender mejor la degradación de las celdas solares y los cambios en sus parámetros eléctricos, es esencial estudiar el impacto de la irradiación en los materiales que los constituyen. El daño por radiación en GaAs ha sido extensamente estudiado, por ejemplo el cambio en el índice de refracción por radiación con protones [11], compensación de cargas medido con técnicas de transporte [12], medición de rangos de protones y iones de Helio [13], efectos de *annealing* en mediciones de Raman [14] y cambios en los modos acoplados LO fonón-plasmón en Raman [15]. Por otro lado, para el material InGaP se encontraron unas pocas referencias relacionadas principalmente con la compensación de portadores debido a la irradiación [16–18] y los defectos creados por radiación [19–21]. A pesar que se encontraron diferencias en el rango de iones medido y simulado en InP y GaP [22], no se encontraron referencias de experimentos conducentes a la determinación del rango de penetración de iones en InGaP.

En este capítulo se estudiará el perfil de daño en los materiales InGaP₂ y GaAs por medio de espectroscopía micro-Raman y de micro-fotoluminiscencia (μ PL). Algunos trabajos recientes muestran la aplicabilidad de la espectroscopía Raman para medir el perfil de daño de iones en GaN [23] y en LiNbO [24]. En particular, se mostrará que el efecto observado en las mediciones de Raman y PL sobre la

muestra de GaAs del capítulo anterior también es observado sobre el material InGaP₂ y en un rango de energías de irradiación más amplio. También se analizarán el comportamiento de los espectros Raman para diferentes fluencias de irradiación y el rango de los protones en dichos materiales para las energías utilizadas.

3.2. Experimento

La muestra analizada fue crecida en un reactor MOVPE (*Metal-organic Vapor Phase Epitaxy*) horizontal Aixtron 200 y consiste de una capa de 207 nm de espesor de In_{0,499}Ga_{0,501}P (o InGaP₂ por simplicidad) sobre una capa de 300 nm de GaAs sin dopar. Ambas capas están ajustadas en parámetro de red sobre un sustrato de GaAs (001) dopado tipo n con Si con una concentración de $0,5\text{-}4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La misma fue provista por el Dr. Strittmatter del Instituto de Física del Estado Sólido de la TU-Berlín. Este crecimiento fue cortado en varias muestras pequeñas del orden de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ para realizar diferentes irradiaciones.

Las irradiaciones se llevaron a cabo con el acelerador Tandem del Centro Atómico Bariloche [25] y el acelerador Tandem del Centro Atómico Constituyentes [26], ambos pertenecientes a la CNEA, utilizando protones de 1 a 8 MeV con fluencias entre 10^{15} y 10^{16} p/cm² y a temperatura ambiente. Las muestras fueron irradiadas de canto, de forma similar al *setup* descrito en el capítulo anterior. Para esto, las muestras se pegaron sobre las mismas piezas de aluminio y éstas a su vez fueron sujetas al portamuestras con cinta doble faz. En la figura 3.1 se aprecia una fotografía del portamuestras con dos piezas de aluminio sosteniendo 4 muestras antes de introducirlas a la cámara de irradiación.

Se realizaron mediciones de Raman en geometría de *backscattering* a temperatura ambiente usando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon LabRAM HR-800 con una red de difracción de 18001/mm. Se utilizó un láser de Ar⁺ de 514,5 nm y uno de He-Ne con emisión en 632,8 nm, con potencias sobre el plano de la muestra de 0,2 mW y 1,5 mW, respectivamente. El láser fue enfocado sobre la muestra con un objetivo de microscopio de $\times 100$ (WD=10,6 mm, NA=0,25), obteniéndose un *spot* del tamaño de 1 μm . Las mediciones de fotoluminiscencia fueron realizadas

3. Irradiaciones de muestras de InGaP₂ y GaAs con protones

en el mismo espectrómetro con una red de 6001/mm y usando el láser de Ar⁺ de 514,5 nm. Las mediciones con el láser verde fueron realizadas en la TU-Berlin y con el láser rojo en el Departamento Física de la Materia Condensada del CAC, donde ambos laboratorios contaban con el mismo equipamiento.

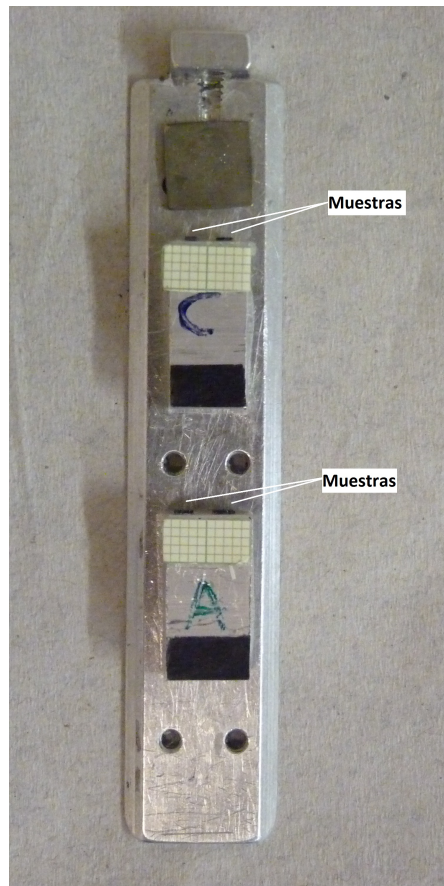


Figura 3.1: Fotografía del portamuestra utilizando en las irradiaciones realizadas en el CAB, con 4 muestras montadas.

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Irradiación con protones de 2 MeV de energía

En la figura 3.2 se muestran los espectros Raman al realizar un barrido sobre la superficie de la muestra irradiada muestra de InGaP₂/GaAs con protones de 2 MeV y una fluencia de 1×10^{15} p/cm², usando dos energías de excitación diferentes: 632,8 nm y 514,5 nm. Estos compuestos tienen estructura cristalina zinc-blenda que pertenece al grupo espacial T_d²-F-43m, teniendo en el punto Γ un modo transversal óptico (TO) doblemente degenerado y un modo longitudinal óptico (LO) [27]. En la geometría utilizada de *backscattering*, los modos TO están prohibidos según las reglas de selección de Raman, pero se los puede observar debido al objetivo de gran apertura numérica utilizado. Los espectros muestran los conocidos modos LO y TO del GaAs por debajo de los 300 cm⁻¹. Los picos en 360 cm⁻¹ y 381 cm⁻¹ corresponden a los modos LO del InP y GaP, respectivamente, y el pico en 330 cm⁻¹ al modo TO del InP. El modo TO GaP parece estar en la misma región espectral que el LO InP [28], por lo que éste último es más complejo de analizar.

Las mediciones muestran cambios notables en los modos Raman antes y después de los 30 μ m. En los espectros obtenidos con el láser de 632,8 nm (figura 3.2 inferior), el modo LO GaAs tiende a desaparecer para posiciones mayores a 30 μ m y el fondo comienza a crecer producto de la luminiscencia del InGaP. Excitando con 514,5 nm (figura 3.2 superior) se puede ver el comportamiento de los fonones del GaAs en toda la región medida. Después de los 30 μ m, el modo LO del GaAs pierde intensidad, se hace más ancho y se corre hacia energías más altas. En el modo LO del GaP, se puede observar con ambas excitaciones un aumento importante en su intensidad cerca de 30 μ m. El modo LO del InP muestra un comportamiento similar al del GaP pero más débil.

Se ajustaron los espectros para obtener los parámetros de energía, ancho a mitad de altura (FWHM) y amplitud de los fonones LO GaAs y LO GaP. En el caso del GaAs sólo se obtuvieron los parámetros con el láser verde (514,5 nm), mientras que en el fonón LO GaP se obtuvieron con ambas excitaciones. Debido

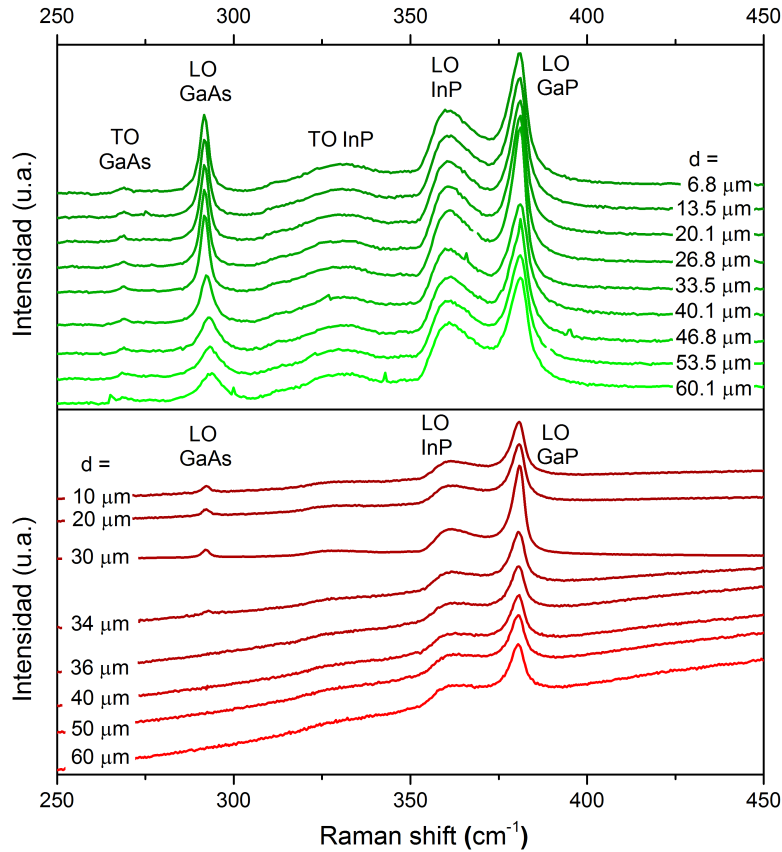


Figura 3.2: Espectros Raman de una muestra de InGaP₂/GaAs irradiada con protones de 2 MeV correspondientes a un barrido lineal desde el borde de la muestra hasta 60 μm en la direcci3n de los iones, usando como excitaci3n un l3aser de 514,5 nm (figura superior) y uno de 632,8 nm (figura inferior).

a que el modo LO InP se superpone con otro modo, los ajustes resultan poco precisos. Por este motivo, este modo no ser3 analizado.

Analizamos primero la capa de GaAs, cuyos par3metros para el modo LO se muestran en la figura 3.3. Seg3n las simulaciones de SRIM, los protones son implantados en la muestra a una distancia de 33 μm del borde. Como se puede ver en la fig. 3.3a, la energ3a del modo LO en la regi3n irradiada coincide con la energ3a reportada en la literatura para el modo LO del GaAs (292 cm^{-1}) [29]. Despu3s de los 33 μm la energ3a comienza a aumentar gradualmente, tendiendo al valor de la muestra sin irradiar. Esta posici3n coincide muy bien con el rango simulado con

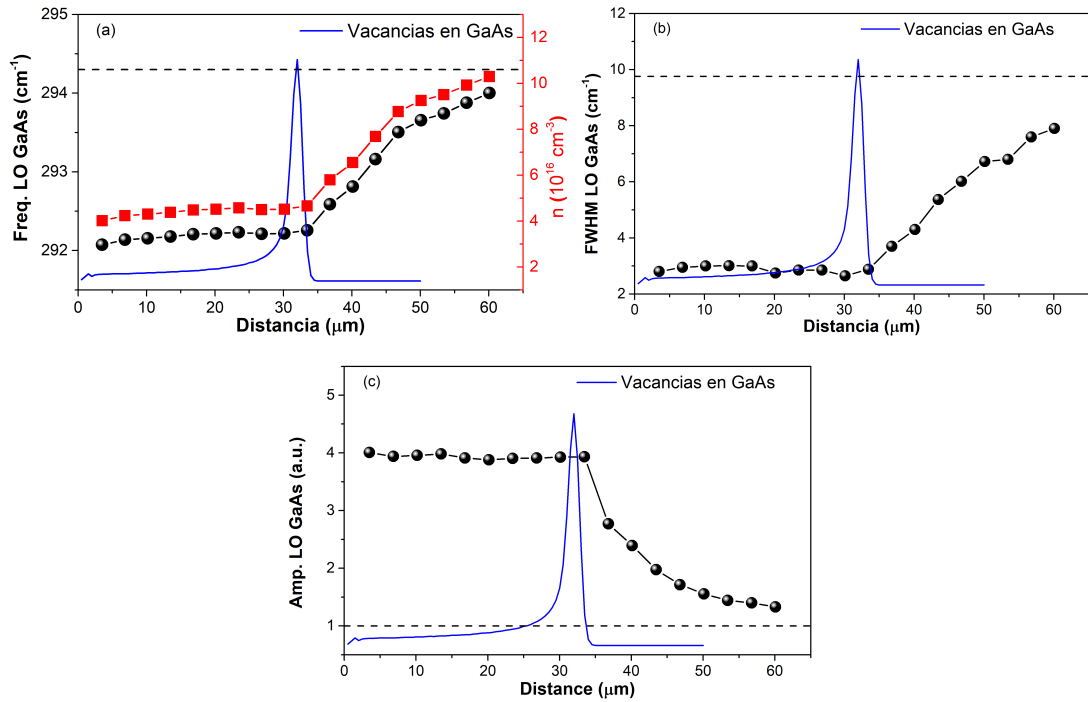


Figura 3.3: Parámetros del modo LO GaAs obtenidos de los ajustes de los espectros Raman usando el láser verde como excitación. La subfigura a) incluye la concentración de portadores en la capa de GaAs (símbolos rojos). Las líneas punteadas corresponden a valores en una muestra sin irradiar y la línea sólida al perfil de vacancias simulado con SRIM.

SRIM y además es consistente con resultados previos [13]. Sin embargo, las simulaciones indican un perfil abrupto de implantación mientras que las mediciones muestran un cambio gradual después de dicha posición. Una posible explicación para este efecto es que una fracción de los protones incidentes hayan hecho *channeling* en la red cristalina alcanzado, por lo tanto, distancias mayores que el rango [30].

Los cambios en la energía del modo LO GaAs pueden explicarse en términos del acoplamiento con los portadores de carga libres. El sustrato de GaAs dopado tipo n provee de portadores libres a la capa de GaAs sin dopar, que al interactuar dinámicamente con los fonones LO resultan en los modos acoplados LOPC. Estos modos acoplados en general son menos intensos, más anchos y se corren hacia energías más altas respecto de los modos no acoplados. Además, de este corrimiento es

posible calcular la concentración de carga de la capa [31]. Este cálculo se realizó en función de la distancia medida desde el borde donde inciden los iones y se muestra en la figura 3.3a. Se puede observar que en la región irradiada, las cargas libres fueron compensadas y el material se comporta como uno sin dopaje. Esta compensación, observada en trabajos anteriores [12, 32], ocurre porque la irradiación genera defectos en el cristal que actúan como trampas para los portadores libres [33]. Es interesante notar que el pico del fonón LO en la zona irradiada presenta un ancho considerablemente menor y con una intensidad mayor que en la zona no irradiada. Estos parámetros también muestran signos de saturación en toda la zona irradiada producto de la compensación de cargas.

Los efectos de la radiación en el modo LO GaP se muestran en la figura 3.4. En este caso la energía varía entre $381,1\text{ cm}^{-1}$ y $381,5\text{ cm}^{-1}$ con ambos láseres, por lo que se puede decir que la energía del modo LO GaP no fue afectada por la radiación. Tanto la intensidad como el ancho del fonón fueron normalizados al valor sin irradiar para poder comparar las variaciones con los dos láseres. El perfil de intensidad del fonón (fig. 3.4c) sigue una tendencia similar al perfil de vacancias simulado, alcanzando un máximo en $31\text{ }\mu\text{m}$. Con el láser verde, el aumento en la intensidad llega a ser del $\sim 40\%$ mientras que con el rojo es del $\sim 100\%$ del valor de referencia. Por otro lado, el ancho del fonón disminuye en la misma zona y alcanza un mínimo también en $31\text{ }\mu\text{m}$. Con el láser verde el cambio es más importante, con un valor equivalente al 65% del de referencia y con el láser rojo del $\sim 80\%$.

La disminución en el ancho del fonón y el aumento de su intensidad en la región irradiada es un efecto inesperado. Este comportamiento sugeriría una mejora en la calidad cristalina del material, contrario a lo que se esperaría como resultado de la irradiación. En general, en la literatura se encuentran trabajos donde observan una disminución en la amplitud y un aumento en el ancho de los modos Raman, producto de la degradación cristalina [34–36]. También muestran que al realizarle un *annealing* a la muestra irradiada logran recuperar la calidad cristalina original, observando esta mejora en los espectros Raman. Siguiendo el mismo razonamiento, podríamos pensar que si el flujo de partículas durante la irradiación fue suficientemente alto, la temperatura de la muestra podría aumentar localmente (análogo a un *annealing*), generando una mejora de la cristalinidad de la muestra en la

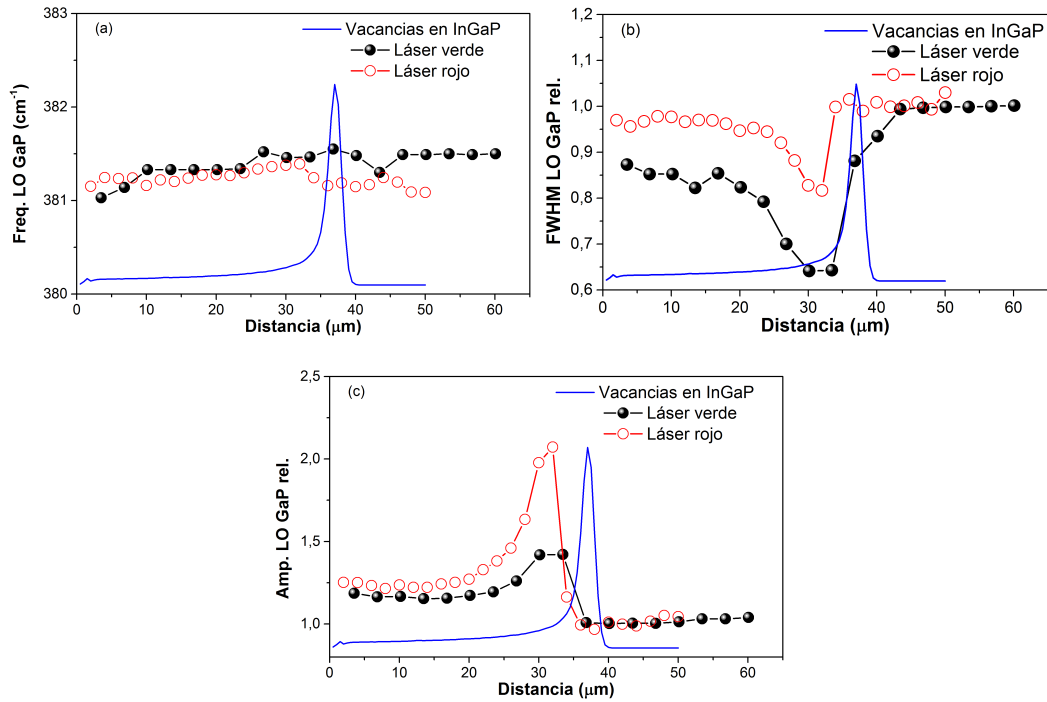


Figura 3.4: Parámetros del modo LO GaP obtenidos de los ajustes de los espectros Raman usando dos láseres distinta longitud de onda. Las subfiguras b y c fueron normalizadas al valor sin irradiar. La línea sólida es el perfil de vacancias simulado con SRIM.

zona irradiada. Para determinar si ocurrió este efecto, se realizó un *annealing* a una muestra sin irradiar para ver si las intensidades de los fonones aumentaban. El *annealing* se realizó a 700°C, condiciones similares a las presentadas en la referencia [14], durante 10 min dado que el tiempo de irradiación fue de ese orden de magnitud. No se observaron variaciones en los espectros Raman antes y después del *annealing*, por lo que descartamos esta hipótesis para explicar los cambios observados.

Los trabajos [15] y [37] fueron los únicos que se pudieron encontrar en la literatura donde se observó un efecto similar en GaAs irradiado con protones y iones de helio, con aumento en la intensidad del fonón LO y disminución en su ancho. Sin embargo, en ambos trabajos las muestras estaban fuertemente dopadas y los cambios fueron asociados a la compensación de carga. Cabe señalar que esta explicación no se puede aplicar a la capa de InGaP, dado que la misma no está dopada,

y tampoco explica el mismo efecto observado en muestras de GaAs sin dopar del capítulo 2.

Otro aspecto importante a destacar, es que la posición del pico de Bragg simulada no se corresponde con la posición donde ocurren los cambios en los parámetros. El rango simulado es de 37 μm y los cambios se están observando a 31 μm . Esta diferencia será tratada al final de este capítulo, cuando se analicen los rangos en muestras irradiadas con protones con energías entre 1 MeV y 8 MeV.

Para comprender el efecto observado en los espectros Raman, se realizaron mediciones de micro fotoluminiscencia ($\mu\text{-PL}$). Esta técnica es complementaria a Raman ya que da información acerca de la recombinación radiativa en el material. La figura 3.5a muestra los espectros de PL obtenidos a temperatura ambiente, en función de la distancia hasta 33 μm . Para distancias mayores, la luminiscencia del GaAs se muestra en el *inset*. El espectro de luminiscencia de la muestra está formado por dos picos, uno en 1,43 eV asociado al GaAs y otro en 1,85 eV asociado al InGaP₂. En la figura 3.5b se muestra la integral de los picos de luminiscencia para ambos materiales en función de la distancia.

Para el InGaP, se observa una disminución de la intensidad de PL en la zona irradiada anulándose en 30 μm , seguido por una subida abrupta y saturando su intensidad después de los 33 μm . El GaAs parece ser más sensible a la radiación, dado que antes de los 33 μm no se detecta luminiscencia. Entre 33 y 60 μm , la luminiscencia aumenta gradualmente su intensidad. La disminución de la luminiscencia en la región de implantación puede entenderse por la formación de trampas profundas generadas por los protones en la banda prohibida del semiconductor, que incrementan la recombinación no radiativa y por lo tanto disminuyen la emisión de PL.

Es interesante notar que el cambio gradual después de los 30 μm del modo LO GaAs medido por Raman (fig. 3.3), es también observado en la intensidad de PL de GaAs. Como se mencionó antes, los cambios en PL son indicativos de creación de defectos. El incremento monótono de la intensidad de PL por varias decenas de micrones más allá del rango de los protones, indican una progresiva disminución del número de defectos producidos por protones. Estos resultados son consistentes

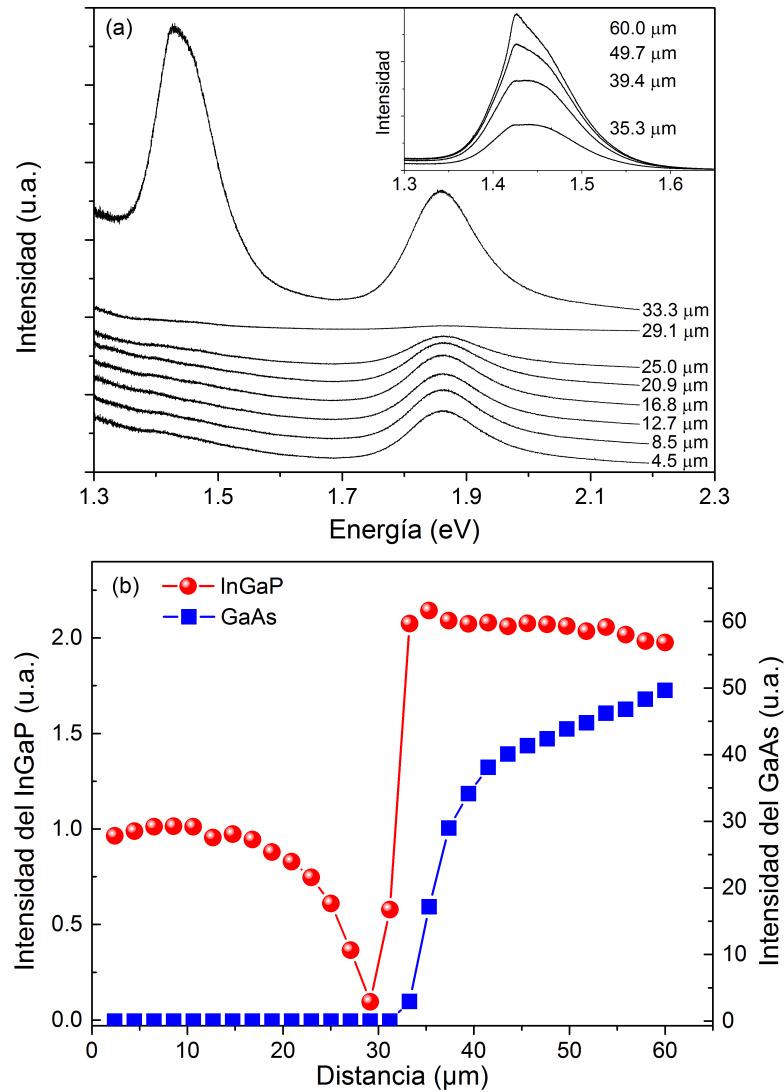


Figura 3.5: a) Espectros de PL a 300 K obtenidos a distintas distancias respecto del borde irradiado de la muestra. b) Intensidad de PL para ambos materiales en función de la distancia al borde.

con la hipótesis del *channeling* como responsable de los cambios graduales en el GaAs.

