

Caracterización y fabricación de celdas solares basadas en compuestos III-V para aplicaciones espaciales

Simón Saint André

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Junio de 2017

TEMA: Energía Solar

ALUMNO: Simón Saint André

LU N°: 553/12

LUGAR DE TRABAJO: Departamento de Energía Solar - CAC - CNEA

DIRECTOR DEL TRABAJO: Dra. Paula Giudici

CODIRECTOR DEL TRABAJO: Dra. M. Dolores Pérez

FECHA DE INICIACION: Abril 2016

FECHA DE FINALIZACION: Junio 2017

FECHA DE EXAMEN:

INFORME FINAL APROBADO POR:

Autor: Simón Saint André

Jurado

Director: Paula Giudici

Jurado

Profesor de Tesis de Licenciatura:

Jurado

Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo el desarrollo e implementación en el Departamento de Energía Solar de las técnicas necesarias para caracterizar semiconductores III-V, compuestos en los que se basan las celdas solares para aplicaciones espaciales. En una primera etapa se caracterizaron crecimientos mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Raman, fotoluminiscencia y efecto Hall, esta última desarrollada para este trabajo. El objetivo fue determinar parámetros de los crecimientos tales como estequiometría, nivel de dopaje y movilidad de portadores libres. En la segunda etapa se procesaron los crecimientos para obtener dispositivos completos, principalmente celdas solares, y luego se caracterizó su respuesta eléctrica. Se desarrolló en primer lugar el proceso de fabricación de contactos sobre los mismos y luego se realizaron mediciones de curvas IV y Respuesta Espectral para caracterizar el funcionamiento de los dispositivos. Se obtuvieron eficiencias entre 2,1% y 7,6%. Paralelamente se realizó la simulación de un circuito equivalente a una celda para comparar con los resultados experimentales, y en particular de esa forma explicar una curva IV anómala obtenida de uno de los dispositivos.

Índice general

1. Introducción	6
1.1. Energía solar	6
1.2. Física de la celda solar	8
1.2.1. Semiconductores	11
1.2.2. Ecuaciones de un semiconductor	14
1.2.3. Juntura p-n	15
1.3. Motivación y presentación de Tesis	16
2. Materiales y métodos	18
2.1. Técnicas experimentales	18
2.1.1. Fotoluminiscencia	19
2.1.2. Espectroscopía Raman	20
2.1.3. Difracción de Rayos X	24
2.1.4. Efecto Hall	27
2.1.5. Curva I-V	30
2.1.6. Respuesta Espectral	35
2.2. Materiales utilizados	36
3. Caracterización de crecimientos	39
3.1. Difracción de rayos X	40
3.2. Efecto Hall	41
3.2.1. Armado	42
3.2.2. Mediciones	45
3.3. Espectroscopía Raman	45
3.4. Fotoluminiscencia	49

4. Celdas Solares	52
4.1. Contactos y procesamiento	52
4.2. Curva I-V	56
4.3. Respuesta Espectral	60
5. Conclusiones	64

Capítulo 1

Introducción

1.1. Energía solar

Cada día la humanidad es más consciente de la necesidad de un manejo sustentable del planeta Tierra, siendo la energía uno de los principales recursos que se deben administrar. El consumo mundial de energía ha aumentado fuertemente en las últimas décadas al punto que entre los años 1973 y 2012 lo hizo en un 90 %: de 54335 TWh en 1973 a 104426 TWh en 2012[1]. Esto ha sido acompañado, gracias a una mayor conciencia mundial sobre el cambio climático global, por la creciente revelación del verdadero costo de los combustibles fósiles. Todo esto ha llevado a una amplia demanda de fuentes de energía renovables y ambientalmente aceptables[2].