Si analizamos de forma conjunta las mediciones de PL y Raman, vemos que cuando la intensidad de PL es mínima la intensidad de los modos Raman es máxima. Como el proceso de PL involucra una recombinación radiativa de un electrón y un hueco, el hecho que su intensidad sea menor significa que las cargas no se

están recombinando por ese mecanismo debido a los defectos creados por la radiación. Por lo tanto, las cargas libres generadas al excitar las muestras con un láser, pierden su energía por medio de procesos no radiativos, es decir, por vibraciones de la red cristalina. Esta energía que excita fonones, genera el aumento en la señal de Raman que se observa. Sin embargo, sería de esperar que si la concentración de defectos generados en el material fuera suficientemente alta de tal manera de afectar su cristalinidad, la intensidad de Raman debería disminuir como se reporta en la literatura.

Para corroborar esta hipótesis, se realizaron irradiaciones con protones de 2 MeV a mayores fluencias, y las mediciones de Raman se realizaron en el CAC. En la figura 3.6 se muestran las amplitudes relativas de los fonones LO GaAs y LO GaP en función de la distancia al borde para muestras irradiadas con 5×10^{15} p/cm² (1604) y 1×10^{16} p/cm² (1605). Ambos fonones muestran cambios alrededor de 30 μ m. El modo LO GaAs presenta una intensidad mayor a la de la muestra sin irradiar para distancias menores al rango de los protones. Alrededor de los 30 μ m, en la muestra 1604 la amplitud disminuye hasta un valor cercano a 1 mientras que en la muestra 1605 la intensidad cae por debajo del valor de referencia. Cabe destacar que esto ocurre en la región donde los protones se implantan, es decir, donde hay mayor daño; sin embargo, en los primeros micrones la intensidad es mayor a 1, donde la densidad de daño es menor. La amplitud del modo LO GaP presenta un comportamiento similar al ya visto, con un incremento en la intensidad mayor al doble comparada con la referencia en toda la región irradiada, incluso en la muestra irradiada con mayor fluencia. Sin embargo, en esta última muestra, el perfil de irradiación no se distingue y la intensidad del fonón está saturada en la región irradiada; luego decae al valor de referencia.

Si comparamos estos resultados con los de la irradiación con una fluencia menor, 1×10^{15} p/cm², vemos que con el GaAs ocurre lo que se esperaba. Al aumentar la fluencia, el daño generado es tan importante que las mediciones de Raman empiezan a mostrar la degradación cristalina. Sin embargo, con el InGaP el aumento en la intensidad del modo LO GaP es aún mayor con una menor fluencia. Esto indica que para observar algún efecto de degradación cristalina en el InGaP₂ es necesario una irradiación con mayor fluencia que en el caso del GaAs y, por lo

tanto, demuestra mayor tolerancia al daño por radiación.

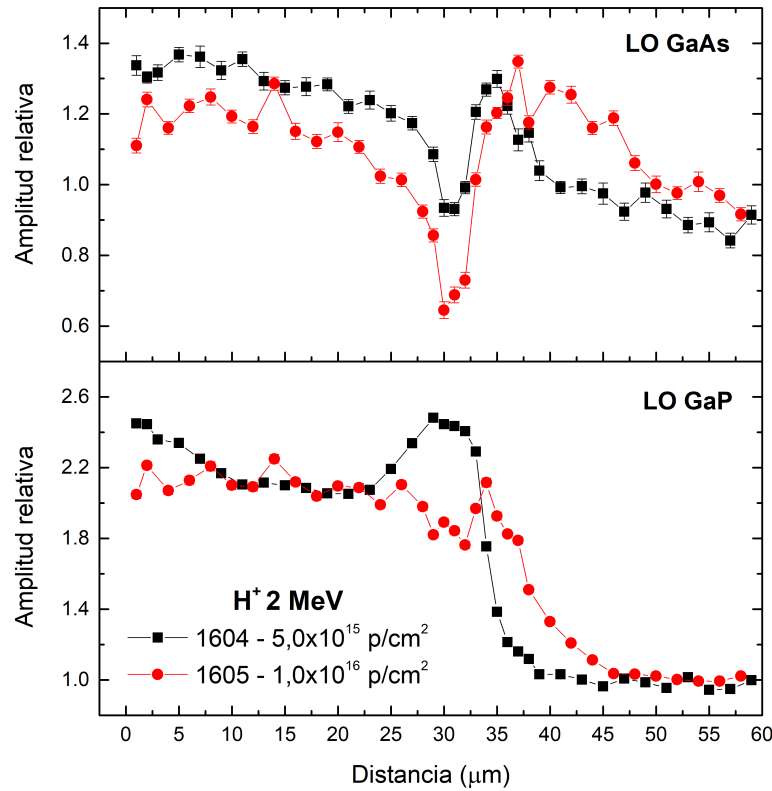


Figura 3.6: Amplitudes relativas de los fonones LO GaAs y LO GaP para muestras irradiadas con protones de 2 MeV con dos fluencias distintas.

3.3.2. Rango de protones en InGaP_2

En las mediciones anteriores se observó que el rango de los protones de 2 MeV en GaAs coincidía muy bien con la simulación. En cambio, en el InGaP pareciera haber una sobreestimación en el rango simulado. Para estudiar este efecto, se realizaron irradiaciones en el CAB del mismo tipo de muestras con protones con energías entre 1 MeV y 3 MeV y con una fluencia de 1×10^{15} p/cm². Se realizaron mediciones Raman utilizando un láser rojo (632,8 nm) y también mediciones de PL con un láser verde (514 nm); ambas mediciones realizadas en el CAC. Como se quiere analizar el efecto en la capa de InGaP, de las espectros Raman se extrajeron

3. Irradiaciones de muestras de InGaP₂ y GaAs con protones

los datos correspondiente al modo LO GaP y de las mediciones de PL se analizó la emisión correspondiente a dicha capa. Con estos datos se realizaron los perfiles de la figura 3.7, donde se muestra la amplitud del fonón LO GaP y la intensidad de PL de la capa de InGaP en función de la distancia. A fines comparativos, se agregaron las mediciones correspondiente a la muestra irradiada con 2 MeV.

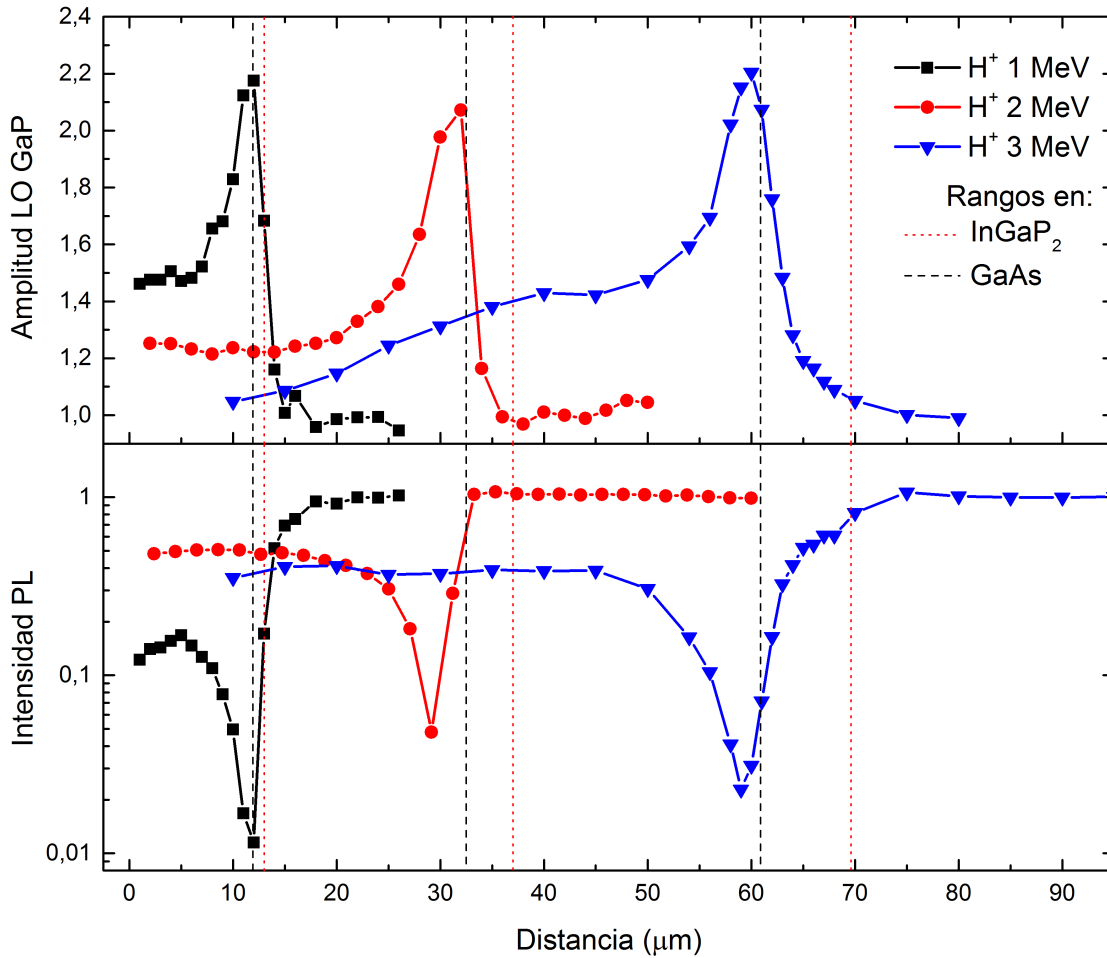


Figura 3.7: Muestras irradiadas con protones de diferentes energías y con una fluencia de 1×10^{15} p/cm². En la parte superior se muestra la amplitud del fonón LO GaP y en la inferior la intensidad de PL del InGaP. Los valores están normalizados al valor de la zona no irradiada. Con líneas punteadas se indican los respectivos rangos simulados con SRIM.

El comportamiento de las mediciones es el mismo que el observado anteriormente; tanto la intensidad del fonón como la de fotoluminiscencia se hacen máxima

y mínima, respectivamente, en la zona de implantación. En la figura se agregaron los rangos simulados con SRIM para cada energía de incidencia de los protones, para los materiales GaAs e InGaP. El rango que mejor explica las mediciones en la capa de InGaP es el del GaAs, con una diferencia de $1\ \mu\text{m}$ en todos los casos salvo en la medición de PL en la muestra irradiada a $2\ \text{MeV}$, donde es de $3\ \mu\text{m}$. A diferencia del resto de las mediciones, ésta fue realizada en la TU-Berlín y como fue al comienzo de esta investigación, se pudo haber cometido un error al definir el cero en el borde la muestra. Además, la medición de Raman correspondiente a esa muestra indica un rango de $32\ \mu\text{m}$ (mientras que la de PL indica $29\ \mu\text{m}$), lo cual refuerza la hipótesis del error cometido.

Se realizaron irradiaciones adicionales con protones de mayores energías utilizando el acelerador Tandem en el CAC y el método empleado en el capítulo 2 para obtener protones con energías de $3,85\ \text{MeV}$, $5,45\ \text{MeV}$, $6,70\ \text{MeV}$ y $8\ \text{MeV}$. Se determinó el rango de protones en la capa de InGaP utilizando la misma metodología que hasta ahora, es decir, analizando el modo LO GaP obtenido del espectro Raman. Los rangos de los protones en InGaP obtenidos experimentalmente se muestran en la figura 3.8, junto con las simulaciones de SRIM para GaAs e InGaP. Se puede ver que los rangos medidos para protones con energía entre 1 y $8\ \text{MeV}$ se encuentran todos por debajo de la simulación del SRIM para el InGaP y siguiendo la tendencia de los rangos del GaAs. Hay dos posibles explicaciones a este fenómeno: a) los rangos estimados con SRIM para InGaP son incorrectos, b) existe alguna interacción entre la capa de GaAs y la de InGaP que resulte en que el máximo de intensidad de los fonones del InGaP coincidan en la misma posición que el rango en el GaAs.

Un error en las simulaciones podría entenderse de la siguiente manera. El SRIM calcula el rango a través del *stopping power* del material y, en caso de tratarse de un compuesto, calcula su *stopping power* utilizando la regla de Bragg. Esta regla aproxima el *stopping power* de un compuesto como la suma de los *stopping powers* de los elementos individuales. Cualquier diferencia en los orbitales electrónicos o en la estructura de enlaces atómicos entre el compuesto y los materiales puros, causará que la regla de Bragg sea inexacta. En particular, el manual de SRIM aclara que existen compuestos que necesitan correcciones de hasta un $20\ \%$, principalmente

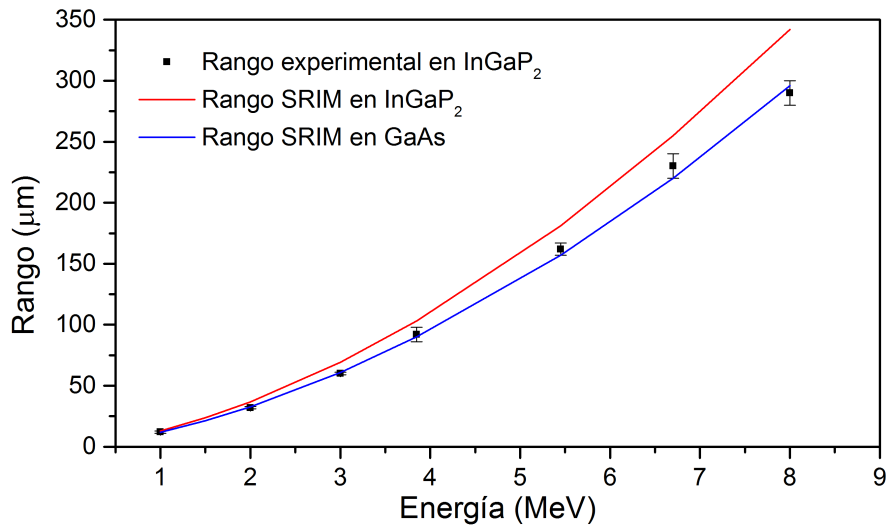


Figura 3.8: Rangos de protones en InGaP₂ obtenidos experimentalmente y los rangos simulados con SRIM para el mismo material y para GaAs.

los que contienen H, C, N, O y F. El programa incluye una opción para introducir estas correcciones, y lo que hace es aumentar o disminuir el *stopping power* del compuesto. En el caso del InGaP, un aumento del 40 % explicaría los rangos de protones medidos con energías menores a 4 MeV pero no así para los de mayores energía, que siguen con diferencias mayores al 10 %.

Para tratar de explicar lo observado como una interacción entre la capa de GaAs y la de InGaP, hay que basarse en trabajos con otros materiales, dado que no se encontraron en la literatura resultados relacionados con estos materiales. En un trabajo realizado por Tan et al. [38] analizaron la formación de defectos y la amorfización al irradiar con iones de Si en multicapas de GaAs y AlGaAs. Se conoce que el material AlGaAs presenta una resistencia al daño por radiación variable con el contenido de Al, aumentando su resistencia con la concentración de Al [39, 40]. Tan et al. caracterizaron las muestras irradiadas usando la técnica de *Rutherford backscattering* (RBS) para obtener información del daño en cada capa. Encontraron que la presencia de capas de AlGaAs adyacentes inhiben la formación de desorden cristalino en la interfaz con el GaAs, explicado por defectos móviles generados en la capa de AlGaAs que fluyen hacia las interfaces. Sin embargo,

cuando la interfaz se amorfiza, estos defectos actúan como sitios de nucleación que aumentan la fase amorfa en la capa de AlGaAs.

Teniendo en cuenta que la capa de InGaP tiene un espesor de 300 nm, podría suceder que los defectos generados en la capa de GaAs migren hacia la capa de InGaP, haciendo coincidir el rango en los dos materiales. Sin embargo, esto no explicaría por qué no se observa ningún cambio en las mediciones de PL ni Raman en la capa de InGaP para posiciones cercanas al rango simulado por SRIM en dicho material. En particular, en la muestra irradiada con protones de 3 MeV (figura 3.7), las simulaciones predicen que el rango debería ubicarse a $\sim 10 \mu\text{m}$ más allá de la posición del máximo medido del fonón. Esta distancia es suficiente para poder resolver un cambio en las mediciones; sin embargo eso no se observó.

3.4. Conclusión

Se estudió el daño por radiación en muestras de InGaP₂/GaAs al irradiar con protones con energías entre 1 y 8 MeV. Para analizar el rango de los iones y el daño generado a su paso, las muestras se irradiaron utilizando la misma metodología que en el capítulo anterior y se realizaron mediciones de espectroscopía Raman y PL. En ambos materiales se observó que la intensidad de los fonones LO GaAs y LO GaP se incrementaba, haciéndose máxima en la posición correspondiente al rango de los protones en GaAs simulado con SRIM. Al mismo tiempo, la señal de PL se hace mínima en la misma posición. Este aumento de la señal Raman es muy interesante debido a que va en contra del sentido común, ya que se esperaría que la señal disminuya al dañar el material. Se encontraron solamente dos referencias donde observan un resultado similar en muestras de GaAs muy dopadas, pero explican este cambio debido a la compensación de portadores libres. Dado que la capa de InGaP₂ está sin dopar y en el capítulo anterior se observó el mismo efecto en GaAs intrínseco, la explicación propuesta en esos trabajos no se puede aplicar a los resultados aquí obtenidos. Se realizaron irradiaciones con mayores fluencias con protones de 2 MeV y se logró observar que el fonón LO GaAs tenía una intensidad menor que una muestra sin irradiar, pero no así el fonón LO GaP que seguía con una intensidad mayor a la referencia. Una posible explicación para el aumento de

la señal Raman podría entenderse como una transferencia de energía al disminuir la señal de PL (y por lo tanto la recombinación radiativa), aumentando el canal de recombinación no radiativa que generaría este efecto.

Otro efecto que se observó, fue que el rango de los protones determinado experimentalmente en la capa de InGaP₂ era menor al rango simulado con SRIM y curiosamente coincidía con el rango de protones en el GaAs. En este punto no se logró dar una explicación satisfactoria, dado que una corrección en las simulaciones no explica el rango para todas las energías analizadas. También podría estar ocurriendo una interacción entre ambos materiales, donde al dañarse el GaAs influye en el InGaP, similar a lo observado en trabajos con multicapas de GaAs/AlGaAs. El problema de esta hipótesis es que adicionalmente se esperaría ver algún cambio en las mediciones para posiciones cercanas al rango de protones en InGaP que no fue observado.

Referencias

- [1] SolAero technologies. <https://solaerotech.com/products/space-solar-cells-coverglass-interconnected-cells-cic/>.
- [2] Azur Space. <http://www.azurspace.com/index.php/en/products/products-space/space-solar-cells>.
- [3] Spectrolab. https://www.spectrolab.com/photovoltaics.html#cells_cics.
- [4] S.R. Messenger, G.P. Summers, E.A. Burke, R.J. Walters, and M.A. Xapsos. Modeling solar cell degradation in space: A comparison of the NRL displacement damage dose and the JPL equivalent fluence approaches. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9(2):103–121, 2001.
- [5] M. Yamaguchi. Radiation-resistant solar cells for space use. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(1):31–53, 2001.
- [6] P.R. Sharps, D.J. Aiken, M.A. Stan, C.H. Thang, and N. Fatemi. Proton and

-
- electron radiation data and analysis of GaInP₂/GaAs/Ge solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(6):383–390, 2002.
- [7] M. Zazoui, M. Mbarki, A. Zin Aldin, J.C. Bourgoin, O. Gilard, and G. Strobl. Analysis of multijunction solar cell degradation in space and irradiation induced recombination centers. *Journal of Applied Physics*, 93(9):5080–5084, 2003.
- [8] S. Makham, M. Zazoui, G. C. Sun, and J. C. Bourgoin. Non-empirical prediction of solar cell degradation in space. *Semiconductor Science and Technology*, 20(8):699, 2005.
- [9] S.I. Sato, H. Miyamoto, M. Imaizumi, K. Shimazaki, C. Morioka, K. Kawano, and T. Ohshima. Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction solar cells irradiated with various-energy protons. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6–7):768–773, 2009.
- [10] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11–12):1818–1823, 2010.
- [11] E. Garmire, H. Stoll, A. Yariv, and R.G. Hunsperger. Optical waveguiding in proton-implanted GaAs. *Applied Physics Letters*, 21(3):87–88, 1972.
- [12] A.G. Foyt, W.T. Lindley, C.M. Wolfe, and J.P. Donnelly. Isolation of junction devices in GaAs using proton bombardment. *Solid-State Electronics*, 12(4):209–214, 1969.
- [13] J. Räsänen and E. Rauhala. Ranges of 1.0–2.7 MeV ¹H and ⁴He ions in GaAs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 93(1):1–4, 1994.
- [14] L.L. Abels, S. Sundaram, R.L. Schmidt, and J. Comas. Effects of implantation and annealing on the Raman spectrum of InP and GaAs. *Applications of Surface Science*, 9(1):2–13, 1981.

- [15] P. Murugan, R. Kesavamoorthy, S. Amirthapandian, R. Saravanan, K. Ramachandran, and N. Krishnamurthy. Raman study on H⁺-implantation effects in highly doped n-GaAs. *Physica B: Condensed Matter*, 315(1–3):56–63, 2002.
- [16] S.J. Pearton, J.M. Kuo, F. Ren, A. Katz, and A.P. Perley. Ion implantation doping and isolation of In_{0,5}Ga_{0,5}P. *Applied Physics Letters*, 59(12):1467–1469, 1991.
- [17] I. Danilov, J. P. de Souza, H. Boudinov, J. Bettini, and M.M.G. de Carvalho. Electrical isolation of InGaP by proton and helium ion irradiation. *Journal of Applied Physics*, 92(8):4261–4265, 2002.
- [18] H. Strusny, P. Ressel, K. Vogel, and J. Würfl. He implant-damage isolation of MOVPE grown GaAs/InGaP/InGaAsP layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 112(1):298–300, 1996.
- [19] M.A. Zaidi, M. Zazoui, and J.C. Bourgoin. Defects in electron irradiated GaInP. *Journal of Applied Physics*, 73(11):7229–7231, 1993.
- [20] J.R. Dekker, A. Tukiainen, R. Jaakkola, K. Väkeväinen, J. Lammasniemi, and M. Pessa. Majority carrier traps in proton-irradiated GaInP. *Applied Physics Letters*, 73(24):3559–3561, 1998.
- [21] J. Dekker, J. Oila, K. Saarinen, A. Tukiainen, W. Li, and M. Pessa. Cation and anion vacancies in proton irradiated GaInP. *Journal of Applied Physics*, 92(10):5942–5949, 2002.
- [22] C. Ascheron, J.P. Biersack, D. Fink, P. Goppelt, A. Manuaba, F. Paszti, and N.Q. Khanh. Study of proton-bombardment-induced radiation damage in elemental and compound semiconductors by RBS channeling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 68(1):443–449, 1992.
- [23] H.Y. Kim, J.A. Freitas jr, and J. Kim. Probing proton irradiation effects in GaN by micro-Raman spectroscopy. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(2):26004, 2011.

-
- [24] H.C. Huang, Jerry I. Dadap, O. Gaathon, I.P. Herman, R.M. Osgood, S. Bakhru, and H. Bakhru. A micro-Raman spectroscopic investigation of He⁺-irradiation damage in LiNbO₃. *Optical Materials Express*, 3(2):126, 2013.
- [25] S. Limandri, C. Olivares, L. Rodriguez, G. Bernardi, and S. Suárez. PIXE facility at Centro Atómico Bariloche. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 318, Part A:47–50, 2014.
- [26] N. Fazzini, H. Gonzalez, E. Perez Ferreira, S. Tau, A. Tersigni, and E. Ventura. Status report on the Buenos Aires Tandem Facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 244(1):20 – 26, 1986.
- [27] S. Adachi. *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles*. Springer US, 2012.
- [28] H. Lee, D. Biswas, M.V. Klein, H. Morkoç, D.E. Aspnes, B.D. Choe, J. Kim, and C.O. Griffiths. Study of strain and disorder of In_xGa_{1-x}P/(GaAs, graded GaP) (0.25 ≤ x ≤ 0.8) using spectroscopic ellipsometry and Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 75(10):5040–5051, 1994.
- [29] S. Adachi. GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*, 58(3):R1–R29, 1985.
- [30] R.G. Wilson and V.R. Deline. Ion channeling in GaAs: Si, S, Se, and Te. *Applied Physics Letters*, 37(9):793–796, 1980.
- [31] A. Pinczuk, G. Abstreiter, R. Trommer, and M. Cardona. Raman scattering by wavevector dependent coupled plasmon - LO phonons of n - GaAs. *Solid State Communications*, 21(10):959–962, 1977.
- [32] S.M. Spitzer and J.C. North. Electrical and optical properties of proton-bombarded gallium phosphide. *Journal of Applied Physics*, 44(1):214–219, 1973.

- [33] S.J. Pearton. Ion implantation for isolation of III-V semiconductors. *Materials Science Reports*, 4(6):313–363, 1990.
- [34] C.S. Rama Rao, S. Sundaram, R.L. Schmidt, and J. Comas. Study of ion-implantation damage in GaAs:Be and InP:Be using Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 54(4):1808–1815, 1983.
- [35] M. Holtz, R. Zallen, O. Brafman, and S. Matteson. Raman-scattering depth profile of the structure of ion-implanted GaAs. *Physical Review B*, 37(9):4609–4617, 1988.
- [36] M. Kitajima. Defects in crystals studied by Raman scattering. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 22(4):275–349, 1997.
- [37] N. Dharmarasu, B. Sundarakkannan, R. Kesavamoorthy, K.G.M. Nair, and J. Kumar. Raman scattering studies in H⁺ and He⁺ implanted n-GaAs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 145(3):395–400, 1998.
- [38] H.H. Tan, C. Jagadish, J.S. Williams, J. Zou, and D.J.H. Cockayne. Ion damage buildup and amorphization processes in GaAs–Al_xGa_{1–x}As multilayers. *Journal of Applied Physics*, 80(5):2691–2701, 1996.
- [39] I. Jenčič, M.W. Bench, I.M. Robertson, M.A. Kirk, and J. Peternej. A comparison of the rates of amorphization in the Al_xGa_{1–x}As/GaAs system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 59-60:458–461, 1991.
- [40] J.S. Williams, C. Jagadish, A. Clark, G. Li, and C.A. Larsen. Damage accumulation and amorphization in GaAs-AlGaAs structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 74(1-2):80–83, 1993.

Capítulo 4

Irradiaciones de muestras de InGaP₂ y GaAs con iones de He, Li y Be

En el capítulo anterior se observó que las intensidades de los fonones del GaAs y del InGaP₂ aumentaban al ser irradiados con protones (H⁺). Al incrementar la fluencia de irradiación hasta 1×10^{16} p/cm² se observó una degradación en el modo LO GaAs pero no así en el modo LO GaP. Dado que seguir aumentando la fluencia en las irradiaciones con H⁺ implicaba tiempos muy largos y se volvía poco práctico, se decidió irradiar con iones más pesados para estudiar el comportamiento del fonón LO GaP. Para ello, se realizaron irradiaciones con iones de He, Li y Be sobre las mismas muestras utilizadas anteriormente de InGaP₂/GaAs, las cuales fueron caracterizadas con mediciones de espectroscopía Raman y fotoluminiscencia. Las irradiaciones fueron realizadas en el acelerador Tandem del CAB de la CNEA con la colaboración del Dr. Sergio Suárez del grupo de Colisiones Atómicas, mientras que las mediciones se realizaron en el CAC con la colaboración del Lic. Emiliano Di Liscia del Departamento Física de la Materia Condensada.

4.1. Introducción

En el capítulo anterior se mostraron las capacidades de las técnicas de espectroscopía Raman y PL para estudiar el daño por radiación en todo el recorrido de los iones dentro de la muestra, hasta el punto de implantación. Generalmente, en otros trabajos no se utiliza la geometría propuesta en éste y las muestras son irradiadas de forma perpendicular a la superficie, lo que dificulta el estudio en función de la profundidad. La técnica comúnmente empleada es SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), con la cual se mide directamente la concentración del ion implantado en función de la profundidad, pero las distancias analizadas son del orden de pocos micrones [1–4]. Otro método empleado son mediciones de RBS (*Rutherford Backscattering*) que junto con la técnica de *channeling*, se puede estimar la densidad de defectos generados por la implantación en función de la profundidad [5–8]. Para aplicar técnicas ópticas de caracterización y medir a diferentes profundidades de penetración, es necesario atacar la muestra químicamente en forma secuencial. Esto tiene la desventaja que se convierte en un método destructivo. Por ejemplo, en el trabajo de Shwe *et al.* [9] miden los perfiles de daño generado por la implantación de iones de Ar^+ y He^+ en GaAs utilizando una técnica óptica denominada fotorreflectancia, logrando medir hasta distancias del orden de 500 nm con muy buena resolución. Por otro lado, en el trabajo de Erman *et al.* [10] utilizan elipsometría en muestras de GaAs irradiadas con Be^+ pero con resultados no tan precisos.

Con respecto a trabajos que utilicen espectroscopía Raman como técnica de caracterización, en el trabajo de Holtz *et al.* [11] irradian muestras de GaAs con iones de Be^+ de 45 keV a diferentes fluencias y también realizan un ataque químico para estudiar el daño en profundidad. Observan un corrimiento en la energía del modo LO, un aumento en el ancho de línea y una disminución en su intensidad producto de la microcristalización del material junto con una fase amorfa. Lo mismo concluyen Rao *et al.* [12] en muestras de GaAs e InP irradiadas con Be^+ y a fluencias de 1×10^{15} p/cm². Además observan, en los espectros Raman, la aparición de fonones no sólo correspondientes al centro de la zona de Brillouin (punto Γ) sino también los correspondientes a otros puntos críticos de la zona (como X , L ,

K). Esto último se debe al alto grado de desorden del material producido por la radiación, que relaja las reglas de selección volviendo permitidos modos que son prohibidos en los sistemas cristalinos.

En irradiaciones con iones de Li en semiconductores III-V no se encontraron muchos antecedentes. En el trabajo de Mishra *et al.* [13] irradian sustratos de GaAs sin dopar con Li^{3+} de 50 MeV y observan mediante espectroscopía Raman una fase amorfa para fluencias mayores a 3×10^{13} p/cm². Sin embargo, Kabiraj y Ghosh [14] no observan cambios en los espectros Raman para las mismas condiciones de irradiación pero sugieren que ocurre una pasivación de defectos hasta fluencias del mismo orden de magnitud.

En irradiaciones con iones de He, hay que destacar los trabajos de Dharmarasu *et al.* [15, 16], donde irradian sustratos de GaAs e InP dopados tipo n. En ambos materiales observan un incremento en la intensidad del modo LO junto con una disminución en su ancho hasta fluencias del orden de 10^{15} p/cm²; mientras que para fluencias más altas el desorden cristalino genera que el modo LO se ensanche y disminuya su intensidad. Este incremento en la intensidad de Raman y la disminución en el ancho del modo LO, que también lo observaron en las irradiaciones con H^+ , son explicadas por la compensación de carga en los materiales. La compensación genera que haya menos *scattering* de los electrones libres con los fonones, disminuyendo así el ancho del modo Raman. El cambio en intensidad lo explican por una disminución en la parte imaginaria del índice de refracción, lo que produce un aumento de la penetración del láser en la muestra y, por consiguiente, un aumento en el volumen de *scattering*, incrementando así la intensidad del modo Raman. Los trabajos de Dharmarasu *et al.* son los únicos encontrados en literatura donde observan dicha tendencia en los modos Raman al irradiar muestras con iones. Sin embargo, como la dirección de irradiación, al igual que las mediciones Raman, fueron perpendiculares a la superficie de la muestra, no hicieron ningún estudio en función de la profundidad. Además, la profundidad de penetración del láser es menor al rango de los iones, por lo que el volumen medido corresponde a la región con menos daño dentro de la muestra.

En este capítulo se muestra un estudio sistemático en muestras de $\text{InGaP}_2/\text{GaAs}$ irradiadas con iones de He, Li y Be a diferentes fluencias, utilizando la geometría

de irradiación desde la sección transversal a la superficie para analizar el daño a lo largo de la trayectoria de los iones. La elección de esos iones se debió a que son los elementos más livianos después del hidrógeno, lo cual permite obtener rangos de varios micrones en las muestras utilizadas. La energía de cada ion depende de forma proporcional a su estado de carga para un valor fijo del potencial electrostático del acelerador, es decir, cuanto mayor es el estado de carga mayor será la velocidad del ion. Sin embargo, la cantidad de partículas cargadas disminuyen con el estado de carga, generando que el flujo del haz sea menor. Considerando esta relación de compromiso entre la energía del ion y su flujo para obtener rangos razonables y que los tiempos de irradiación sean realizables, se optó por utilizar los estados de carga 1+, 2+ y 3+ para He, Li y Be, respectivamente. Utilizando una tensión de terminal en el acelerador de 1,5 MeV, las energías para cada uno de ellos fueron de 3 MeV, 4,5 MeV y 6 MeV, respectivamente. Los iones de He se generaron con una fuente de radio frecuencia tipo Alphasross, mientras que los iones de Li y Be con una fuente NEC SNICS-II a partir de cátodos de Litio metálico y óxido de Berilio, respectivamente.

Utilizando el SRIM se simularon los perfiles de vacancias generados por los 3 iones utilizados en ambos materiales, los cuales se muestran en la figura 4.1. En el caso del GaAs la densidad utilizada fue de $5,32 \text{ g/cm}^3$ y para el InGaP₂ de $4,47 \text{ g/cm}^3$ [17]. Las energías umbrales para cada átomo fueron de 6,7 eV para In, 8,8 eV para Ga y P, y 10,1 eV para As [18]. A medida que se aumenta la masa del ion incidente, el perfil de daño generado se corre hacia distancias menores debido al incremento en el poder de frenado y, al mismo tiempo, la cantidad de defectos generados también aumenta. Integrando el número de vacancias en función de la distancia, se obtiene la cantidad de defectos generados por cada ion incidente, los cuales se muestran en la tabla 4.1. Si bien, como se dijo anteriormente, los valores absolutos de vacancias simulados no son estrictamente reales, sus valores relativos van a permitir comparar el daño generado en un mismo material con iones diferentes.

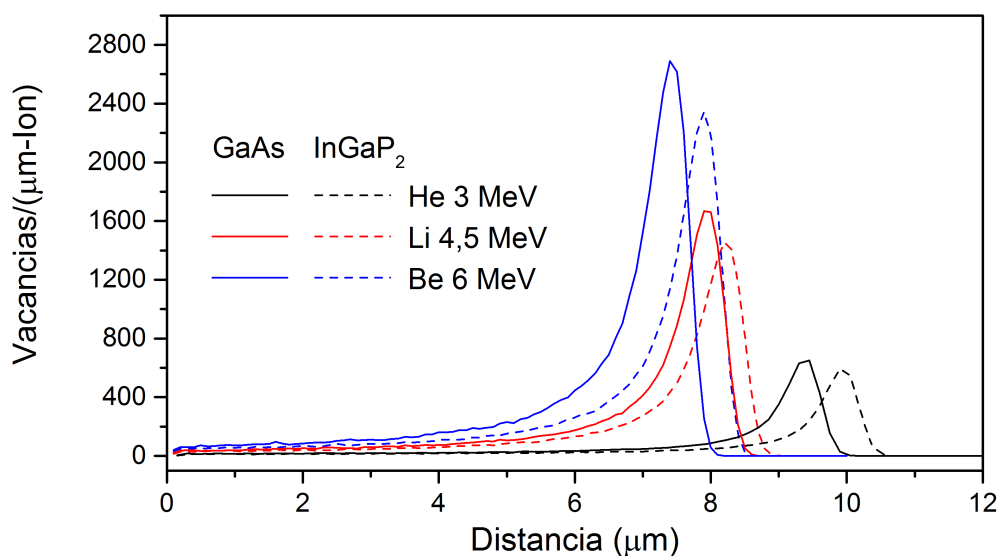


Figura 4.1: Perfiles de vacancias simulados con SRIM al incidir iones de He, Li y Be en GaAs e InGaP₂.

Tabla 4.1: Número de vacancias por ion generadas por diferentes proyectiles en un blanco de InGaP₂ y GaAs, simuladas con SRIM.

	He 3 MeV	Li 4,5 MeV	Be 6 MeV
InGaP ₂	677	1842	2888
GaAs	776	2088	3382

4.2. Irradiación con iones de He⁺ de 3 MeV

Se generó un haz de iones de He⁺ con una energía de 3 MeV y una corriente de 10 ± 1 nA, con el cual se irradiaron 3 muestras con fluencias entre 10^{14} y 10^{15} p/cm². La geometría de irradiación fue la misma que la utilizada en las irradiaciones con H⁺ descritas en el capítulo 3. Los tiempos de irradiación y las fluencias totales para cada muestra se detallan en la tabla 4.2. Los rangos de estos iones simulados con SRIM en InGaP₂ y para GaAs fueron de $9,9 \pm 0,4$ μm y $9,3 \pm 0,4$ μm, respectivamente

Se realizaron las mediciones de espectroscopía Raman utilizando el láser verde (532 nm), haciendo un barrido sobre la superficie de las muestras en la dirección de

Tabla 4.2: Valores de fluencia para las muestras irradiadas con iones de He^+ de 3 MeV de energía y el tiempo de irradiación en cada una de ellas.

Muestra	1607	1608	1609
Fluencia (p/cm^2)	5×10^{14}	1×10^{15}	2×10^{15}
Tiempo (s)	242	556	1227

incidencia de los iones, como se explicó anteriormente. En la figura 4.2 se muestran los espectros correspondientes a una distancia de $9 \mu\text{m}$ desde el borde de cada muestra, que es la posición donde se observa mayor cambio en el espectro de fonones. A fines comparativos, se incluyó el espectro de una muestra de referencia sin irradiar. Al aumentar la dosis, el fonón LO GaAs disminuye su amplitud hasta desaparecer así como el modo LO GaP se ve fuertemente deteriorado. Este modo es el que sufre mayores cambios en el InGaP, seguido por el LO InP. Es interesante observar que el TO GaP empieza a resolverse alrededor de 370 cm^{-1} en la muestra 1609, mientras que el TO InP se ensancha ligeramente.

Se ajustaron los espectros para cada posición con la misma metodología empleada anteriormente. En los picos correspondientes a los fonones LO GaAs y LO GaP se observó un pequeño corrimiento en sus posiciones hacia energías menores,

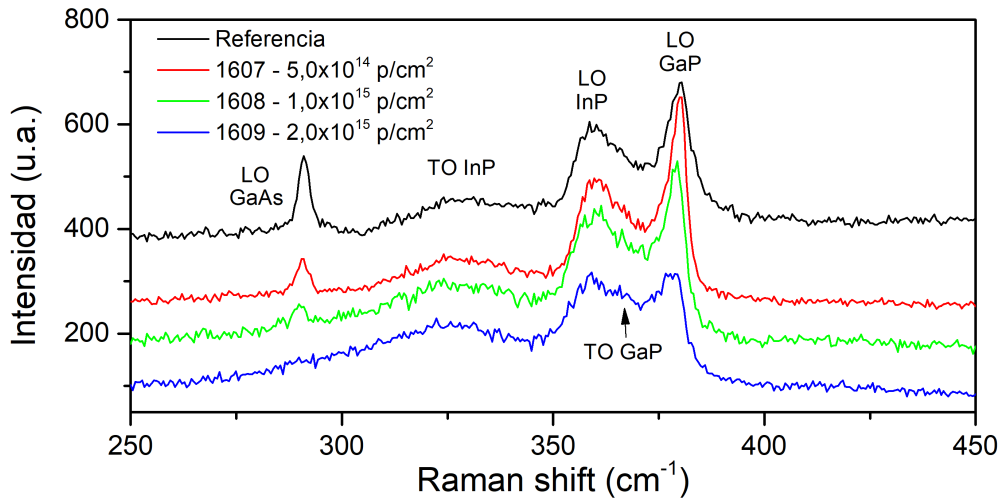


Figura 4.2: Espectros Raman de las muestras irradiadas con iones de He^+ de 3 MeV medidos a $9 \mu\text{m}$ del borde donde inciden los iones.

como en los casos anteriores. El mayor corrimiento lo presenta la muestra con mayor fluencia (1609) a una distancia de $9\ \mu\text{m}$, con un valor de $\sim 1\ \text{cm}^{-1}$ en ambos picos. Con respecto a los anchos de dichos picos, no se observaron variaciones mayores a los errores de ajuste ni tampoco una tendencia clara. Por otro lado, sus amplitudes sí presentan variaciones importantes e interesantes, las cuales están graficadas en la figura 4.3. La amplitud del fonón LO GaAs en la zona irradiada (los primeros $10\ \mu\text{m}$) es menor a la de referencia para todas las muestras. El mínimo de amplitud coincide muy bien con el rango de los iones de He^+ en GaAs simulado con SRIM (indicado con línea punteada en el gráfico). Además, se puede observar que a medida que se aumenta la fluencia la amplitud del fonón disminuye, hasta anularse en la muestra 1609. Para distancias mayores al rango de los iones, la amplitud vuelve a crecer superando el valor de referencia en un 30 %, para luego converger a dicho valor a una distancia de $16\ \mu\text{m}$ aproximadamente. Si bien este efecto es algo sutil y podría asociarse al error en la medición, en la amplitud del fonón LO GaP se ve un efecto similar y más adelante se mostrará que también está presente en irradiaciones con iones más pesados.

Analizando la amplitud del fonón LO GaP en función de la distancia, se observa un perfil similar al del LO GaAs, con una disminución cerca del rango de los iones. Sin embargo, los valores se encuentran claramente por encima del de referencia en toda la zona irradiada. Recién con la dosis más alta (muestra 1609) se observa que la amplitud del modo LO GaP cae por debajo del valor de referencia a los $9\ \mu\text{m}$ de distancia. Para distancias mayores, se observa una región de transición similar a la observada en el modo LO GaAs pero en este caso con un aumento brusco de la amplitud, casi duplicando el valor de referencia. Luego, disminuye gradualmente para converger a 1 después de $16\ \mu\text{m}$ aprox.

Los rangos de los iones de He^+ simulados tanto en InGaP_2 y en GaAs corresponden a valores muy cercanos entre sí, con una diferencia menor a $1\ \mu\text{m}$. Como se está trabajando con una resolución espacial de la misma magnitud, es muy difícil detectar esta diferencia en las mediciones. Los datos de la figura 4.3 indican que la amplitud de ambos fonones muestran un cambio importante en la misma posición, que corresponde a $\sim 9\ \mu\text{m}$ de penetración y, en principio, se correlaciona mejor con el rango en GaAs.

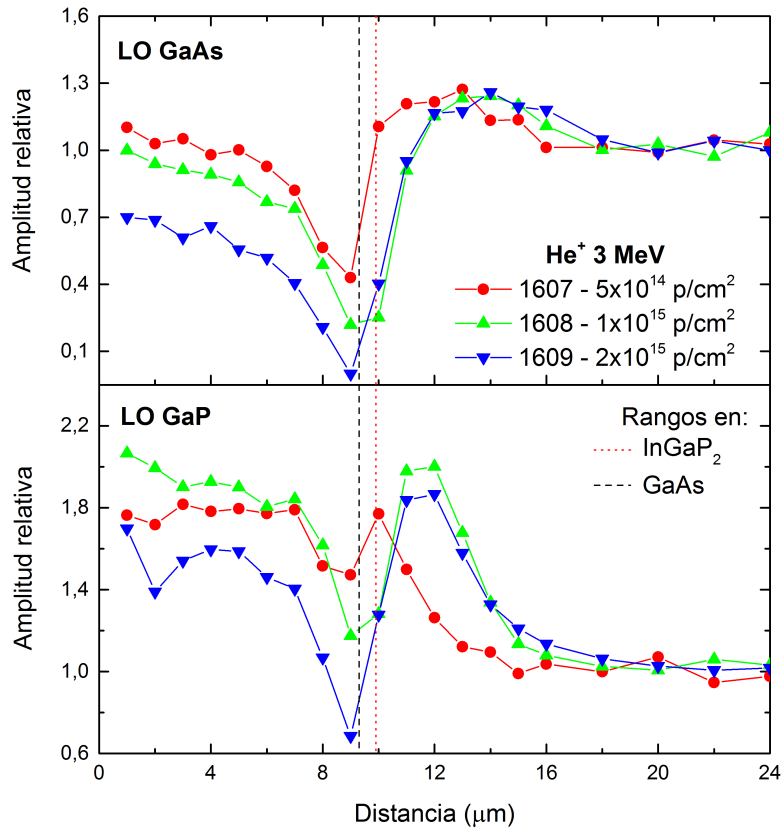


Figura 4.3: Perfiles de las amplitudes de los fonones LO GaAs y LO GaP en función de la distancia de penetración para 3 muestras irradiadas con iones de 3 MeV de He⁺ a diferentes fluencias. Las líneas punteadas corresponden a los rangos de dichos iones en InGaP₂ y GaAs simulados con SRIM.

Paralelamente se realizaron mediciones de fotoluminiscencia a 300K para tratar de obtener más información de lo que está ocurriendo. En la figura 4.4 se muestran los perfiles de intensidades de fotoluminiscencia de los dos materiales en función de la distancia desde el borde irradiado normalizados a la región sin irradiar. En el GaAs no se observa fotoluminiscencia en la región irradiada e incluso tampoco se detectó señal hasta los 15 μm de distancia. Con respecto al InGaP, sólo la muestra irradiada con menos fluencia (1607) emite fotoluminiscencia en la zona irradiada pero con una intensidad muy débil que se anula antes de la posición de implantación de los iones. Luego se vuelve a detectar señal en las 3 muestras entre los 10 y 12 μm.

La ausencia de señal de PL para distancias mayores al rango, indica que en esa región existen defectos que propician mecanismos de recombinación no radiativos. Además se observa que en el GaAs las distancias implicadas (en lo referido a la ausencia de emisión) son mayores a las del InGaP. Esto puede indicar dos cosas: a) que la extensión de la región dañada en el GaAs es mayor que en el InGaP₂ y/o b) como el InGaP₂ es más resistente al daño por radiación que el GaAs, su señal se recupera antes que en el GaAs.

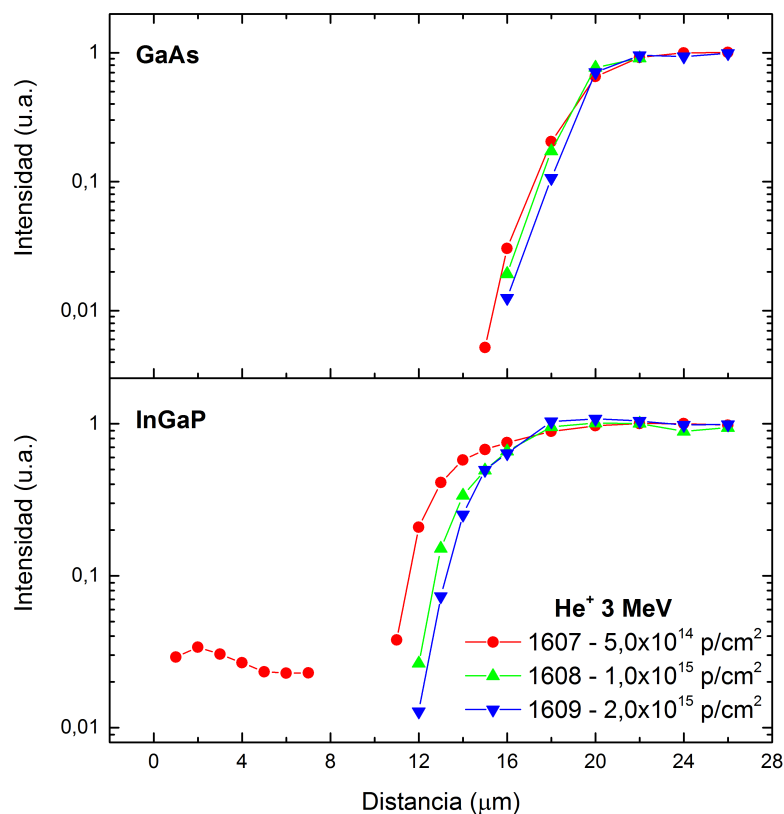


Figura 4.4: Intensidad de la emisión de fotoluminiscencia a 300K usando un láser de 514nm como fuente de excitación en las muestras irradiadas con iones de He^+ .