Entre las fuentes de energía renovables, la energía solar fotovoltaica (PV) presenta ciertas ventajas. El Sol es una fuente de energía prácticamente inagotable y no contaminante, y es posible aprovecharla en cualquier parte del mundo. En cuanto a sus desventajas, están la variabilidad (la intensidad de luz no es constante a lo largo del día) y su baja densidad. A modo de comparación, en la Argentina se consumieron en 2015 131,6 TWh y la radiación solar media a lo largo del año es 1700 kWhm^{-2} . Considerando paneles solares con un 15 % de eficiencia, se necesitarían alrededor de 500 km^2 de paneles para cubrir toda la demanda energética argentina.

Los costos de la energía fotovoltaica han bajado dramáticamente a medida que la industria ha aumentado la escala de producción y mejorado incrementalmente la tecnología con nuevos materiales. Estos avances, sumados a incentivos económicos por parte de gobiernos de distintos países del mundo, han llevado a un marcado crecimiento en la capacidad mundial fotovoltaica instalada en la última década (Figura 1.1), aunque aún sigue representando menos del 1 % de la energía total consumida.

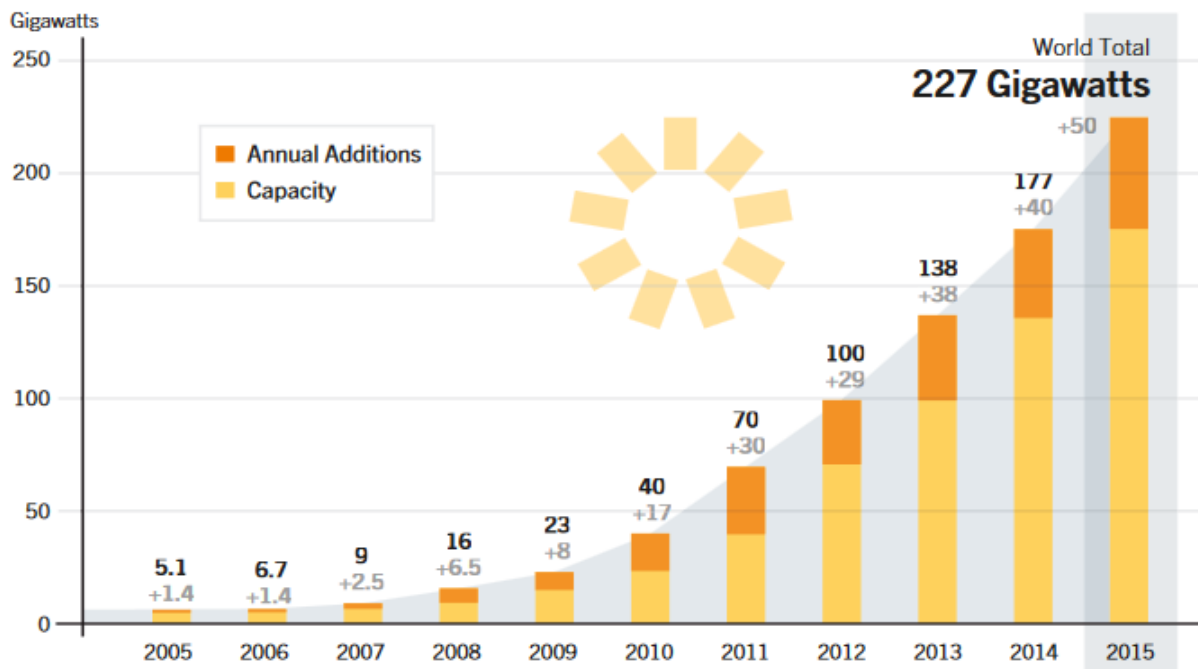


Figura 1.1: Capacidad fotovoltaica instalada mundial, de 2005 a 2015[4]

Desde el primer reporte de un dispositivo fotovoltaico en 1941 por Russell Ohl, de Laboratorios Bell, se produjo una constante evolución, tanto en tipos y tecnologías de celdas como en la eficiencia de estas a nivel comercial, experimental y teórico. Como índice de esta evolución podemos considerar el mejoramiento de la eficiencia de conversión (relación entre la potencia recibida y la potencia entregada) desde 1941, con una eficiencia estimada menor al 1 %, hasta 39 % en 2014 correspondiente a un tipo de celdas con 5 junturas basadas en semiconductores III-V desarrollada por la empresa Spectrolab[3]. Para dispositivos que usan radiación concentrada por métodos ópticos, la eficiencia se eleva hasta el 46 %[3].