4.3. Irradiación con iones de Li^{2+} de 4,5 MeV

Se irradiaron 3 muestras con iones de Li^{2+} con una energía de 4,5 MeV aplicando la misma metodología que en la sección 4.2. La corriente utilizada fue de 22 ± 1 nA, con fluencias del orden de 10^{14} p/cm². Los tiempos de irradiación y las fluencias totales para cada muestra se detallan en la tabla 4.3. Los rangos de estos iones simulados con SRIM en InGaP₂ y para GaAs fueron de de $8,2 \pm 0,4$ μm y $7,9 \pm 0,4$ μm , respectivamente

Tabla 4.3: Valores de fluencia para las muestras irradiadas con iones de Li^{2+} de 4,5 MeV de energía y el tiempo de irradiación en cada una de ellas.

Muestra	1610	1611	1612
Fluencia (p/cm ²)	1×10^{14}	$2,5 \times 10^{14}$	5×10^{14}
Tiempo (s)	48	118	240

En la figura 4.5 se muestran los espectros Raman de las 3 muestras a una distancia de 8 μm . El comportamiento del fonón LO GaAs es similar al anterior; su amplitud disminuye cuando aumenta la fluencia, hasta desaparecer completamente en la muestra irradiada a 5×10^{14} p/cm². En cambio, el LO GaP y el LO InP presentan amplitudes mayores a la de referencia en la muestra 1610, y luego disminuyen alcanzando valores similares a la muestra sin irradiar.

En la figura 4.6 están graficados los perfiles de las amplitudes de los modos LO GaAs y LO GaP en función de la distancia. Se observa una buena correspondencia entre el rango de los iones de Li simulado y el cambio de tendencia en ambos fonones. En la muestra 1610, la amplitud del fonón del GaAs es mayor a 1 en la región irradiada y también en la zona posterior, indicando una región de transición. Por el contrario, en las muestras 1611 y 1612, en los primeros micrones de distancia su amplitud es mayor a 1 pero empieza a disminuir rápidamente al llegar a los 8 μm . Luego, también se observa una región de transición hasta los 16 μm aproximadamente.

Por otro lado, el modo LO GaP presenta intensidades mayores a 1 pero con un cambio de comportamiento apreciable con la fluencia. En la muestra 1610, el perfil de amplitud es proporcional al perfil de vacancias simulado (ver la figura 4.1),

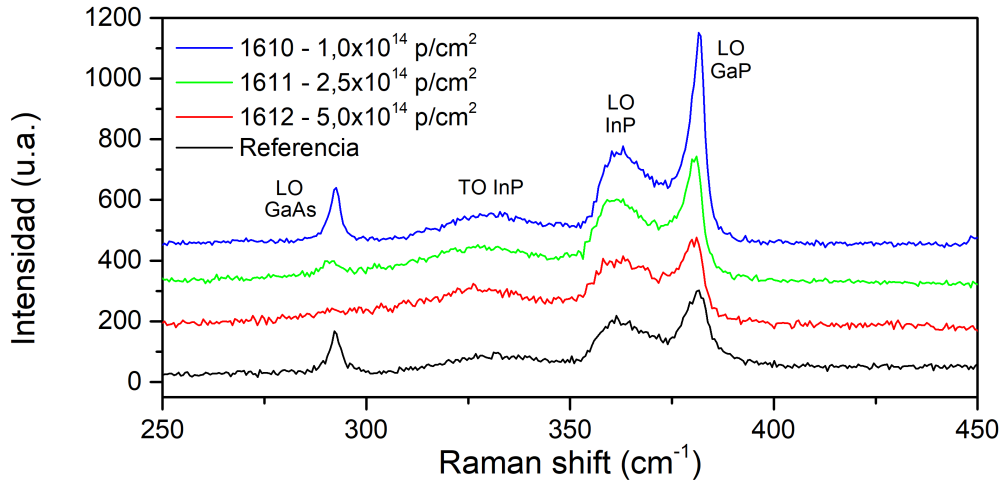


Figura 4.5: Espectros Raman de las muestras irradiadas con iones de Li^{2+} de 4,5 MeV medidos a 8 μm del borde donde inciden los iones.

alcanzando un valor máximo de 2 veces al de la zona sin irradiar en $\sim 8 \mu\text{m}$. Este comportamiento es similar al que se observó irradiando con H^+ pero no así en la muestra irradiada con menor fluencia con iones de He (figura 4.3). Para entender esta diferencia consideremos las vacancias totales generadas por los iones de He y Li en InGaP_2 (tabla 4.1). Multiplicando dichas vacancias por la fluencia de las muestras 1607 y 1610, se obtienen los valores totales de vacancias que son aproximadamente de $3,4 \times 10^{17}$ y $1,8 \times 10^{17}$, respectivamente. Esto indica que a pesar de que la muestra 1610 fue irradiada con un ion más pesado que la muestra 1607, como la fluencia fue 5 veces menor el daño total generado es también menor. Al aumentar la fluencia, se observa un perfil en la amplitud del modo LO GaP invertido respecto del anterior, en las muestras 1611 y 1612, con un mínimo en la misma región. En la muestra 1611, la intensidad del modo parece saturarse en los primeros micrones de distancia con una amplitud del doble que la región no irradiada y que coincide con el máximo de amplitud de la muestra 1610. Con la fluencia más alta (muestra 1612), el daño aumenta y los valores relativos de amplitud disminuyen alcanzando un valor menor a 1 en la zona de implantación. Es importante notar que en las muestras más dañadas se observa claramente una región de transición luego de la zona de implantación que se extiende hasta unos 12 μm .

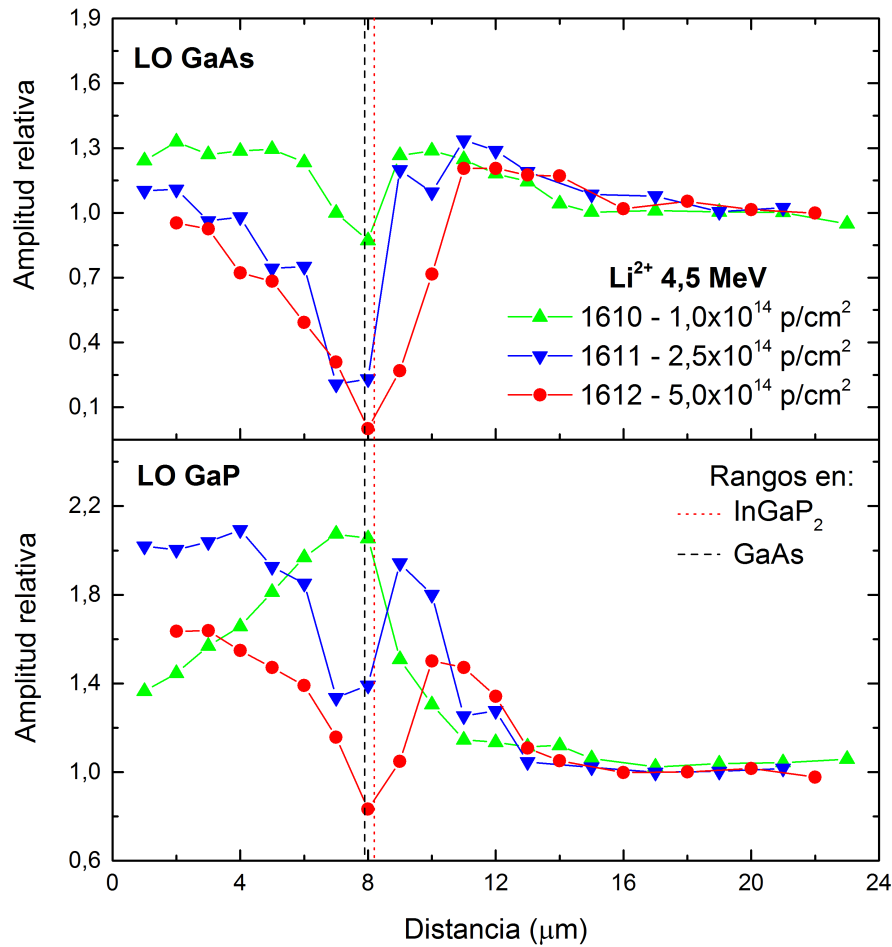


Figura 4.6: Perfiles de las amplitudes de los fonones LO GaAs y LO GaP en función de la distancia de penetración para 3 muestras irradiadas con iones de 4,5 MeV de Li^{2+} a diferentes fluencias. Las líneas punteadas corresponden a los rangos de dichos iones en InGaP_2 y GaAs simulados con SRIM.

En la figura 4.7 se muestran los perfiles de intensidades de PL para las 3 muestras. En el GaAs no se observa señal de PL en la región irradiada, incluso para la menor fluencia utilizada. En la muestra 1610 se empieza a detectar señal de PL a partir de $12 \mu\text{m}$, mientras que para las muestras con mayores fluencias esta distancia crece a $\sim 14 \mu\text{m}$. Este corrimiento de la señal de PL con la fluencia, que también parece estar presente en las muestras irradiadas con He, indicaría que luego de la posición de implantación de los iones se genera un daño que crece con la fluencia.

En la capa de InGaP_2 , la señal de PL disminuye con la fluencia en la zona irradiada hasta que en la muestra 1612 no se detecta emisión. En la muestra 1610, que no presenta región de transición en las mediciones de Raman, la señal de PL empieza a aumentar desde los $8\ \mu\text{m}$ (valor muy cercano a los rangos simulados). Además, la intensidad de PL cerca del borde es mayor que en la muestra 1607 (ver figura 4.4), lo cual corrobora que esta muestra sufrió menos daño. Por otro lado, en las muestras 1611 y 1612 se logra detectar señal de PL en la capa de InGaP_2 a distancias menores que en la capa de GaAs, como ocurrió en el caso de la irradiación con He.

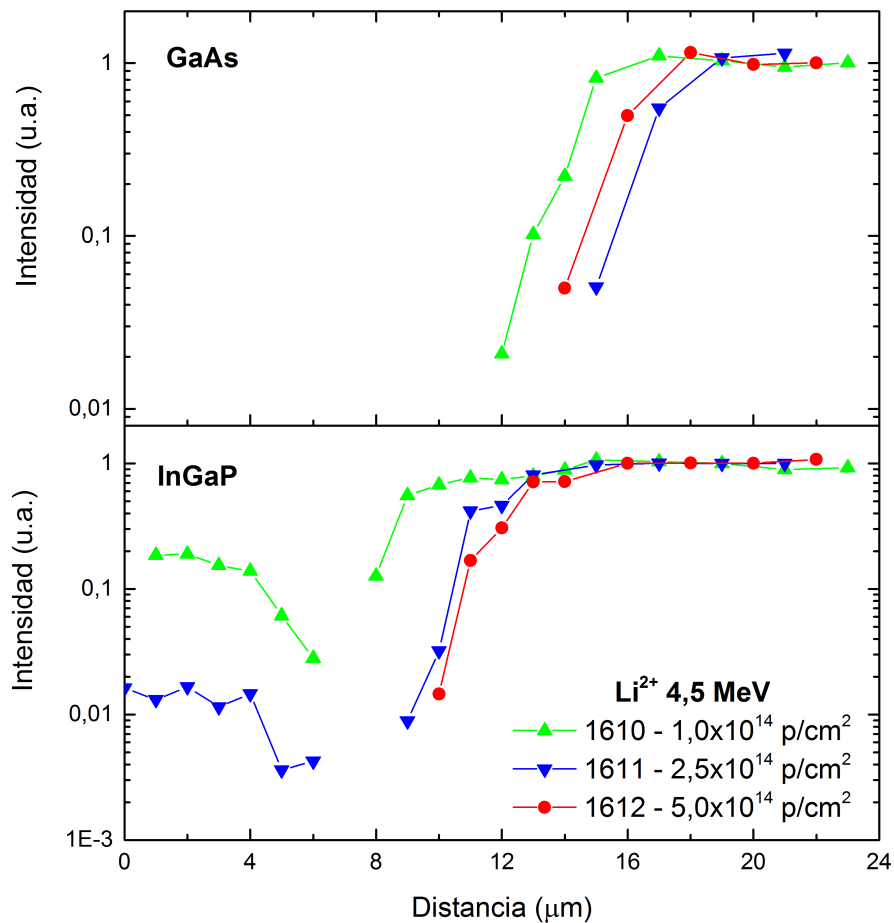


Figura 4.7: Intensidad de la emisión de fotoluminiscencia a 300 K usando un láser de 514 nm como excitación en las muestras irradiadas con iones de Li^{2+} .

4.4. Irradiación con iones de Be^{3+} de 6 MeV

Siguiendo con la misma metodología que en los dos casos anteriores, se irradiaron 3 muestras con iones de Be^{3+} con una energía de 6 MeV. La corriente utilizada fue de 5 ± 1 nA, con fluencias del orden de 10^{14} p/cm². Los tiempos de irradiación y las fluencias totales para cada muestra se detallan en la tabla 4.4. Los rangos de estos iones simulados con SRIM en InGaP₂ y para GaAs fueron de $7,8 \pm 0,4$ μm y $7,4 \pm 0,4$ μm , respectivamente

Tabla 4.4: Valores de fluencia para las muestras irradiadas con iones de Be^{3+} de 6 MeV de energía y el tiempo de irradiación en cada una de ellas.

Muestra	1615	1616	1617
Fluencia (p/cm ²)	6×10^{13}	1×10^{14}	6×10^{14}
Tiempo (s)	178	342	2203

En la figura 4.8 se grafican los espectros Raman de las 3 muestras a una distancia desde el borde donde inciden los iones de 7 μm . En las muestras irradiadas con menores fluencias (1615 y 1616), el modo LO GaAs aparece con una intensidad menor a la referencia mientras que el modo LO GaP es más intenso. El espectro de la muestra irradiada con 6×10^{14} p/cm² (1617) aparece extremadamente deforma-

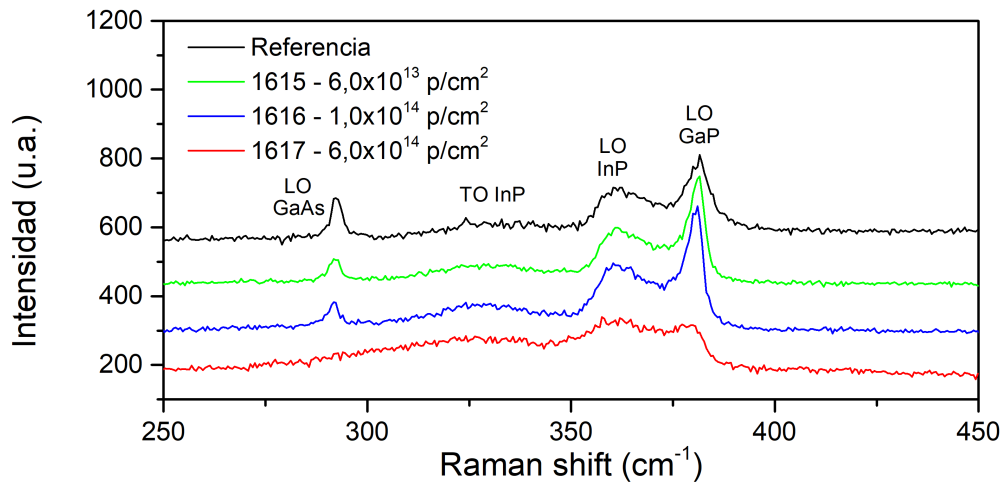


Figura 4.8: Espectros Raman de las muestras irradiadas con iones de Be^{3+} de 6 MeV medidos a 7 μm del borde donde inciden los iones.

do, sin señal del modo LO GaAs y con una intensidad muy baja el modo LO GaP. Es interesante notar también que los modos LO y TO del InP se siguen observando pero con un ancho bastante mayor.

En la figura 4.9 se muestran las amplitudes de los modos LO GaAs y LO GaP en función de la distancia. Los perfiles obtenidos presentan un comportamiento similar a los casos anteriores. A pesar de haber irradiado con un ion más pesado, se siguen encontrando zonas irradiadas donde las amplitudes de los modos de Raman presentan amplitudes mayores a la muestra sin irradiar. En este caso, también se

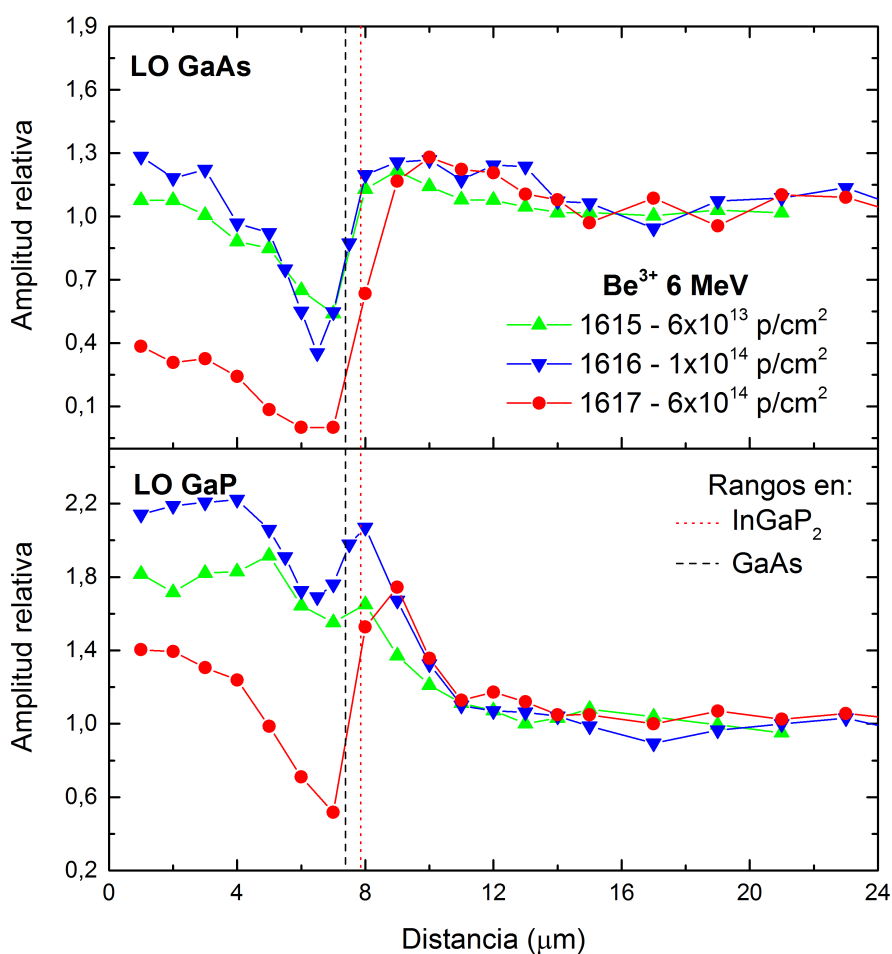


Figura 4.9: Perfiles de las amplitudes de los fonones LO GaAs y LO GaP en función de la distancia de penetración para 3 muestras irradiadas con iones de 6 MeV de Be^{3+} a diferentes fluencias. Las líneas punteadas corresponden a los rangos de dichos iones en InGaP_2 y GaAs simulados con SRIM.

observa una región de transición con amplitudes mayores a la referencia entre 9 y 14 μm para el LO GaAs y entre 8 y 12 μm para el LO GaP, pero en estas muestras dicha región parece ser menos intensa que en las muestras anteriores. El modo LO GaP curiosamente sigue mostrando intensidades mayores a 1 en las muestras 1615 y 1616 dentro de la zona irradiada. Recién con una fluencia de 6×10^{14} p/cm² se logra observar que este modo se degrada, alcanzando una amplitud mínima a 7 μm de distancia.

También se realizaron mediciones de PL sobre estas muestras y las intensidades de las emisiones se muestran en la figura 4.10. En la región irradiada no se detectó señal de luminiscencia en ninguna muestra, salvo los primeros micrones en

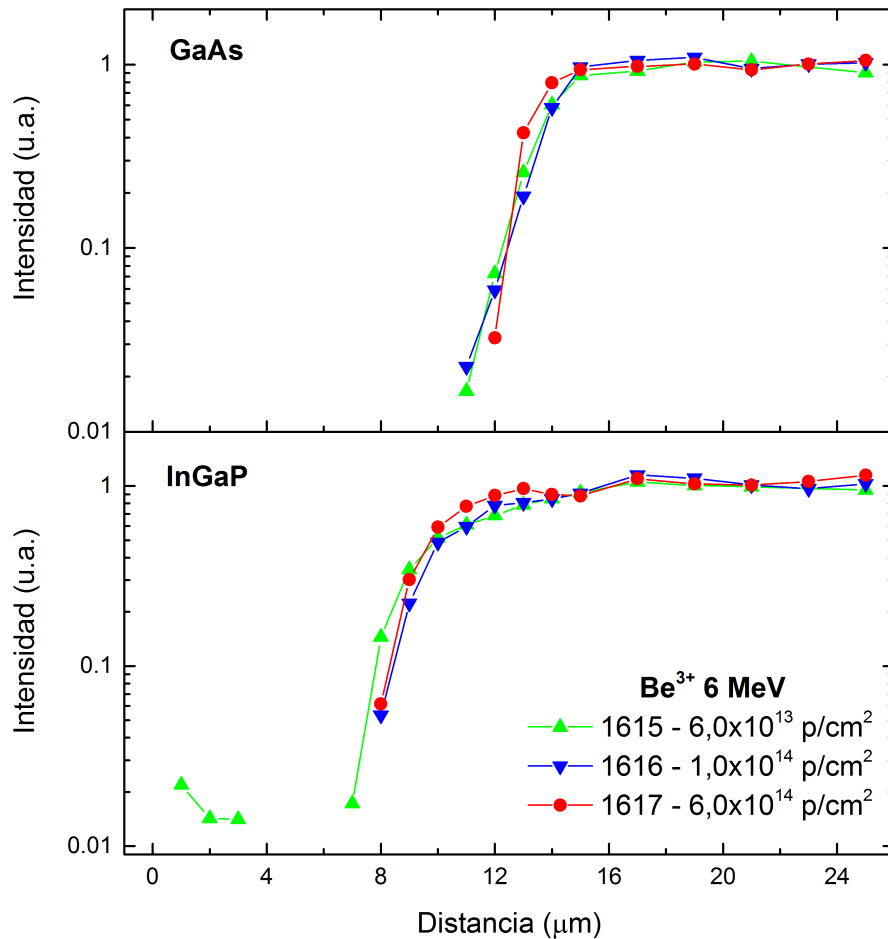


Figura 4.10: Intensidad de la emisión de fotoluminiscencia a 300K usando un láser de 514nm como excitación en las muestras irradiadas con iones de Be³⁺.

la muestra 1615 pero con una intensidad muy débil. Esto indica que las muestras están severamente dañadas, con una concentración de defectos tal que anulan la recombinación radiativa de forma total. En el caso del InGaP₂, se empieza a detectar señal a partir de 8 μm que es justo después del rango estimado para estos iones. Por otro lado, la señal del GaAs se detecta a distancias mayores a 12 μm.

4.5. Discusión

Como primera observación hay que destacar los perfiles obtenidos con las mediciones de Raman presentan todos la misma tendencia independientemente del ion incidente aunque sí de la fluencia de irradiación. Por otro lado, los perfiles de PL presentan un comportamiento monótono con la radiación, disminuyendo su intensidad cuando aumenta la fluencia o se irradia con un ion más pesado. Esto hace que ambas técnicas se complementen muy bien y permite obtener algunas conclusiones.

En el capítulo 3 se observó que al irradiar con H⁺ muestras de InGaP₂/GaAs, las intensidades de los fonones LO GaAs y LO GaP aumentaba respecto de una muestra sin irradiar. Con los resultados que se mostraron en este capítulo, se puede decir que ese efecto no es propio de irradiaciones con protones, sino que también se observó el mismo efecto al irradiar con iones más pesados (He, Li, y Be). El modo LO GaAs en las muestras irradiadas con He⁺ y Be³⁺ presenta intensidades menores que la referencia, indicando una degradación importante del cristal. En las irradiaciones con iones de Li²⁺, se logra observar el cambio de comportamiento en este fonón, pasando de tener una intensidad mayor a 1 a degradarse para fluencias mayores a 1×10^{14} p/cm². En el modo LO GaP, en los tres tipos de irradiaciones se puede observar el mismo cambio, dada la mayor resistencia al daño por radiación que presenta el InGaP comparado con el GaAs.

Por lo tanto, el comportamiento de la intensidad de los fonones es fuertemente dependiente del tipo de ion incidente y de la fluencia de la irradiación. Es decir, la fluencia crítica a la cual la intensidad del fonón pasa de ser mayor a la de una muestra sin irradiar a ser menor, disminuye cuando aumenta la masa del ion

incidente. En el caso de irradiación con H^+ , se determinó en el capítulo anterior que la fluencia crítica para el modo LO del GaAs era del orden de 10^{16} p/cm². En las irradiaciones con iones de He^+ y Li^{2+} la fluencia crítica para el mismo modo se encuentra en el orden de 10^{14} p/cm², mientras que en las muestras irradiadas con Be^{3+} es del orden de 10^{13} p/cm². Para el modo LO GaP en las irradiaciones con H^+ no se observó la degradación de este fonón, por lo que la fluencia crítica debe ser mayor a 1×10^{16} p/cm². Con iones de He^+ es del orden de 10^{15} p/cm² y con Li^{2+} y Be^{3+} de 10^{14} p/cm².

Una forma de comparar el daño producido por los distintos iones, es multiplicar la fluencia por la cantidad de vacancias generadas por cada ion (ver tabla 4.1). A pesar de que los valores de vacancias simulados no son precisos por no considerarse la dinámica de las mismas post-irradiación, si dichos efectos dependen solamente del material y se desprecian efectos no lineales, la cantidad relativa de daño entre un ion y otro debería mantenerse. En la tabla 4.5 se muestran los valores de fluencias críticas para InGaP₂ y GaAs determinadas a partir de las mediciones de Raman, y la cantidad de defectos puntuales correspondientes. Para el InGaP₂ la cantidad de defectos críticos se encuentra en $\sim 10 \times 10^{17}$ mientras que para el GaAs alrededor de 2×10^{17} . Si bien son pocos valores para poder hacer una afirmación certera, se puede decir que en los 3 casos analizados la cantidad de defectos necesarios para degradar los fonones en el InGaP₂ es mayor que en GaAs.

Tabla 4.5: Fluencias críticas determinadas a partir de las mediciones de Raman y cantidad de defectos puntuales resultantes de multiplicar el valor anterior por la cantidad vacancias simuladas con SRIM (tabla 4.1) para los 3 iones utilizados.

Ión	InGaP ₂		GaAs	
	Fluencia crítica (p/cm ²)	Defectos puntuales	Fluencia crítica (p/cm ²)	Defectos puntuales
He⁺	$\sim 1 \times 10^{15}$	$\sim 7 \times 10^{17}$	$< 5 \times 10^{14}$	$< 4 \times 10^{17}$
Li²⁺	$\sim 5 \times 10^{14}$	$\sim 9 \times 10^{17}$	$\sim 1 \times 10^{14}$	$\sim 2 \times 10^{17}$
Be³⁺	$1-6 \times 10^{14}$	$3-17 \times 10^{17}$	$< 6 \times 10^{13}$	$< 2 \times 10^{17}$

En todos los casos la mayor degradación se da en la región de implantación de los iones, que se encuentra a una distancia de penetración entre 7 y 9 μ m, resultando en buen acuerdo con los rangos simulados. Sin embargo, en varias muestras

se observó que a pesar de degradarse fuertemente el material en dicha zona, en los primeros micrones de distancia los modos de Raman muestran intensidades mayores a la de referencia. Esto se debe a que cuando los iones inciden en el material la probabilidad de interacción con los núcleos de la red cristalina es baja debido a su alta energía y, por lo tanto, los desplazamientos atómicos son relativamente escasos. Esto produce poco daño cristalino y el efecto observado es el mismo que en las irradiaciones con fluencias menores a la fluencia crítica.

Para distancias mayores al rango de los iones, en todas las muestras se observa una región de transición evidenciada en las amplitudes de los fonones por encima del valor de referencia. En el modo LO GaAs, la transición se observa hasta los 16 μm mientras que en modo LO GaP la transición parece más variable e intensa, extendiéndose hasta 16 μm en las muestras irradiadas con He, hasta 12 μm con las de Li y hasta 10 μm en las de Be. Esta zona de transición también se observa en las señales de PL, con la ausencia de luminiscencia en distancias mayores al rango de los iones. Se podría pensar que se esto se debe a una transición de diferentes fases del material. En la región de implantación el daño es máximo, generando posiblemente una fase amorfa en el material [11]. Después de esta posición, el material debe recuperar su cristalinidad dado que no está alcanzado por la radiación. Por lo tanto, es esperable que se encuentre una región de transición entre la zona con fase amorfa y la zona cristalina más alejada. En esta transición entre ambas fases, los átomos del material se van acomodando con defectos cuya concentración va disminuyendo cuanto más lejos está de la zona de implantación. Estos defectos generarían el mismo efecto que el visto cuando se irradia con fluencias muy bajas, la intensidad de Raman aumenta y la de PL disminuye. Otra posible explicación para esta región de transición, podría ser que algunos iones alcancen distancias mayores al rango al realizar *channeling* en la red cristalina. En el trabajo de Myers *et al.* [19] muestran los perfiles de iones de Ar implantados en silicio en función del ángulo de incidencia del haz y observan efectos de *channeling* incluso para ángulos de hasta 5°. Dado que el error que estamos cometiendo en la alineación de la

muestra respecto del haz es menor a 5° ¹, la componente de *channeling* no puede descartarse. Por otro lado, en el trabajo de Wilson y Deline [20] miden los perfiles de implantación en GaAs con iones de Si, S, Se, y Te y muestran que cuando se aumenta la masa del ion incidente, la cola del perfil de implantación disminuye su profundidad de penetración. Esto es consistente con el efecto que se observa en la región de transición en la mediciones de Raman y PL, cuya extensión disminuye cuando se irradia con un ion más pesado.

4.6. Conclusiones

Se irradiaron muestras de InGaP₂/GaAs con iones de He⁺, Li²⁺ y Be³⁺ con energías de 3, 4,5 y 6 MeV respectivamente y con diferentes fluencias. Al caracterizarlas con mediciones de espectroscopía Raman y PL se observó, al igual que en las muestras irradiadas con protones a fluencias bajas, un aumento en las intensidades de los espectros Raman y una disminución de la fotoluminiscencia. Al aumentar la fluencia, el daño generado fue tan importante que tanto los modos LO GaP como el LO GaAs mostraron claros signos de degradación, particularmente en la zona de implantación de los iones. Para cada ion se definió una fluencia crítica a partir de la cual el comportamiento de los modos de Raman cambiaba. Para fluencias menores a la crítica las intensidades de los modos Raman aumenta, mientras que para fluencias mayores las intensidades caen por debajo de los valores de una muestra sin irradiar. Para comparar la fluencia crítica entre los diferentes iones, se la multiplicó por la cantidad de vacancias generadas por cada ion incidente obtenida con simulaciones de SRIM. Este cálculo arrojó un valor de defectos críticos en el GaAs de $\sim 2 \times 10^{17}$ mientras que para el InGaP₂ fue de $7-10 \times 10^{17}$. Que el valor de defectos necesarios para que se degraden los modos Raman en InGaP₂ sea mayor que en el GaAs, es indicativo de su mayor resistencia al daño por radiación.

¹El error en el posicionamiento de la muestra es mayor en la línea EDRA del acelerador Tandem que en el acelerador del CAB. Esto se debe a que en este último acelerador el portamuestra está fijo y alineado de forma perpendicular al haz, mientras que en la línea EDRA la alineación es manual. Las muestras se colocaron sobre anillos cuyo centro de rotación dista a 19 cm de las muestras. Un error de 5° en la alineación significa una diferencia mayor a 1,5 cm en la posición de la muestra, lo cual es perfectamente observable a simple vista.

Por otra parte, se detectó una región de transición para distancias mayores al rango de los iones. Esta región de transición se caracteriza por presentar intensidades de Raman mayores a la referencia y ausencia de señal de PL, indicando que el material se encuentra levemente dañado. La existencia de esta región se explicó como una cola del perfil de implantación que puede ser característico de la propia implantación pero que puede contener una componente de *channeling* debido a la buena alineación con la que fueron realizadas las irradiaciones respecto de los ejes cristalinos de las muestras.

Referencias

- [1] R. G. Wilson. Ion channeling in GaAs: Be, Mg, Zn, and Cd, and calculations of electronic stopping powers. *Journal of Applied Physics*, 53(8):5641–5644, 1982.
- [2] R. G. Wilson, D. A. Betts, D. K. Sadana, J. M. Zavada, y R. G. Hunsperger. Proton, deuteron, and helium implantation into GaAs and LiNbO₃ for waveguide fabrication. *Journal of Applied Physics*, 57(11):5006–5010, 1985.
- [3] J. M. Zavada, H. A. Jenkinson, R. G. Wilson, y D. K. Sadana. Depth distributions and damage characteristics of protons implanted in n-type GaAs. *Journal of Applied Physics*, 57(6):2299–2301, 1985.
- [4] M.V. Rao. High-energy (MeV) ion implantation and its device applications in GaAs and InP. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 40(6):1053–1066, 1993.
- [5] C. Ascheron, J.P. Biersack, D. Fink, P. Goppelt, A. Manuaba, F. Paszti, y N.Q. Khanh. Study of proton-bombardment-induced radiation damage in elemental and compound semiconductors by RBS channeling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 68(1-4):443–449, 1992.
- [6] W. Wesch, E. Wendler, T. Bachmann, y O. Herre. A comparative study of MeV and medium-energy ion implantation into III-V compounds. *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 96(1-2):290–293, 1995.
- [7] E. Wendler, B. Breger, Ch. Schubert, y W. Wesch. Comparative study of damage production in ion implanted III-V-compounds at temperatures from 20 to 420 K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 147(1-4):155–165, 1999.
- [8] W. Wesch, E. Wendler, y N. Dharmarasu. Effects of the ion energy on damage production in MeV ion-implanted GaAs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 175-177:257–261, 2001.
- [9] C. Shwe, P. Kraisingdecha, M. Gal, B. Varley, y M. Gross. Measurement of ion induced damage-profiles in GaAs. *Journal of Applied Physics*, 74(11):6587–6591, 1993.
- [10] M. Erman, J. B. Theeten, P. Chambon, S. M. Kelso, y D. E. Aspnes. Optical properties and damage analysis of GaAs single crystals partly amorphized by ion implantation. *Journal of Applied Physics*, 56(10):2664–2671, 1984.
- [11] M. Holtz, R. Zallen, O. Brafman, y S. Matteson. Raman-scattering depth profile of the structure of ion-implanted GaAs. *Physical Review B*, 37(9):4609–4617, 1988.
- [12] C. S. R. Rao, S. Sundaram, R. L. Schmidt, y J. Comas. Study of ion-implantation damage in GaAs:Be and InP:Be using Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 54(4):1808–1815, 1983.
- [13] S. Mishra, D. Kabiraj, A. Roy, y S. Ghosh. Effect of high-energy light-ion irradiation on SI-GaAs and GaAs:Cr as observed by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(2):344–350, 2011.
- [14] D. Kabiraj y S. Ghosh. Defect engineering in GaAs using high energy light ion irradiation: Role of electronic energy loss. *Journal of Applied Physics*, 109(3):033701, 2011.

-
- [15] N. Dharmarasu, B. Sundarakkannan, R. Kesavamoorthy, K.G.M. Nair, y J. Kumar. Raman scattering studies in H^+ and He^+ implanted n-GaAs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 145(3):395–400, 1998.
- [16] N. Dharmarasu, B. Sundarakkannan, R. Kesavamoorthy, K.G.M. Nair, y J. Kumar. Investigations on H^+ and He^+ implantation effects in n-InP Using Raman Scattering. *Physica B: Condensed Matter*, 262(3-4):329–335, 1999.
- [17] M. Shur M. Levinshtein. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, Volumen 2: Ternary and Quaternary III-V Compounds. World Scientific, 1999.
- [18] R. Bäuerlein. Messung der Energie zur Verlagerung eines Gitteratoms durch Elektronenstoß in $A^{III}B^V$ -Verbindungen. *Zeitschrift für Physik*, 176(4):498–509, 1963.
- [19] D. R. Myers, R. G. Wilson, y J. Comas. Considerations of ion channeling for semiconductor microstructure fabrication. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(6):1893–1896, 1979.
- [20] R. G. Wilson y V. R. Deline. Ion channeling in GaAs: Si, S, Se, and Te. *Applied Physics Letters*, 37(9):793–796, 1980.

Capítulo 5

Experimentos de daño por radiación en celdas solares

Este trabajo se desarrolló en el marco de una colaboración internacional entre el DES y el grupo de semiconductores III-V del Instituto de Energía Solar (IES) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM). El IES tiene una vasta experiencia en celdas solares; particularmente en fabricación de celdas solares III-V para uso terrestre con concentración, donde en 2008 lograron un récord mundial con una eficiencia de 32,6% para una celda de GaInP/GaAs y una concentración de 1000 soles [1]. En esta colaboración, el grupo del IES fabricó las celdas solares estudiadas y sus herramientas de simulación numérica y caracterización, mientras que el DES aportó las facilidades y la experiencia para realizar los ensayos de daño por radiación y caracterización eléctrica in-situ utilizando el acelerador Tandem del Centro Atómico Constituyentes de CNEA. Las celdas ensayadas fueron celdas triple juntura GaInP/GaAs/Ge, doble juntura GaInP/Ge y juntas simples de GaAs y Ge. La irradiación se realizó con protones de 10 MeV y una fluencia equivalente a una misión satelital de 5 años en órbita baja. Las celdas solares fueron caracterizadas por medio de mediciones I-V en oscuridad e iluminación y por eficiencia cuántica externa. También se realizaron simulaciones numéricas a fin de interpretar los resultados obtenidos.

5.1. Introducción

En la década pasada, las celdas solares de triple juntura (3J) GaInP/GaAs/Ge ajustadas en parámetro de red han sido las elegidas para la generación de potencia en satélites y vehículos espaciales debido a su alta eficiencia ($\sim 30\%$), a un alto coeficiente potencia-peso ($\sim 400\text{ W/kg}$) y a su buena resistencia a la radiación [2]. Actualmente existen otras tecnologías de celdas multijuntura capaces de alcanzar mayores eficiencias, como las celdas solares metamórficas invertidas (IMM), aunque aún no han demostrado una resistencia a la radiación comparable con las 3J [3].

A pesar de que hay abundantes antecedentes en la literatura sobre daño por radiación en celdas 3J [4–8], el análisis de la degradación por radiación en estas celdas sigue siendo un tema de gran interés científico, debido a la complejidad de las estructuras de las celdas multijuntura. Además, la mayoría de los trabajos relacionados a daño por radiación con protones en celdas solares multijuntura analizan solamente celdas de triple juntura o celdas monojuntura. El daño por radiación en cada subcelda dentro de una triple juntura ha sido estudiado indirectamente controlando la energía de incidencia de las partículas, de tal manera de acotar el daño a una región espacial específica [9], y también utilizando la técnica electroluminiscencia con la cual se puede reconstruir las curvas I-V de cada subcelda [10, 11].

Las celdas solares que se estudiaron en este capítulo fueron diseñadas para funcionar con concentración de la luz incidente. Las potenciales aplicaciones espaciales de este tipo de dispositivos pueden ser desde su uso en misiones cercanas al Sol, como la sonda *Solar Probe Plus* [12], o bien a los efectos de aumentar el coeficiente potencia-peso de los paneles [13, 14]. Cabe destacar que los dispositivos ensayados tienen un área de 1 mm^2 y fueron diseñados para operar a una concentración cercana a 1000 soles, lo que implicaría una precisión en el sistema de seguimiento del Sol mayor al que actualmente utilizan los sistemas espaciales (que es de $\pm 2^\circ$). Por lo tanto, serían necesarios dispositivos de mayor área para aplicaciones potencialmente prácticas.

5.2. Muestras

Las muestras fueron crecidas epitaxialmente en el IES de la UPM en un reactor MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapour Deposition*) horizontal. Ellas consisten en celdas solares de triple juntura GaInP/GaAs/Ge como así también celdas individuales de cada tipo de subcelda, esto es, celdas solares simple juntura de GaAs y Ge y doble juntura GaInP/Ge. La subcelda de GaInP no puede crecerse en forma de juntura simple debido a que el fósforo difunde desde la capa de nucleación de GaInP al sustrato de germanio, generando una juntura en el mismo. Para mayor detalle del proceso de crecimiento se pueden consultar las referencias [1, 15]. Las estructuras de las celdas solares se detallan en las tablas 5.1 a 5.4, empezando por el sustrato y en orden de crecimiento. La capa llamada “BSF” (por *Back Surface Field*) funciona como barrera para impedir que los portadores minoritarios se recombinen en la interfaz con el contacto posterior. La capa denominada “Cap” cumple la función de generar un buen contacto óhmico entre la estructura y el metal que luego se deposita. Cabe mencionar que a ninguno de estos dispositivos se les depositó una capa antireflectante (ARC).

Tabla 5.1: Estructura de la celda solar Ge.

Capa	Material	Espesor (nm)	Dopaje
Sustrato	Ge	180000	p
Nucleación	GaInP	350	n+
Cap	GaAs	950	n+

Tabla 5.2: Estructura de la celda solar GaAs.

Capa	Material	Espesor (nm)	Dopaje
Sustrato	GaAs	350000	p++
Buffer	GaAs	1000	p+
BSF	AlGaAs	150	p+
Base	GaAs	4833	p
Emisor	GaAs	177	n+
Ventana	GaInP	25	n+
Cap	GaAs	425	n+

Tabla 5.3: Estructura de la celda solar GaInP/Ge.

Capa	Material	Espesor (nm)	Dopaje
Sustrato	Ge	180000	p
Nucleación	GaInP	370	n+
Buffer	GaAs	1050	n+
Juntura túnel		150	
BSF	AlGaInP	105	p+
Base	GaInP	820	p
Emisor	GaInP	170	n+
Ventana	AlInP	30	n+
Cap	GaAs	360	n++

Tabla 5.4: Estructura de la celda solar de triple juntura InGaP/GaAs/Ge.

Capa	Material	Espesor (nm)	Dopaje
Sustrato	Ge	180000	p
Nucleación	GaInP	370	n+
Buffer	GaAs	1050	n+
Juntura túnel		150	
BSF	AlGaAs	150	p+
Base	GaAs	3430	p
Emisor	GaAs	83	n
Ventana	GaInP	25	n+
Juntura túnel		50	
BSF	AlGaInP	90	p+
Base	GaInP	495	p
Emisor	GaInP	175	n+
Ventana	AlInP	30	n+
Cap	GaAs	350	n++

Los crecimientos epitaxiales fueron procesados para obtener celdas solares con un área pequeña (del orden de 1 mm^2). Se utilizó fotolitografía para definir la grilla frontal, con simetría cuadrada invertida y un factor de sombra de alrededor de un 4%. Los contactos en todas las celdas fueron depositados por evaporación térmica. El contacto posterior es de Au con un espesor de 800 nm, mientras que el frontal es una tricapa de Au/Ge, Ni y Au con espesores de 200 nm, 60 nm y 615 nm, respectivamente. Luego los dispositivos se aislaron por medio de un ataque químico

secuencial usando soluciones ácidas y básicas. Finalmente, las celdas fueron encapsuladas individualmente soldándolas con indio a una base de cobre (que actúa como contacto posterior y disipador). El contacto frontal se realizó con la técnica *wire bonding* con hilo de aluminio a una plaqueta de cobre y fibra de vidrio para aislarla del otro contacto. Una fotografía de una celda solar terminada se muestra en la figura 5.1.

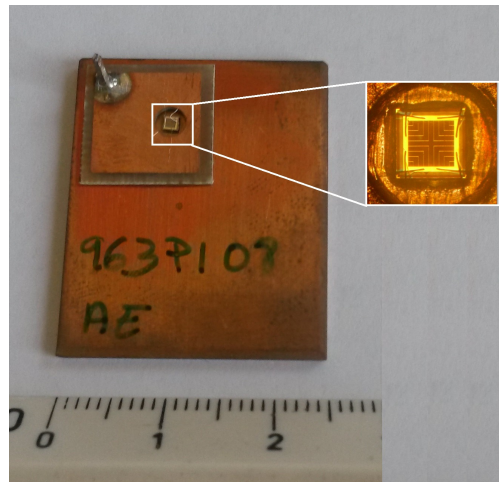


Figura 5.1: Fotografía de una celda solar fabricada por el grupo del IES de la UPM.

5.3. Diseño experimental

Para calificar componentes espaciales en lo referido a daño por radiación, en particular en celdas solares, normalmente se realizan ensayos con electrones de 1 MeV. Esto se debe a que existen normas que así lo establecen y, además, porque tiene un costo menor que irradiar con protones. Sin embargo, las normas también contemplan ensayos de calificación con protones de 10 MeV; particularmente para celdas solares existen la ISO 23038 y la AIAA S-111 [16, 17].

La irradiación se realizó con protones de 10 MeV en el acelerador tandem Van de Graaff (Tandar) del Centro Atómico Constituyentes de la CNEA; el flujo de partículas se midió a través de una copa de Faraday conectada a un electrómetro

Keithley 6514. El tiempo de irradiación se calculó en base a la fluencia de protones para una misión satelital con órbita LEO (657 km de altitud) y con 5 años de duración (como lo fue la del satélite Aquarius/SAC-D). Este cálculo se realizó utilizando el programa SPENVIS (*Space Environment Information System*) de la Agencia Espacial Europea (ESA) [18] y se obtuvo un valor de 4×10^{11} p/cm². Cada muestra se irradió de forma individual y durante el experimento el haz se interrumpió varias veces para tomar mediciones *in situ* de curvas I-V a oscuras y bajo iluminación a diferentes fluencias. Todas las muestras fueron irradiadas dentro de una cámara en condiciones de alto vacío (10^{-6} mbar) y a temperatura ambiente.

En la figura 5.2 se muestra una fotografía de la cámara de irradiación con las celdas solares montadas. Las muestras estaban integradas con un soporte de cobre, el cual se activa cuando es irradiado con protones de 10 MeV. Para disminuir al área de exposición, se les colocó un colimador individual de aluminio a cada celda. Por otra parte, a fin de evitar que se irradien las celdas solares adyacentes, se colocó un colimador más grande delante de las muestras tal como puede observarse en la figura 5.2.

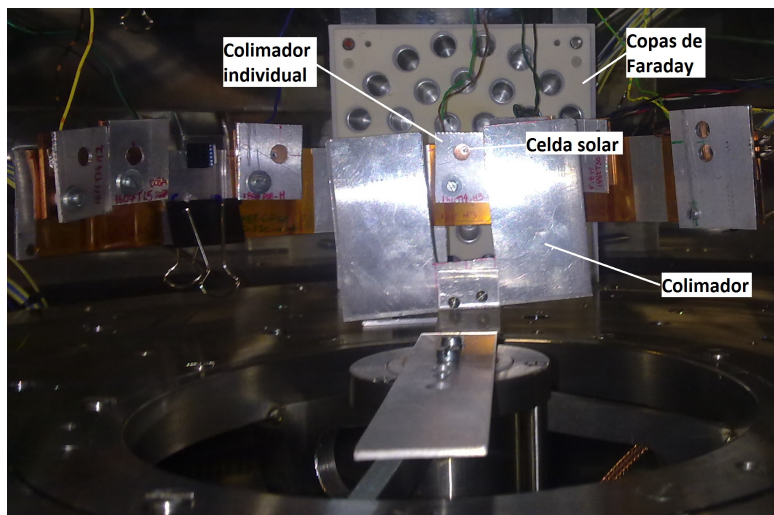


Figura 5.2: Fotografía del interior de la cámara de irradiación con las celdas solares montadas.

5.4. Caracterización *in situ* y *ex situ*

Las celdas fueron caracterizadas *ex situ* antes (BOL, por “*beginning of life*”) y después (EOL, por “*end of life*”) de la irradiación por mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) y curvas I-V. Las mediciones de EQE se realizaron en el IES usando una lámpara de Xe como fuente de luz blanca junto con un monocromador Horiba TRIAX 180 y una rueda de filtros externa. Las mediciones de I-V bajo iluminación se realizaron en el DES. Las mediciones de I-V *ex situ* fueron realizadas en BOL y EOL usando un simulador solar TS-Space, en condiciones normalizadas de temperatura (28°C) e irradiancia (1367 W/m² equivalente a 1 sol con espectro AM0). La irradiancia del simulador solar fue ajustada usando celdas calibradas de GaInP y GaAs en los intervalos 300-700 nm y 700-900 nm, respectivamente. En el caso de las mediciones *in situ*, se utilizó un simulador solar Sciencetech con un filtro AM0 acoplado a la cámara de irradiación por medio de una ventana de vidrio borosilicato y utilizando un SMU Keithley 2602A en configuración de 4 puntas. La irradiancia sobre el plano de las muestras era de aproximadamente 0,5 soles (~ 680 W/m²).

5.5. Modelado TCAD

Se modelaron las celdas solares usando un software numérico 2D llamado Atlas de la empresa Silvaco, del cual el grupo español tiene licencia. Este software resuelve numéricamente las ecuaciones fundamentales de semiconductores derivadas de las leyes de Maxwell; es decir, la ecuación de Poisson, ecuaciones de continuidad de equilibrio y ecuaciones de transporte en condiciones de polarización para obtener las curvas de caracterización de celdas solares. También considera las características propias de los portadores en un cristal semiconductor, como su masa efectiva y movilidad. Para modelar el transporte no lineal en las heterojunturas, se utilizó la emisión termiónica como condición de contorno [19]. Para el cálculo de la fotogeneración a través de la estructura se utilizó el método de matriz de transferencia. Este método considera de forma precisa las interferencias destructivas y/o constructivas en las interfaces de la celda solar [20]. También se tuvieron

en cuenta mecanismos de recombinación como Shockley-Read-Hall (SRH), radiativa y Auger, y en particular para las celdas de GaAs se consideró recombinación en el perímetro dado que en celdas de GaInP y Ge es despreciable para cualquier tensión de polarización [21, 22].

5.6. Análisis de daño por radiación

La experiencia ha mostrado que la degradación de los parámetros eléctricos de las celdas solares debido a radiación puede ser expresada con la siguiente relación semiempírica [23]:

$$P/P_0 = 1 - C \log(1 + \phi/\phi_x) \quad (5.1)$$

donde P/P_0 es la relación entre el valor del parámetro inicial P_0 (J_{sc} , V_{oc} o P_{max}), y el valor degradado P a una fluencia ϕ ; mientras que C y ϕ_x son constantes de ajuste.

Otra forma de evaluar la degradación es convertir los valores de fluencia a una dosis de daño por desplazamiento (Dd), conocido como el método NRL [24] dado que fue desarrollado por el Laboratorio de Investigación Naval de Estados Unidos. El Dd se calcula como el producto de la fluencia por el NIEL (*non ionization energy loss*). El NIEL se expresa en unidades de $\text{MeV}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$ y, en ausencia de reacciones nucleares, es igual al poder de frenado nuclear. El NIEL de los materiales InGaP, GaAs y Ge para protones de 10 MeV es prácticamente idéntico e igual a $6,588 \times 10^{-3} \text{ MeV}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$ [25]. Por lo tanto, pasar de fluencia a daño por desplazamiento implica sólo un cambio de escala, con la ventaja que en el caso de irradiación con protones permite predecir la curva de degradación a otras energías a partir de mediciones realizadas con una única energía. La ecuación 5.1 sigue siendo válida, reemplazando ϕ por Dd y ϕ_x por Dx .

5.7. Resultados

5.7.1. Daño por radiación en celdas de Ge, GaAs y GaInP

En la figura 5.3 se muestra la degradación de la potencia máxima (P_{\max}), la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), la tensión a circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF) correspondiente a las celdas de GaAs, Ge y GaInP/Ge. Se irradió una sola celda de Ge, mientras que para las celdas de GaAs y GaInP/Ge las muestras irradiadas fueron dos. Los parámetros eléctricos corresponden a las mediciones de I-V realizadas *in situ* y están normalizados al valor antes de irradiar. Las líneas corresponden al ajuste de los datos usando la ecuación 5.1, y los valores obtenidos para los parámetros de la ecuación se muestran en la tabla 5.5.

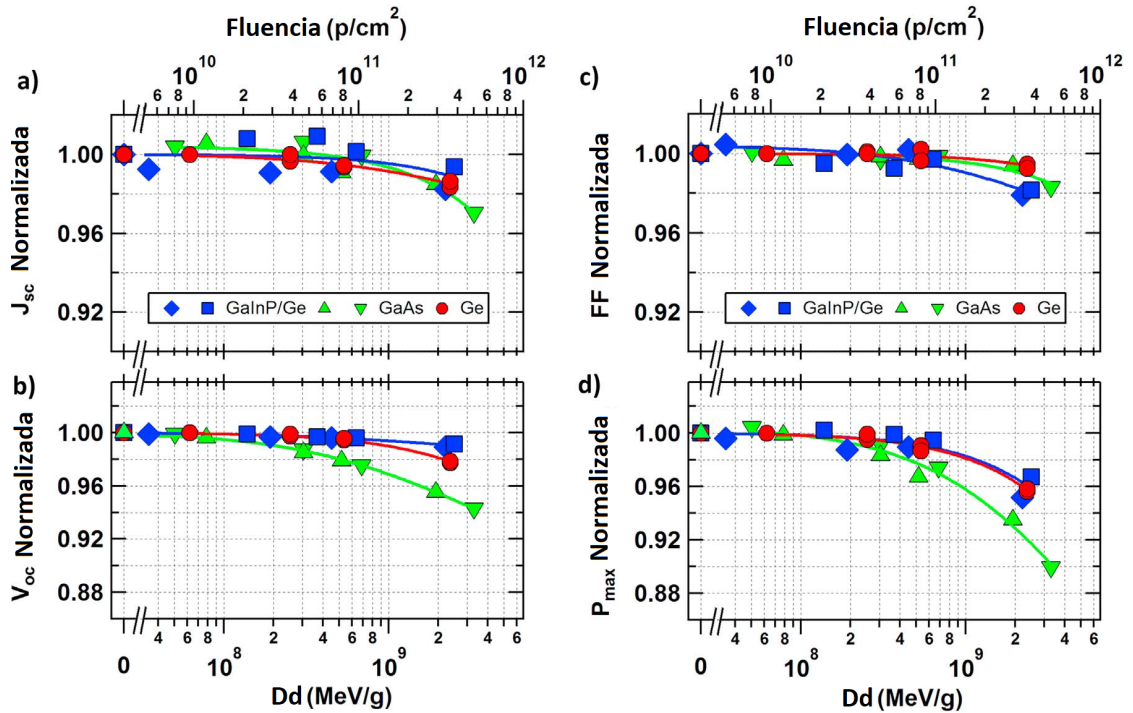


Figura 5.3: Degradación de los parámetros eléctricos (J_{sc} , V_{oc} , P_{\max} y FF) de celdas solares de Ge, GaAs y GaInP/Ge al ser irradiadas con protones de 10 MeV. Las líneas sólidas corresponden a ajustes realizados con la ecuación 5.1.

En el caso de la celda de GaAs, es la que mayor degradación eléctrica presenta. La P_{\max} se degradó un 10 % para la dosis final de 5×10^{11} p/cm². La contribución

principal a la pérdida de P_{\max} se debe a una reducción de 5,7% en la V_{oc} , mientras que la caída en la fotocorriente es del 3%. Tanto en la celda de GaInP/Ge como la de Ge se observa una degradación del 4% en la P_{\max} . La primera se explica con una reducción en la J_{sc} y V_{oc} del 1% y del 2% en el FF, mientras que en la segunda con una degradación entre 1 y 2% en la J_{sc} , <2% en la V_{oc} y <1% en el FF.

La degradación de los parámetros eléctricos de las curvas I-V bajo iluminación se puede entender de la siguiente manera. La radiación genera defectos dentro de la red cristalina (vacancias e intersticiales) que disminuyen la longitud de difusión de los portadores minoritarios, a partir del aumento de la tasa de recombinación asistida por trampas (SRH). A medida que la longitud de difusión se degrada, menos portadores de carga son capaces de atravesar el dispositivo y ser colectados, por lo tanto la J_{sc} disminuye. Al mismo tiempo, un incremento en la concentración de centros de recombinación/generación en la zona de la juntura causa un incremento en la corriente a oscuras que degrada la V_{oc} . Luego, la degradación en corriente y tensión conlleva a una degradación de la P_{\max} y el FF [26].

Tabla 5.5: Parámetros del ajuste de las curvas de degradación de la figura 5.3 con la ecuación 5.1.

		C	Dx (MeV/g)
GaInP	J_{sc}	0,500	$4,6 \cdot 10^{10}$
	V_{oc}	0,011	$3,7 \cdot 10^8$
	P_{\max}	0,672	$1,6 \cdot 10^{10}$
GaAs	J_{sc}	0,642	$2,6 \cdot 10^{10}$
	V_{oc}	0,063	$4,8 \cdot 10^8$
	P_{\max}	0,183	$1,2 \cdot 10^9$
Ge	J_{sc}	0,031	$1,2 \cdot 10^9$
	V_{oc}	0,390	$1,7 \cdot 10^{10}$
	P_{\max}	0,633	$1,4 \cdot 10^{10}$

La figura 5.4 muestra las curvas I-V a oscuras en condiciones BOL y EOL de las mismas celdas. En las 3 celdas se observa un aumento en la corriente debido al incremento de la recombinación de portadores en la zona de la juntura [27–29]. La corriente de recombinación de la celda de Ge presenta un incremento de un 10%

(no observable en el gráfico debido a la escala logarítmica) y una disminución de 3 mV para tensiones cercanas a su V_{oc} ($\sim 0,20$ V). Esta disminución en la tensión es consistente con la degradación observada en la V_{oc} menor al 2% y con resultados previos para subceldas de Ge [5]. La curva I-V a oscuras de la celda GaInP/Ge muestra un mayor corrimiento en corriente (30%) con una disminución de 12 mV para tensiones cercanas a la tensión de circuito abierto ($\sim 1,6$ V), también consistente con la figura 5.3. La celda de GaAs muestra el mayor aumento en la corriente de recombinación en la curva a oscuras y será discutido más adelante.

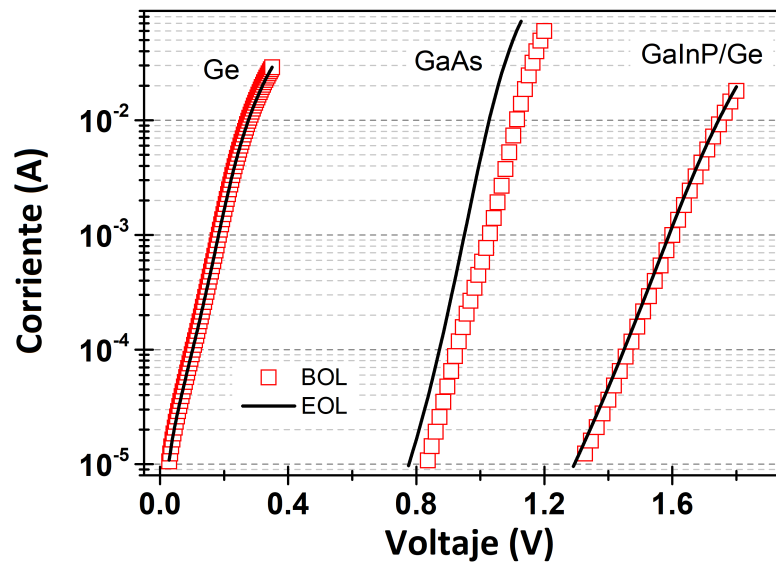


Figura 5.4: Curvas I-V en oscuridad de las celdas solares de Ge, GaAs y GaInP/Ge, antes (BOL) y después (EOL) de irradiarlas con protones de 10 MeV.

Para investigar en qué zona de la celda solar ocurre el mayor daño, se realizaron mediciones de EQE antes y después de la irradiación. En el caso de las celdas de Ge y GaInP/Ge no se observó una degradación evidente en la EQE, consistentemente con la escasa degradación en la fotocorriente observada. Sin embargo, la EQE de la celda de GaAs presenta diferencias importantes como se muestra en la figura 5.5a. La mayor degradación se observa entre 600 nm y 880 nm. En esta región, la tasa de fotogeneración (PGR) es una mezcla de las contribuciones del emisor y la base, como se observa en la figura 5.5b. Como resultado del cálculo de la PGR, se puede ver que en la región donde el emisor es dominante (entre 400 y 550 nm) no

hay degradación en la EQE, sugiriendo que el mayor daño tiene lugar en la región de la base.

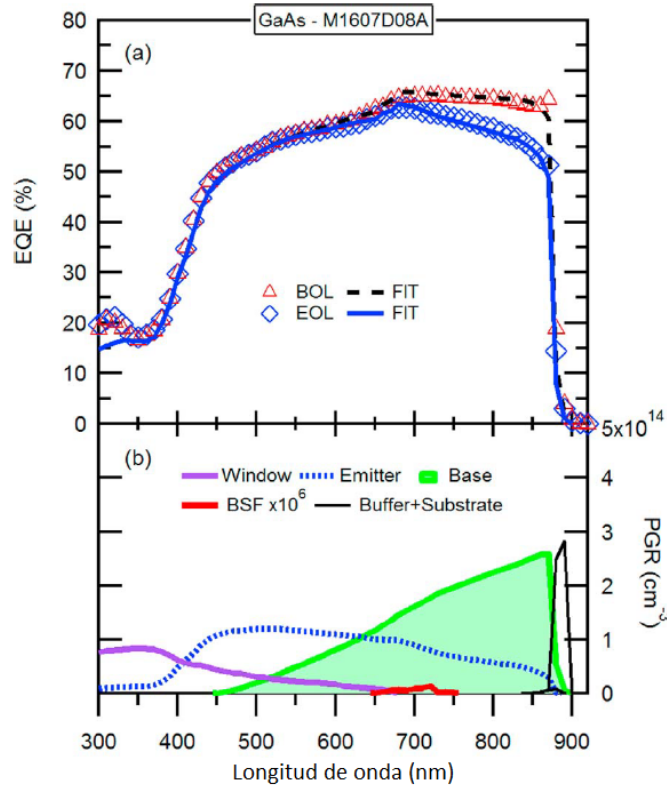


Figura 5.5: (a) Mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) de la celda solar de GaAs antes (BOL) y después (EOL) de irradiarla con protones de 10 MeV y los correspondientes ajustes. (b) Tasa de fotogeneración (PGR) calculada para la estructura de la celda de GaAs.

Por lo tanto, para ajustar los cambios en la medición de la EQE a EOL, se aumentó la densidad de trampas de electrones de la región de la base. Del valor obtenido al ajustar la EQE a BOL ($5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) se incrementó 30 veces, resultando en $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Este aumento en la densidad de trampas reduce la longitud de difusión de los portadores minoritarios, afectando la colección de portadores y por lo tanto su contribución en la EQE.

Para que el ajuste de las curvas de EQE sea consistente, simultáneamente se ajustaron las curvas I-V a oscuras de la celda de GaAs que se muestran en la fig.

5.6. Para el ajuste de la curva I-V a oscuras a EOL, se fijaron las trampas estimadas por el ajuste de la EQE y se variaron propiedades del perímetro. La densidad de trampas superficial en el perímetro se incrementó un orden de magnitud, pasando de una densidad de defectos de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ a una de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Las celdas solares para uso espacial típicamente tienen áreas del orden 30 cm^2 , por lo que la proporción de perímetro contra área es mucho menor. En cambio, en estas celdas de GaAs de dimensiones pequeñas, la recombinación del perímetro domina a tensiones bajas y por lo tanto puede verse afectada por la irradiación de protones. A tensiones altas el ajuste se logró con el incremento de la densidad de trampas minoritarias mencionada más arriba, que también degrada la fotocorriente como se observa en la medición de EQE.

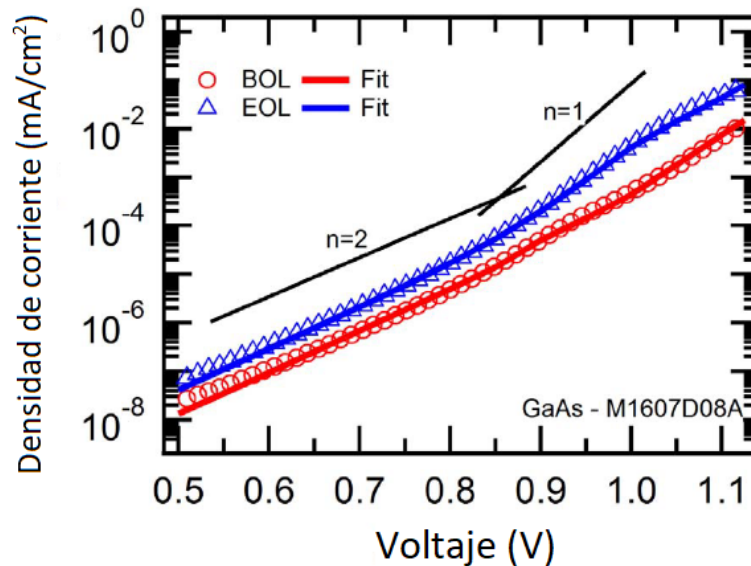


Figura 5.6: Curvas I-V a oscuras de la celda de GaAs en BOL y EOL con sus correspondientes ajustes. Las líneas negras indican las pendientes de los factores de idealidad del modelo de 2 diodos.

Una de las consecuencias de irradiar con protones es el desplazamiento físico de átomos que generan vacancias, intersticiales o incluso clústers de defectos, los cuales generan diferentes niveles de energía en el *bandgap* del semiconductor y por lo tanto afectan el rendimiento eléctrico de las celdas solares [30]. Estos defectos actúan como trampas, centros de recombinación o como sitios de compensación

donde una carga libre introducida por dopantes es localizada en el defecto reduciendo la concentración de portadores libres. Para determinar si en la celda de GaAs hubo compensación de carga, se realizaron mediciones de C-V pero no se observaron cambios en el dopaje de la base. Según algunas referencias, este efecto sería apreciable a fluencias más altas que las aquí alcanzadas [31, 32].

En resumen, la degradación en la J_{sc} de la celda monojuntura de GaAs se explica con una reducción de la longitud de difusión de los portadores minoritarios en la región de la base. Mientras que la pérdida en la V_{oc} se puede entender del modelado como una combinación entre: a) centros de recombinación (70 %), y b) recombinación en el perímetro (30 %); despreciando la inducida por la reducción en la J_{sc} , dado que la misma es menor a 1 mV.

5.7.2. Daño por radiación en celdas de triple juntura

La degradación de los parámetros eléctricos de dos celdas de triple juntura (irradiadas en las mismas condiciones) se muestra en la figura 5.7, y en una tabla dentro de la figura 5.7c se muestran los valores del ajuste de los datos con la ecuación 5.1. La dosis final alcanzada fue de $4,8 \times 10^{11}$ p/cm², observándose una degradación en la J_{sc} del 8 %, en la V_{oc} del 3 %, en el FF del 1 % y generando una pérdida de la P_{max} del 12 %.

En la figura 5.8 se muestra la EQE de una de las celdas de triple juntura antes (líneas rojas) y después (líneas negras) de la irradiación. En la EQE de la subcelda GaInP se ve una pequeña degradación en la región de la base de dicha subcelda, que equivale a una pérdida del 1,5 % de su fotocorriente (obtenida de integrar el producto del espectro AM0 y la EQE). Esto es lo mismo que se observó en la celda de GaInP/Ge.

Por otro lado, la diferencia en la EQE de la subcelda de GaAs equivale a una disminución del 9 % en la J_{sc} . En la figura 5.8 se superpusieron también las EQE de la celda monojuntura de GaAs en el rango espectral que se corresponde con la misma subcelda en la triple juntura (de 600 a 880 nm). En esta comparación se observa que la EQE de ambas celdas se degradan de la misma manera, dejando

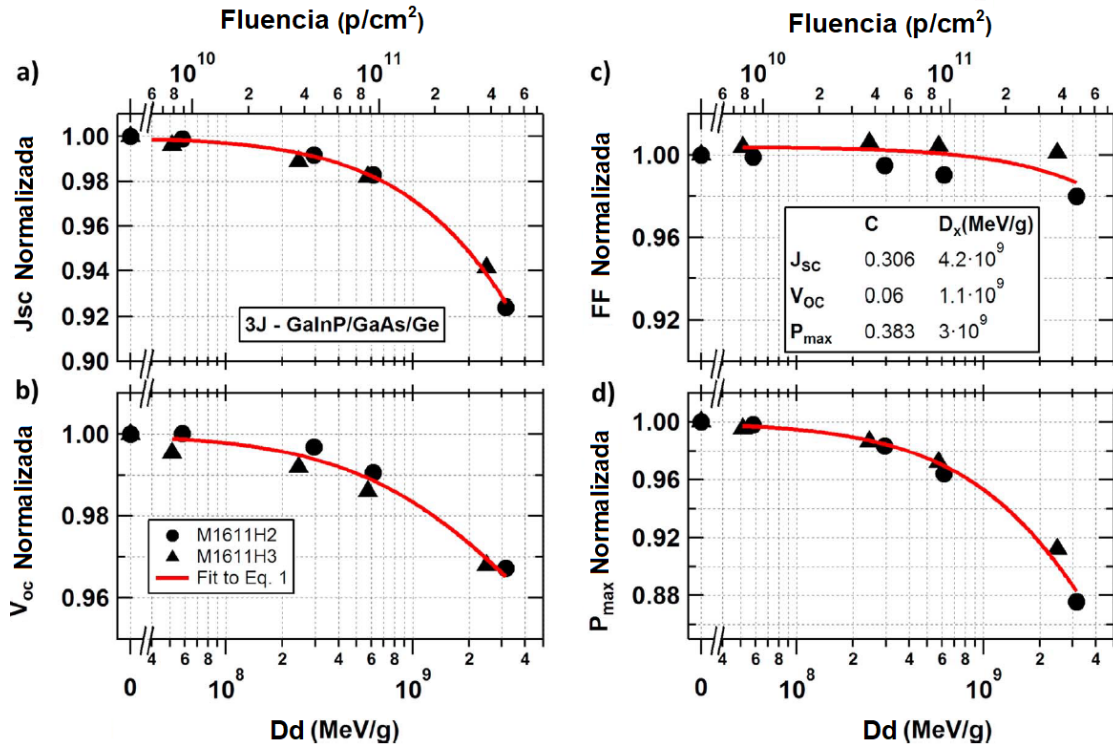


Figura 5.7: Degradación de los parámetros eléctricos (J_{sc} , V_{oc} , P_{max} y FF) de dos celdas solares de triple juntura GaInP/GaAs/Ge al ser irradiadas con protones de 10 MeV. Las líneas sólidas corresponden a ajustes realizados con la ecuación 5.1.

de lado las oscilaciones que aparecen en la subcelda de GaAs de la 3J debido a la interferencia óptica producida con la subcelda de GaInP. Por lo tanto, el análisis realizado para la degradación de la celda monojuntura de GaAs también es aplicable a la correspondiente subcelda en la triple juntura.

En la subcelda de Ge ocurre algo interesante porque la EQE parecería incrementarse después de la irradiación. Esto se debe a que en las mediciones de EQE de este tipo de subceldas puede haber un acoplamiento óptico (conocido como *photon coupling*) entre la subcelda de GaAs y de Ge, que genera una EQE artificialmente menor en la subcelda de Ge y además aparece una respuesta extra en el rango de 800 a 900 nm [33], que es lo que se observa en la curva BOL de la figura 5.8. Después de la irradiación, la recombinación no radiativa de la subcelda de GaAs aumenta y este efecto deja de ser apreciable, como también muestra un trabajo anterior [34]. A pesar de que la medición se ve modificada por este acoplamiento,

la EQE se puede corregir como indica la referencia [35] obteniendo la curva con línea azul punteada en la figura 5.8. Ahora se puede ver que las diferencias son mínimas en la EQE de la subcelda de Ge antes y después de irradiarla, indicando una buena resistencia al daño por radiación.

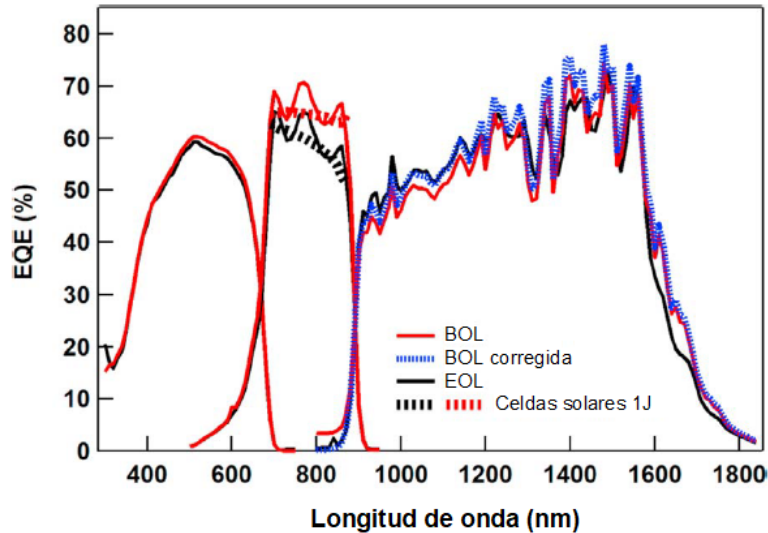


Figura 5.8: Eficiencia cuántica externa en condiciones de BOL y EOL de las subceldas de una celda solar de triple juntura GaInP/GaAs/Ge. La línea punteada azul es la EQE de la subcelda de Ge después de corregirla. Las líneas punteadas roja y negra corresponden a las EQE de la celda monojuntura de GaAs.

En la figura 5.9 se muestran las curvas I-V obtenidas bajo iluminación *ex situ* en condiciones estándar de la celda de triple juntura M1611H2, junto con una tabla con los correspondientes parámetros eléctricos. La disminución de 70 mV en la V_{oc} es consistente con la variación observada en la V_{oc} de la celdas GaInP/Ge y GaAs (11 mV y 54 mV, respectivamente). Como la subcelda de GaAs es la que limita la corriente bajo iluminación con el espectro solar AM0 en esta celda, la degradación de la J_{sc} de la triple juntura se explica por la degradación en la EQE de dicha subcelda (fig. 5.8). Sin embargo, esta degradación es porcentualmente mayor que la observada en la celda de GaAs. Esto se debe a dos razones. La primera es que la subcelda de GaAs absorbe una porción del espectro menor que la celda de GaAs, debido a la absorción de la subcelda GaInP que se encuentra sobre ella, por lo que la J_{sc} es menor en valores absolutos. El segundo motivo es que en dicho rango

espectral la EQE presenta los mayores cambios por radiación. Esto genera una degradación porcentual mayor en la J_{sc} de dicha subcelda y, por lo tanto, en la de la celda de triple juntura.

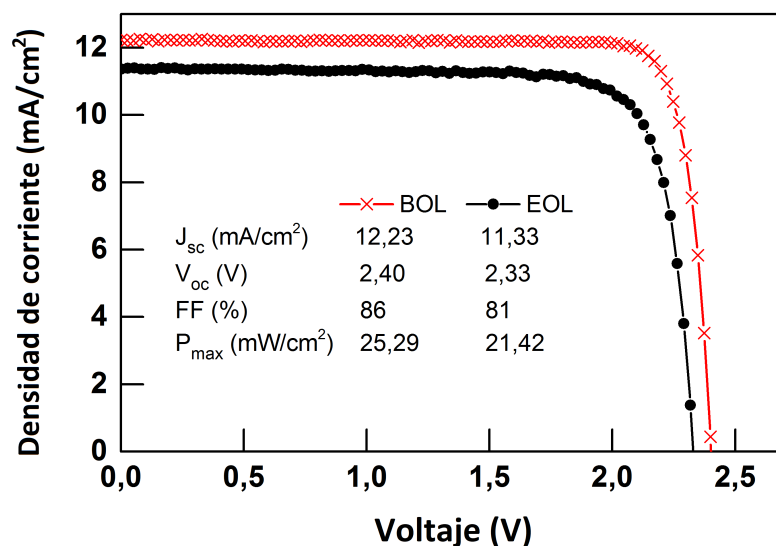


Figura 5.9: Curvas I-V de una celda de triple juntura GaInP/GaAs/Ge antes (BOL) y después (EOL) de irradiar, medidas en condiciones estándar de medición (con espectro AM0 y a 28°C).

5.8. Conclusiones

Se estudió el efecto de la irradiación con protones de 10 MeV en celdas solares de triple juntura GaInP/GaAs/Ge y celdas individuales correspondientes a cada juntura, a partir de mediciones eléctricas y simulaciones. La fluencia final fue de 5×10^{11} p/cm⁻², similar a una misión satelital en órbita baja de 5 años de duración. Las celdas de GaInP/Ge y Ge presentaron una degradación del 4% en la P_{max} , mientras que la celda de GaAs un 10%. Esto indica que la celda de GaAs es más sensible a la radiación que la de GaInP y Ge, lo cual es consistente con la información existente en la literatura. Cabe destacar además que los resultados obtenidos en los capítulos anteriores mediante el análisis del efecto de la irradiación en los principales materiales constitutivos de estas celdas solares (GaAs y GaInP),

son asimismo consistentes con los observados en las experiencias de irradiación de dichos dispositivos. Incrementando la densidad de trampas de electrones en la región de la base de la celda de GaAs, se lograron reproducir los cambios en su EQE generados por la radiación. La variación en la curva I-V a oscuras se logró ajustar aumentando, además, la densidad superficial de defectos en el perímetro un orden de magnitud.

Por otro lado, las mediciones *in situ* de la celda de triple juntura muestran una degradación en la P_{max} del 12%. Con las mediciones de EQE se pudo determinar que la disminución del 8% de la J_{sc} de la 3J se debió a la degradación de la subcelda de GaAs. La variación del 3% en la V_{oc} (equivalente a unos 70 mV) se corresponde muy bien con la disminución en las tensiones de las celdas individuales de GaInP, GaAs y Ge.

Las mediciones *ex situ* en condiciones normalizadas de la triple juntura muestran una degradación en la P_{max} del 15%, la cual es mayor que en la *in situ*. El origen de esta diferencia se debe exclusivamente a la mayor variación del FF, pasando de una disminución del 1% en la medición *in situ* al 6% en la *ex situ*. Esta diferencia se debe a que la curva I-V de las celdas multijuntura son muy sensibles al espectro de iluminación. En las mediciones *ex situ* el espectro estaba ajustado al espectro AM0 y una intensidad igual a 1 sol, mientras que en las mediciones *in situ* la intensidad fue de 0,5 soles y un espectro sin ajustar.

A modo de comparación, una celda de triple juntura GaInP/GaAs/Ge comercial diseñada específicamente para uso espacial al ser irradiada con protones de 10 MeV y una fluencia de 5×10^{11} p/cm⁻² su P_{max} disminuye un 3% aproximadamente [36]. La celda de triple juntura que se estudió en este capítulo presentó una degradación bastante mayor. Esto se debe a que las celdas comerciales están diseñadas para que al inicio de su vida útil la subcelda que limite en corriente sea la de GaInP [37]. Al ser expuesta a radiación, la subcelda de GaAs empieza a degradarse sin afectar la J_{sc} de la celda de triple juntura, de tal forma que al final de la vida útil ambas subceldas generan la misma corriente. En este estudio, la subcelda que limitaba en BOL era la de GaAs. Por lo tanto, la J_{sc} de la triple juntura comienza a degradarse desde el inicio de la irradiación, generando una mayor pérdida en la P_{max} .

Referencias

- [1] I. Garcia, I. Rey-Stolle, B. Galiana, and C. Algora. A 32.6 % efficient lattice-matched dual-junction solar cell working at 1000 suns. *Appl. Phys. Lett.*, 94(5):053509, 2009.
- [2] J. Lyons N. Fatemi and M. Eskenazi. Qualification and production of emcore ZTJ solar panels for space missions. In *39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 2793–2796, 2013.
- [3] J.G.J. Adams, V.C. Elarde, G. Hillier, C. Stender, F. Tuminello, A. Wibowo, C. Youtsey, Z. Bittner, S.M. Hubbard, E.B. Clark, M.F. Piszczor, and M. Osowski. Improved radiation resistance of epitaxial lift-off inverted metamorphic solar cells. In *39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 3229–3232, 2013.
- [4] P.R. Sharps, D.J. Aiken, M.A. Stan, C.H. Thang, and Navid Fatemi. Proton and electron radiation data and analysis of GaInP₂/GaAs/Ge solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(6):383–390, 2002.
- [5] M. Imaizumi, T. Takamoto, T. Sumita, T. Ohshima, M. Yamaguchi, S. Matsuda, A. Ohi, and T. Kamiya. Study of radiation response on single-junction component sub-cells in triple-junction solar cells. In *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, volume 1, pages 599–602, 2003.
- [6] S. Makham, M. Zazoui, G.C. Sun, and J.C. Bourgoin. Non-empirical prediction of solar cell degradation in space. *Semiconductor Science and Technology*, 20(8):699–704, 2005.
- [7] S. Sato, H. Miyamoto, M. Imaizumi, K. Shimazaki, C. Morioka, K. Kawano, and T. Ohshima. Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction solar cells irradiated with various-energy protons. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6):768–773, 2009.
- [8] S.I. Maximenko, S.R. Messenger, R. Hoheisel, D. Scheiman, M. Gonzalez, J. Lorentzen, P.P. Jenkins, and R.J. Walters. Characterization of high fluence

- irradiations on advanced triple junction solar cells. In *39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 2797–2800, 2013.
- [9] T. Sumita, M. Imaizumi, S. Matsuda, T. Ohshima, A. Ohi, and H. Itoh. Proton radiation analysis of multi-junction space solar cells. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 206:448–451, 2003.
- [10] T. Nakamura, M. Imaizumi, S. i Sato, and T. Ohshima. Change in I-V characteristics of subcells in a multi-junction solar cell due to radiation irradiation. In *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 2846–2850, 2012.
- [11] R. Hoheisel, F. Dimroth, A.W. Bett, S.R. Messenger, P.P. Jenkins, and R.J. Walters. Electroluminescence analysis of irradiated GaInP/GaInAs/Ge space solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 108:235–240, 2013.
- [12] Solar probe plus: Report of the science and technology definition team. Report of the American National Aeronautics and Space Administration NASA/TM—2008–214161, 2008.
- [13] M.J. O’Neill. 1000 W/kg solar concentrator arrays for far-term space missions. In *AIP Conference Proceedings*, volume 699, pages 875–882, 2004.
- [14] M.F. Piszczor, S.W. Benson, D.A. Scheiman, D.B. Snyder, H.J. Fincannon, S.R. Oleson, and G.A. Landis. Advanced solar cell and array technology for NASA deep space missions. In *Proceedings of 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 513–517, 2008.
- [15] E. Barrigon, I. Rey-Stolle, B. Galiana, I. Garcia, and C. Algora. GaInP/GaInAs/Ge triple junction solar cells for ultra high concentration. In *Spanish Conference on Electron Devices*, pages 383–386, 2009.
- [16] *ISO 23038:2006 - Space systems – Space solar cells – Electron and proton irradiation test methods*, 2006.
- [17] American Institute of Aeronautics and Astronautics. *Qualification and Quality Requirements for Space Solar Cells: S-111-2005*, 2006.

-
- [18] <https://www.spennis.oma.be>.
- [19] K. Yang, J.R. East, and G.I. Haddad. Numerical modeling of abrupt heterojunctions using a thermionic-field emission boundary condition. *Solid-State Electronics*, 36(3):321–330, 1993.
- [20] E. Centurioni. Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers. *Appl. Opt.*, 44(35):7532, 2005.
- [21] M. Ochoa, C. Algora, P. Espinet-Gonzalez, and I. Garcia. 3-d modeling of perimeter recombination in GaAs diodes and its influence on concentrator solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120:48–58, 2014.
- [22] P. Espinet-Gonzalez, I. Rey-Stolle, M. Ochoa, C. Algora, I. Garcia, and E. Barrigón. Analysis of perimeter recombination in the subcells of GaInP/GaAs/Ge triple-junction solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(7):874–882, 2014.
- [23] H.Y. Tada, J.R. Carter, B.E. Anspaugh, and R.G. Downing. *Solar cell radiation handbook*. JPL Publication 82-69, 1982.
- [24] G.P. Summers, R.J. Walters, M.A. Xapsos, E.A. Burke, S.R. Messenger, P. Shapiro, and R.L. Statler. A new approach to damage prediction for solar cells exposed to different radiations. In *Proceedings of 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*, pages 2068–2075, 1994.
- [25] R.J. Walters, G.P. Summers, and S.R. Messenger. Analysis and modeling of the radiation response of multijunction space solar cells. In *Conference Record of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1092–1097, 2000.
- [26] R.J. Walters and G.P. Summers. Space radiation effects in advanced solar cell materials and devices. *MRS Proceedings*, 692, 2001.
- [27] R.M. Burgess, W.S. Chen, W.E. Devaney, D.H. Doyle, N.P. Kim, and B.J. Stanbery. Electron and proton radiation effects on GaAs and CuInSe₂ thin film solar cells. In *Conference Record of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 909–912, 1988.

- [28] B. Danilchenko, A. Budnyk, L. Shpinar, D. Poplavskyy, S.E. Zelensky, K.W.J. Barnham, and N.J. Ekins-Daukes. 1 MeV electron irradiation influence on GaAs solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11):1336–1340, 2008.
- [29] C. Baur and A.W. Bett. Modeling of the degradation of III–V triple-junction cells due to particle irradiation on the basis of component cells. In *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1100–1105, 2010.
- [30] B.E. Anspaugh. *GaAs Solar Cell Radiation Handbook*. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 1996.
- [31] J.C. Bourgoin and N. de Angelis. Radiation-induced defects in solar cell materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 66(1-4):467–477, 2001.
- [32] S.R. Messenger, R. Hoheisel, J. Lorentzen, D. Scheiman, J.H. Warner, M. Gonzalez, and P.P. Jenkins. High fluence irradiations on triple junction solar cells. In *39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 3121–3127, 2013.
- [33] M. Meusel, C. Baur, G. Létay, A.W. Bett, W. Warta, and E. Fernandez. Spectral response measurements of monolithic GaInP/Ga(In)As/Ge triple-junction solar cells: Measurement artifacts and their explanation. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11(8):499–514, 2003.
- [34] C. Baur, M. Hermle, F. Dimroth, and A.W. Bett. Effects of optical coupling in III-V multilayer systems. *Applied Physics Letters*, 90(19):192109, 2007.
- [35] M.A. Steiner, J.F. Geisz, T.E. Moriarty, R.M. France, W.E. McMahon, J. M. Olson, S.R. Kurtz, and D.J. Friedman. Measuring IV curves and subcell photocurrents in the presence of luminescent coupling. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(2):879–887, 2013.
- [36] M. Alurralde, M. Barrera, C.G. Bolzi, C.J. Bruno, P. Cabot, E. Carella, J. Di Santo, J.C. Durán, D. Fernández Slezak, J. Fernández Vázquez, A. Filevich, C.D. Franciulli, J.A. García, E.M. Godfrin, L. González, V. Goldbeck, A. Iglesias, M.G. Martínez Bogado, E. Mezzabolta, A. Moglioni, S. Muñoz, C. Nigri,

- S.L. Nigro, J.I. Pérez, J. Plá, I. Prario, M.C. Raffo Calderón, D. Raggio, C. Rinaldi, S.E. Rodríguez, H. Socolovsky, and M.J.L. Tamasi. Development of solar arrays for argentine satellite missions. *Aerospace Science and Technology*, 26(1):38–52, 2013.
- [37] M.A. Stan, P.R. Sharps, N.S. Fatemi, F. Spadafora, D. Aiken, and H.Q. Hou. Design and production of extremely radiation-hard 26 % InGaP/GaAs/Ge triple-junction solar cells. In *Conference Record of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1674–1377, 2000.

Capítulo 6

Conclusiones generales

En la presente Tesis se estudió el daño por radiación en muestras de semiconductores del tipo III-V, como ser GaAs y InGaP₂, y celdas solares triple juntura basadas en InGaP₂/GaAs/Ge. Esta investigación se basa en el hecho que desde hace varios años se viene estudiando el daño en celdas solares multijuntura producidos por partículas cargadas pero, sin embargo, todavía no se comprende completamente como influye el daño introducido en cada material que conforma la celda solar. La forma de llevar a cabo este trabajo fue mediante la realización de simulaciones y experimentos de forma sistemática y en geometrías poco convencionales, que permitieron comparar la evolución de los procesos medidos con los simulados en los materiales, y en base a esta comparación explicar los cambios observados. Para las irradiaciones se utilizaron protones (H⁺) en un rango de energías entre 1 MeV y 10 MeV, y también iones de He, Li y Be con energías de 3 MeV, 4,5 MeV y 6 MeV, respectivamente. Las muestras de semiconductores fueron analizadas utilizando técnicas ópticas, particularmente espectroscopía Raman y fotoluminiscencia, mientras que las celdas solares fueron estudiadas desde el punto de vista de un dispositivo y sus propiedades eléctricas.

Debido a limitaciones técnicas de los aceleradores utilizados que no permitían generar un haz de protones con energías mayores a 3 MeV y menores a 8 MeV de

manera estable, se implementó un método conocido para disminuir la energía de un haz de protones. Este método se implementó en la línea EDRA del acelerador Tandem del CAC, administrada por el DES. Se utilizaron láminas delgadas de aluminio con espesores de 112, 205 y 303 μm , y se hizo incidir sobre ellas un haz de protones de 8 MeV. Mediante simulaciones utilizando el programa SRIM, se determinó la energía media que debieran tener las partículas luego de atravesar las láminas, las cuales resultan en: 6,70, 5,45 y 3,85 MeV, respectivamente. Para medir experimentalmente dichas energías se implementó un método novedoso basado en la determinación del rango a partir de los cambios en los parámetros ópticos de una muestra de GaAs al irradiarla de canto. La ventaja de irradiar una muestra de canto es que midiendo sobre su superficie es posible analizar el material a lo largo de la trayectoria de las partículas hasta que se implantan. La técnica experimental que se eligió para analizar las muestras fue espectroscopía de μ -Raman dado que permitía realizar las mediciones con una buena resolución espacial. Analizando el pico correspondiente al fonón LO del GaAs a lo largo de la trayectoria de los iones, se observó que su amplitud, su ancho y su posición presentaban cambios muy definidos sobre una región espacial en cada muestra. Comparando la región espacial donde ocurrían estos cambios con simulaciones del rango de los protones utilizando el programa SRIM, se encontró que dichas posiciones coincidían en todas las muestras con diferencias menores a 2 μm (que es del orden del error experimental). Dado que ambos rangos coinciden dentro del margen de error de medición, se puede decir que la energía de los protones luego de atravesar las láminas de aluminio se corresponden con la energía simulada con SRIM, validando la técnica propuesta para reducir la energía de los protones incidentes. De esta manera, las láminas utilizadas en este experimento quedan calibradas cuando los iones incidentes son protones de 8 MeV, generando haces con las energías descritas anteriormente.

En el experimento anterior se notó algo muy particular en los cambios del fonón LO del GaAs; en todas las muestras irradiadas se observó un aumento importante en la intensidad del fonón en la zona de implantación de los protones, como así también una disminución de su ancho. Los antecedentes encontrados indican que cuando una muestra cristalina se irradia, la generación de defectos inducida en el

material causa que sus propiedades cristalinas se degraden; particularmente en las mediciones de Raman se observa que los picos tienden a ensancharse y disminuir su intensidad. El comportamiento observado en el experimento anterior fue completamente opuesto a la mayor parte de las referencias bibliográficas existentes y ello derivó un estudio más intensivo de este fenómeno.

Debido a lo explicado anteriormente, se realizaron una serie de experimentos complementarios sobre muestras monolíticas de GaAs e InGaP₂ crecidas epitaxialmente y que fueron irradiadas de canto con protones de energía entre 1 y 8 MeV. Las muestras fueron caracterizadas con las técnicas de μ -Raman y PL sobre su superficie para analizar el daño generado por las partículas hasta su implantación. En ambos materiales y en todas las muestras analizadas se observó que tanto el modo LO GaAs como el modo LO GaP aumentan su intensidad en la zona irradiada, haciéndose máxima en la región de implantación. Al mismo tiempo, las mediciones de PL en ambos materiales muestran que su intensidad disminuye, haciéndose mínima en la región de implantación. En la literatura explican el aumento de la señal de Raman como una compensación de portadores en muestras que están dopadas. Sin embargo las muestras utilizadas en estos experimentos no están dopadas, por lo que dicho razonamiento no aplica. Una posible explicación para este fenómeno puede ser la disminución de la tasa de recombinación radiativa producto del aumento de defectos generados por la radiación lo cual genera una disminución de la intensidad de PL. Al mismo tiempo, la tasa de recombinación no radiativa debería aumentar (por conservación de la energía) y eso podría explicar el aumento en la señal de Raman. Por lo que estaríamos viendo un efecto asociado a una transferencia entre las tasas de recombinación producto de los defectos generados por la radiación

Otro experimento realizado con protones de 2 MeV sobre las mismas muestras consistió en variar la fluencia de irradiación. Se observó que cuando la fluencia de radiación para dichos protones es superior a 1×10^{16} p/cm², el daño en el GaAs es suficientemente importante para observar una degradación cristalina en el modo LO, manifestándose con una intensidad del fonón en la zona de implantación menor al de una muestra sin irradiar. Por el otro lado, en el caso del InGaP₂ bajo las mismas condiciones de irradiación, la intensidad del fonón LO GaP sigue

siendo superior al de la muestra sin irradiar pero ligeramente menor en la región de implantación de los protones que una muestra irradiada a menor fluencia. La diferencia de comportamiento observado en el GaAs al variar la fluencia de irradiación, nos está indicando que existe una fluencia crítica debajo de la cual es posible observar intensidades de fonones mayores al de una muestra sin irradiar, y que por encima de la misma es posible observar una degradación de las propiedades de los fonones. No se encontró una explicación para la existencia de esta fluencia crítica, pero sí se puede decir que cuanto más alta es dicha fluencia, mas tolerancia al daño por radiación tiene la muestra. En este caso los resultados indican que el InGaP₂ es más resistente al daño por radiación que el GaAs, y esto es consistente con la información que se reporta en la literatura y luego verificada en los experimentos con dispositivos constituidos por estos semiconductores.

Otro efecto observado en las mediciones anteriores fue que el rango experimental de los protones en el InGaP₂ difiere de las simulaciones con SRIM. No es el caso del GaAs, donde los rangos obtenidos experimentalmente coinciden con los simulados dentro del error experimental. Particularmente, en el caso del InGaP₂ se encontró que el rango simulado es mayor al obtenido experimentalmente. Se estudió esta diferencia sistemáticamente utilizando protones con energías entre 1 y 8 MeV, observando un aumento de la discrepancia con la energía incidente. Cabe notar que el rango experimental de los protones en el InGaP₂ coincide, dentro de la incerteza experimental, con el rango en el GaAs. No se pudo encontrar una explicación sólida para estas diferencias. Una posible explicación para este efecto podría ser un error en el *stopping power* del InGaP₂ en el SRIM o una interacción entre los defectos generados en ambas capas que produzca cambios en las mediciones en la misma región espacial.

Las mediciones anteriores se complementaron con experimentos irradiando con otros iones para determinar si los efectos observados eran únicamente producto de irradiar con protones. Se irradiaron muestras de GaAs y InGaP₂ con iones de He⁺, Li²⁺ y Be³⁺ con energías de 3, 4,5 y 6 MeV respectivamente y con diferentes fluencias. El efecto observado en las mediciones de Raman fue análogo a los resultados al irradiar con protones. Para cada ion utilizado, existe una fluencia crítica debajo de la cual la irradiación genera un aumento de intensidad en los modos LO

de las mediciones Raman, y por encima de ella el daño generado degrada dichos modos. Los valores de fluencia crítica para el InGaP₂ fueron de 1×10^{15} , 5×10^{14} y 1.6×10^{14} p/cm² al irradiar con He⁺, Li²⁺ y Be³⁺, respectivamente. Mientras que para el GaAs las fluencias encontradas fueron: 5×10^{14} , 1×10^{14} y 6×10^{13} p/cm², al irradiar con He⁺, Li²⁺ y Be³⁺, respectivamente. Estos resultados también son consistentes con la mayor resistencia al daño por radiación del InGaP₂ frente al GaAs.

Por último, se realizaron experimentos de daño por radiación en celdas solares triple juntura InGaP/GaAs/Ge y en celdas individuales correspondientes a cada subcelda, particularmente celdas de GaInP/Ge, GaAs y Ge. La irradiación se hizo con protones de 10 MeV y una fluencia 1×10^{11} p/cm⁻², similar a las condiciones que enfrenta una misión satelital en órbita baja de 5 años de duración. La caracterización eléctrica de las celdas mostró una degradación de la potencia máxima de un 4% para las celdas de InGaP/Ge y Ge, mientras que para la celda de GaAs fue del 10% y para la celda triple juntura fue del 12%. Se encontró que la mayor degradación se dió en la celda de GaAs y eso explica también la degradación de la celda triple juntura. Se concluyó que las causas de la degradación de la celda de GaAs fueron el aumento de defectos generados en la base de la celda y en la superficie del perímetro. Si se comparan estos resultados con los consignados por los fabricantes de celdas comerciales diseñadas para uso satelital, se encuentra que la degradación obtenida en el punto de máxima potencia es 4 veces superior. Esto se debe a que las celdas que fueron utilizadas en los experimentos están diseñadas para uso terrestre y no están optimizadas para uso espacial.

Si bien en esta Tesis se intentó cubrir la mayor cantidad de variables para intentar obtener una explicación física de los fenómenos observados, quedan experimentos por realizar para seguir investigando algunas de las cuestiones que no lograron entenderse completamente. Para la discrepancia del rango de los protones en InGaP₂ entre las simulaciones con SRIM y las mediciones, se podrían realizar nuevos experimentos pero utilizando una muestra de InGaP₂ que no esté crecida sobre GaAs, para descartar posibles interacciones entre ambos materiales. También se puede expandir los resultados de la tabla 4.5 relacionados con las fluencias críticas encontradas para InGaP₂ y GaAs a otros materiales o utilizando otros

6. Conclusiones generales

iones incidentes y mejorar la estimación de los defectos generados por la radiación en cada caso, a fin de poder encontrar un modelo que explique dicho fenómeno.

Apéndice A

Desarrollos tecnológicos

A.1. Software de detección de burbujas en celdas solares

A.1.1. Objetivo

Uno de los pasos en la integración o ensamble de celdas solares para usos espaciales es la adhesión de un vidrio protector que cumple la función de protegerla contra la radiación de partículas cargadas de baja energía y de la radiación UV. Durante este proceso se pueden formar burbujas de aire entre la celda solar y el vidrio. El área total de todas las burbujas en una celda solar es un parámetro de control de calidad y se encuentra especificado en el documento interno de CNEA: *CAC-PSE-CEL-01110C-PR Inspección visual del conjunto celda interconector vidrio (CIC)*. Actualmente, el método empleado se basa en estimar por simple inspección el tamaño de las burbujas utilizando como referencia la separación entre los dedos de la grilla de contacto frontal de las celdas Emcore (hoy SolAero). Este procedimiento es poco preciso, por lo que resulta conveniente desarrollar un método para determinar de manera rápida y precisa el área de dichas burbujas.

En este informe se propone un método basado en el tratamiento de imágenes

por medio de un código desarrollado en Matlab, donde a partir de una fotografía de la celda solar se puede determinar el área total de las burbujas de aire presentes en la misma.

A.1.2. Set-up para obtener las imágenes

Para obtener las imágenes de las burbujas en las celdas solares se utilizó una lupa binocular Arcano XTL-3400D y una cámara de fotos Sony DSC-P100. Como no se contaba con un adaptador adecuado para colocar la cámara en el ocular de la lupa, la misma se sujetó manualmente.

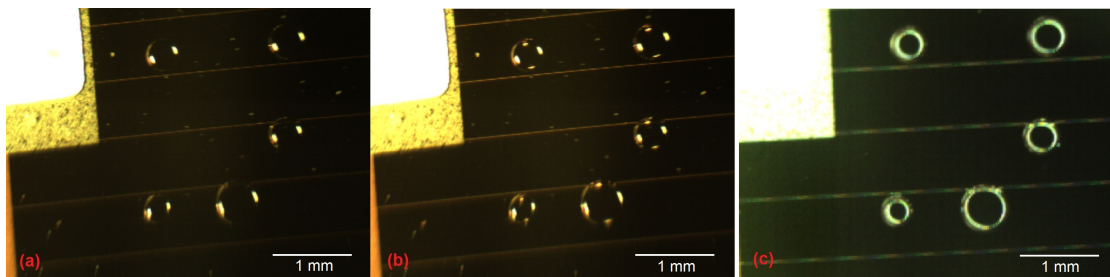


Figura A.1: Imágenes de las burbujas de aire en una celda solar ATJ Emcore obtenidas con diferentes métodos de iluminación: (a) luz incorporada de en lupa, (b) luz incorporada en la lupa y una lámpara externa, y (c) una lámpara circular alrededor del objetivo de la lupa.

Un detalle importante para que las burbujas se fotografíen correctamente es la iluminación de la celda solar. Se realizaron varias pruebas con diferentes lámparas hasta encontrar la que mejor resultados generó con el software desarrollado. En la figura A.1 se muestran las imágenes obtenidas utilizando (a) la luz incorporada en la lupa, (b) la luz incorporada en la lupa y una lámpara externa, y (c) una lámpara circular alrededor del objetivo de la lupa. La imagen obtenida utilizando solamente la luz incorporada de la lupa (figura A.1a) genera dos puntos muy brillantes alrededor de cada burbuja, lo cual no permite determinar con precisión el tamaño de la misma. Agregando una lámpara externa (figura A.1b) se generan otros dos puntos brillantes adicionales, los cuales permiten observar un poco mejor las burbujas. Sin embargo, utilizando una lámpara circular alrededor del objetivo de la lupa, se distingue un anillo brillante en el contorno de cada burbuja, formando un

círculo simétrico (figura A.1c). Esto permite determinar de manera más sencilla y precisa el tamaño de cada burbuja con el método propuesto. Por lo tanto, por lo expuesto anteriormente, el método de iluminación elegido para obtener las imágenes de las burbujas fue una lámpara circular alrededor del objetivo de la lupa, como se muestra la figura A.2.

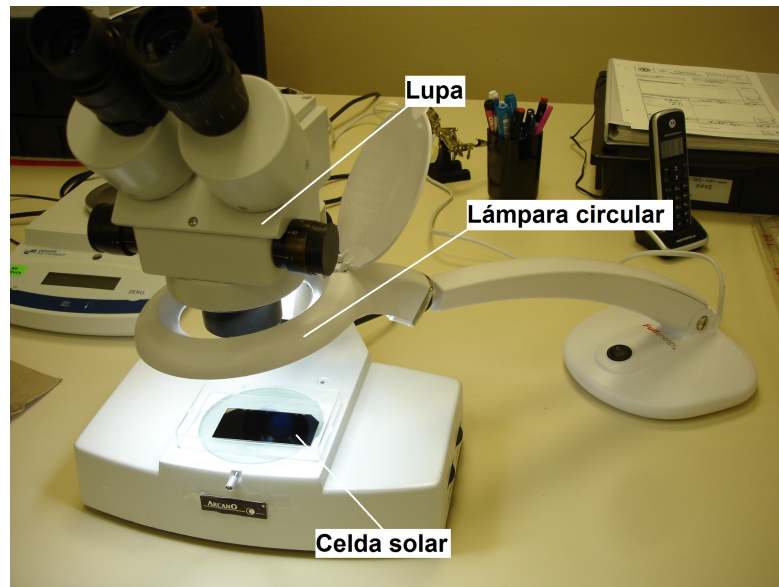


Figura A.2: Imagen de la lupa con la lámpara circular alrededor del objetivo de la misma utilizada para fotografiar las burbujas de las celdas solares.

A.1.3. Desarrollo del software para analizar las imágenes

El software se desarrolló utilizando Matlab R2012a y cuenta con varios pasos que se detallarán a continuación. Un detalle importante que permitió la automatización del programa, es que las celdas solares ATJ Emcore (*Advanced Triple Junction*, el modelo de celda fabricado por Emcore utilizado) presentan una grilla frontal como contacto eléctrico. Dicha grilla se puede observar en la figura A.1 como líneas paralelas entre sí denominadas dedos, cuya separación es constante e igual para todas las celdas ATJ. Este programa hace uso de esta particularidad para convertir de forma automática la escala de píxeles a milímetros, independientemente de cómo haya sido obtenida la fotografía. El programa realiza los

siguientes pasos:

1. Rota la imagen de manera tal que la grilla frontal resulte vertical.
2. Convierte la escala de pixeles a milímetros.
3. Detecta los círculos correspondientes a las burbujas de aire en la celda solar.
4. Informa el área total de las burbujas detectadas en unidades de mm^2 y en porcentaje del área de la celda solar.

A continuación se explicará detalladamente cómo se realiza cada uno de los pasos anteriores. Para poder calcular la escala de la imagen utilizando la separación de la grilla frontal, es conveniente que la imagen esté alineada. Para esto se hace uso de una función de Matlab que permite detectar líneas en una imagen. El primer paso del software es detectar las líneas de la grilla frontal de la imagen original en un rango de -30° y $+30^\circ$ respecto de la vertical y hasta un máximo de 20 líneas como valores por defecto. Esto quiere decir que el software tiene la capacidad de rotar una imagen que esté desalineada como máximo 30° para ambos lados, lo cual es suficiente para los propósitos de este programa.

A partir de las líneas detectadas, se calcula el valor medio de los ángulos de todas ellas y se rota la imagen original con dicho ángulo para que la grilla frontal quede alineada de forma vertical. Luego, se procede a detectar nuevamente las líneas de esta nueva imagen rotada. En este caso las líneas detectadas, si la imagen se rotó correctamente, son verticales y por lo tanto la separación entre ellas está dada directamente por la distancia en dirección horizontal. Este paso se muestra en la parte superior de la figura [A.3](#), donde se muestra la imagen rotada en blanco y negro y las líneas de la grilla detectadas en color verde. La línea roja corresponde a la línea detectada de mayor longitud .

Es muy importante que la imagen sea rotada correctamente ya que de no ser así la conversión de la escala, y por ende los tamaños obtenidos de las burbujas, serían incorrectos. Para verificarlo, se grafica en un plano de coordenadas polares (ρ, θ) las líneas detectadas. La coordenada ρ es la distancia medida en forma perpendicular a la recta en cuestión y el origen, mientras que θ es el ángulo de la recta con la

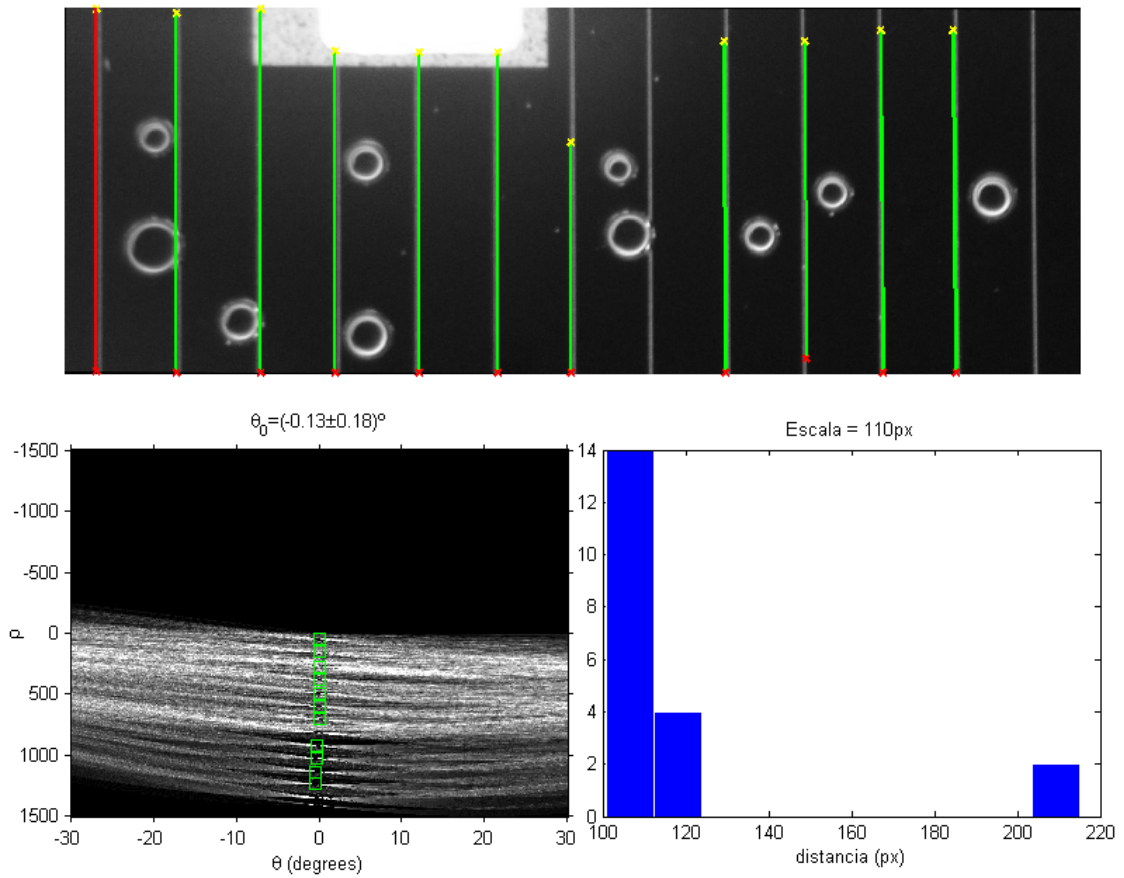


Figura A.3: Gráficos que genera el software como resultado del análisis de la imagen ingresada para convertir la escala de píxeles a milímetros. En la parte superior se muestra la imagen rotada para que la grilla frontal de la celda esté alineada verticalmente, junto con las líneas detectadas por el software (en color verde). En la parte inferior izquierda se muestra en el plano (ρ, θ) las coordenadas de las líneas detectadas (cuadrados verdes) con el valor medio del ángulo de las mismas con respecto a la vertical, θ_0 . En la parte inferior derecha se muestra el histograma de las distancias entre las líneas detectadas y el valor de la mediana de dichos valores (110 px), la cual será usada para convertir la escala de la imagen de píxeles a milímetros.

vertical. Si las líneas están perfectamente verticales, el valor de θ debería ser igual a cero para cada una de ellas. Esto se muestra en la parte inferior izquierda de la figura A.3, donde se indica con cuadrados verdes las coordenadas de las rectas detectadas. También se especifica el valor medio de los ángulos, θ_0 . Como el valor obtenido fue de $\theta_0 = (-0.13 \pm 0.18)^\circ$, esto verifica que la imagen original fue rotada correctamente y las líneas detectadas son verticales y paralelas.

El siguiente paso consiste en convertir la escala de píxeles a milímetros. A partir de las líneas obtenidas luego de la rotación se calcula la distancia horizontal entre dos líneas adyacentes utilizando los extremos superiores e inferiores, indicados con cruces amarillas y rojas en la figura A.3. Se utilizan ambos extremos porque las líneas detectadas no son exactamente paralelas. Se toman tantos puntos como sea posible para mejorar la estadística. Estas distancias se grafican en un histograma que se muestra en la parte inferior derecha de la figura A.3. En algunas ocasiones el algoritmo no detecta todas las líneas de la imagen (como se puede observar en la figura A.3) y dado que las distancias se calculan entre líneas adyacentes, en estos casos se obtienen distancias superiores a la que se quiere determinar. Para evitar que estos valores erróneos modifiquen el resultado final, se hace uso de la función estadística denominada mediana que es menos sensible a este tipo de datos que el valor medio. Aplicando esta función a las distancias obtenidas, se calcula una distancia promedio entre las líneas de la grilla frontal de la celda, cuyo resultado se muestra en la parte superior del histograma de la figura A.3. En este ejemplo se obtuvo una distancia de 110 píxeles. Por otra parte se determinó, utilizando un microscopio calibrado, que la separación entre los dedos de la grilla frontal de las celdas ATJ Emcore es igual a 0,77mm. Este valor se introdujo en el software y es utilizado como patrón para determinar la escala de píxeles a mm de la imagen con la que se está trabajando. Hasta aquí se mostró cómo el software determina automáticamente la escala de cada imagen ingresada al mismo. Esto es muy importante porque permite cierta libertad a la hora de fotografiar las celdas; por ejemplo, ajustar el aumento de la lupa según corresponda dependiendo de la distribución de las burbujas sobre la celda.

A continuación se explicará la sección del programa que detecta las burbujas. Para este procedimiento se utilizó la función de Matlab denominada *imfindcircles* que detecta círculos en una imagen. Esta función utiliza como parámetros de entrada los valores mínimos y máximos de los círculos a detectar, y un tercer valor denominado *Edge Threshold* que permite detectar objetos circulares dependiendo de la definición de su contorno. El valor de esta variable varía de 0 a 1 y se ajusta hasta detectar correctamente todas las burbujas presentes en la imagen. Solamente estos tres parámetros son los que el usuario debe modificar para la utilización de

este programa. En la figura A.4 se muestra la imagen de una celda con burbujas. Con círculos verdes se indican las burbujas detectadas por el software y en rojo se muestra el círculo de mayor radio con su correspondiente valor en milímetros, en este caso de 0,26 mm. Además de este gráfico, el programa devuelve los siguientes valores:

```
-----  
DSC05934_mod.jpg  
Area= 1.072041 mm2  
Porcentaje= 0.0390%  
-----
```

que corresponden al nombre del archivo de la imagen analizada, el valor del área total en mm² de los círculos detectados y el porcentaje correspondiente respecto del área total de la celda solar.

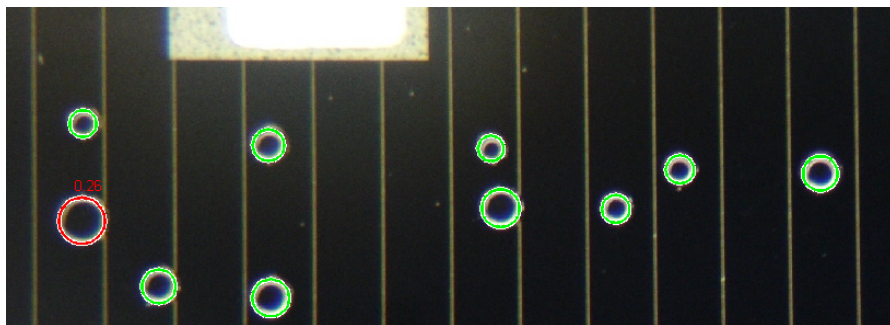


Figura A.4: Imagen de una celda solar con burbujas de aire. Con círculos verdes se muestran las burbujas detectadas por el software. El círculo rojo corresponde a la burbuja más grande, cuyo radio es de 0,26 mm.

Un ejemplo de una celda que no pasaría este control de calidad se muestra en la figura A.5, donde el área total de las burbujas es de 6,5 mm², es decir, 0,24 % del área total. Este es un ejemplo donde, debido a la cantidad de burbujas presentes, resulta muy tedioso utilizar el actual método, mientras que el software desarrollado presenta una clara ventaja en tiempo y practicidad.

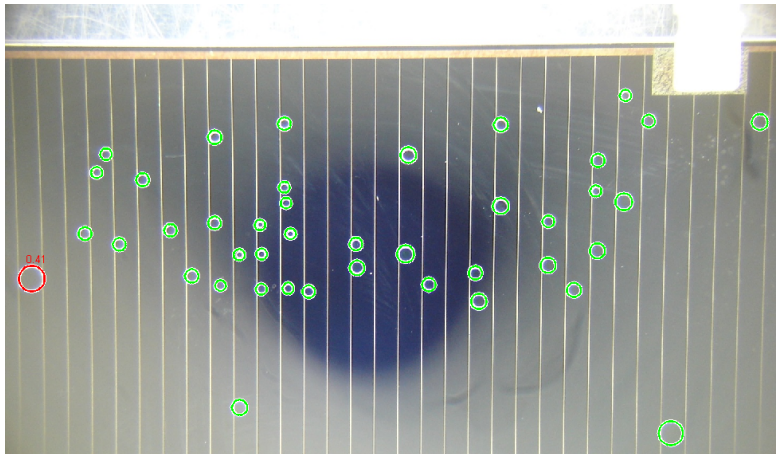


Figura A.5: Imagen de una celda solar con las burbujas detectadas por el software (círculos verdes), cuya área total sobrepasa el máximo permitido.

A.1.4. Validación del software

Dado que el método actual para determinar el área de las burbujas no es muy preciso, se utilizó un ocular con una escala graduada para validar los resultados del software. Este ocular tiene graduaciones cada 0,1 mm de diámetro, por lo que se estima su error en 0,05 mm. En las figuras A.6 y A.7 se muestran las imágenes originales y las procesadas, y en la tabla A.1 los valores de área obtenidos por ambos métodos. Los valores arrojados por el software caen dentro del error obtenido con el ocular, validando de esta manera el software.

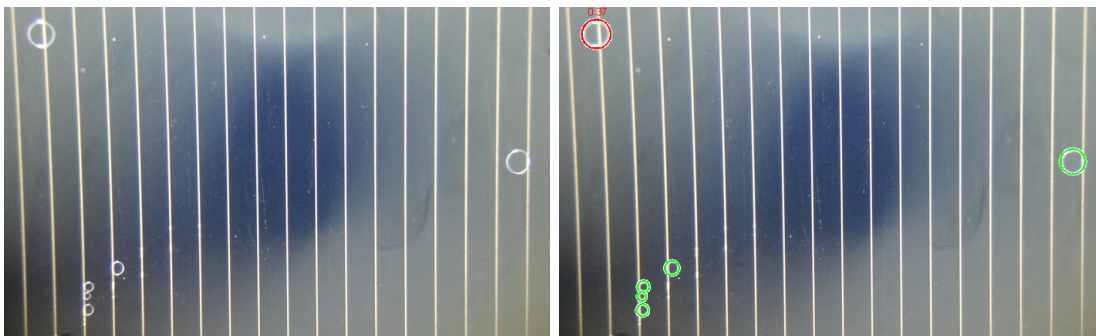


Figura A.6: A la izquierda se muestra otra imagen de una celda solar con burbujas de aire y a la derecha la misma imagen procesada con el software propuesto.

Las mayores fuente de error de este programa pueden provenir de deformaciones

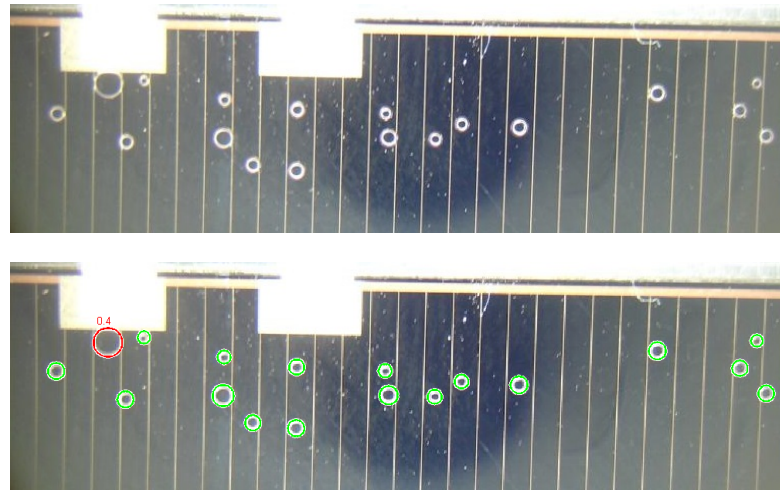


Figura A.7: En la parte superior se muestra la imagen de una celda solar con burbujas de aire y en la parte inferior la misma imagen procesada con el software propuesto.

en la fotografía (debido a la óptica de la cámara) y a que el contorno de las burbujas no está perfectamente definido y tiene un cierto espesor. Para cuantificar el estos errores, se midieron las burbujas que se observan en la figura A.7 utilizando una lupa calibrada, cuya precisión supera al ocular empleado anteriormente. Tanto en el valor del área total como el individual de cada burbuja, se detectó una diferencia promedio del 10%. Por lo tanto se puede concluir que el error del software es del orden 10%.

Tabla A.1: Áreas de las burbujas presentes en las imágenes de las fig. 6 y 7 determinadas utilizando la medición con ocular y el software desarrollado.

Celda	Área de las burbujas [mm ²]	
	Ocular	Software
Figura A.6	0,8±0,3	1,04
Figura A.7	3,5±0,6	3,12

A.1.5. Conclusiones

Se desarrolló un método con capacidad de detectar y medir el área de burbujas de aire en las celdas solares Emcore integradas a partir de una fotografía. Se comprobó que puede detectar sin inconvenientes burbujas con tamaños desde 0,1

mm hasta 0,4 mm de radio. Se validó el método comparando los resultados obtenidos con mediciones de dos muestras diferentes realizadas con un ocular calibrado. Además, utilizando una lupa calibrada, se determinó que el error del método propuesto es de un 10%, tanto en el área individual de las burbujas detectadas como en el área total informada. El nuevo método permite verificar de manera rápida y sencilla el área de las burbujas, aportando una mejora importante al actual procedimiento, el cual es menos preciso.