La energía solar fotovoltaica tiene dos aplicaciones principales: terrestre, ya sea como reemplazo y suplemento a la generación eléctrica a gran escala o como fuente de alimentación fuera de la red a regiones rurales o aisladas, y espacial, proveyendo de energía a satélites y sondas.

Motivado principalmente por el bajo peso y la fiabilidad de los sistemas fotovoltaicos, desde prácticamente el inicio de la exploración espacial la energía solar ha sido la fuente principal de alimentación para casi todos los satélites (tanto militares como de comunicación) y sondas espaciales. Los requerimientos de alta densidad de potencia (W/kg) debido a los elevados costos de lanzamiento han promovido la investigación en sistemas de alta eficiencia, siendo que los costos de fabricación de éstos es una pequeña fracción del costo total de un satélite y su lanzamiento.

La alta eficiencia y resistencia a radiación de las celdas solares basadas en semiconductores III-V las han hecho una opción atractiva frente a las celdas convencionales de Si, al punto que las celdas

multijuntura de InGaP/GaAs/Ge las han reemplazado mayormente en las aplicaciones espaciales. Éstas tienen las ventajas de operar a alta tensión y baja corriente, además de la resistencia a la radiación, y un menor coeficiente de temperatura, lo que implica un mejor desempeño en las condiciones de operación encontradas en el espacio[6].

El Departamento de Energía Solar (DES) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) orientó sus principales esfuerzos al desarrollo de celdas y paneles solares para satélites artificiales, dentro del marco de un acuerdo de cooperación con la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE). El departamento se encarga de la fabricación completa de los paneles, desde el testeo de las celdas, pasando por la integración en módulos hasta el armado final. Este proceso se realiza a partir de celdas multijuntura III-V comerciales.

Gracias a la adquisición por parte de CNEA de una facilidad de crecimiento MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition*, deposición de vapor mediante reacciones químicas de sustancias organometálicas), el DES planea fabricar celdas solares basadas en materiales semiconductores III-V, desde su crecimiento epitaxial. Esta facilidad, la primera en su tipo que va a operar en el país, estará ubicada y será operada por el departamento. En este contexto es importante contar con técnicas de caracterización adecuadas para estudiar estos crecimientos.

Esta tesis, realizada en el Departamento de Energía Solar de la Comisión Nacional de Energía Atómica, tiene como objetivo contribuir al progreso del conocimiento científico-tecnológico en el país en el campo de las celdas solares basadas en materiales semiconductores III-V, y en particular a su caracterización óptica y eléctrica.

1.2. Física de la celda solar

Las celdas solares son dispositivos relativamente simples. Los semiconductores tienen la capacidad de absorber luz y entregar una parte de la energía de los fotones absorbidos a portadores de carga eléctrica, es decir electrones y huecos. Un diodo semiconductor separa y colecta los portadores y conduce la corriente eléctrica generada preferencialmente en una dirección específica. Entonces, una celda solar es simplemente un diodo semiconductor que ha sido cuidadosamente diseñado y construido para absorber eficientemente la energía de la luz del sol y convertirla en energía eléctrica[6].

La Figura 1.2 presenta la estructura de una celda solar convencional. La luz solar incide desde arriba, en el frente de la celda. Una grilla metálica forma uno de los contactos eléctricos del diodo y permite a la luz entrar en el semiconductor entre las líneas de la grilla y ser absorbido y convertido

en energía eléctrica. Una capa antirreflectante entre las líneas de la grilla aumenta la cantidad de luz transmitida al semiconductor. El diodo semiconductor está formado por una parte tipo n en contacto con una parte tipo p. Esto se logra mediante la implantación o difusión de impurezas específicas (dopantes) o mediante un depósito de dopantes durante el crecimiento. El otro contacto del diodo es formado por una capa metálica en la cara posterior de la celda.

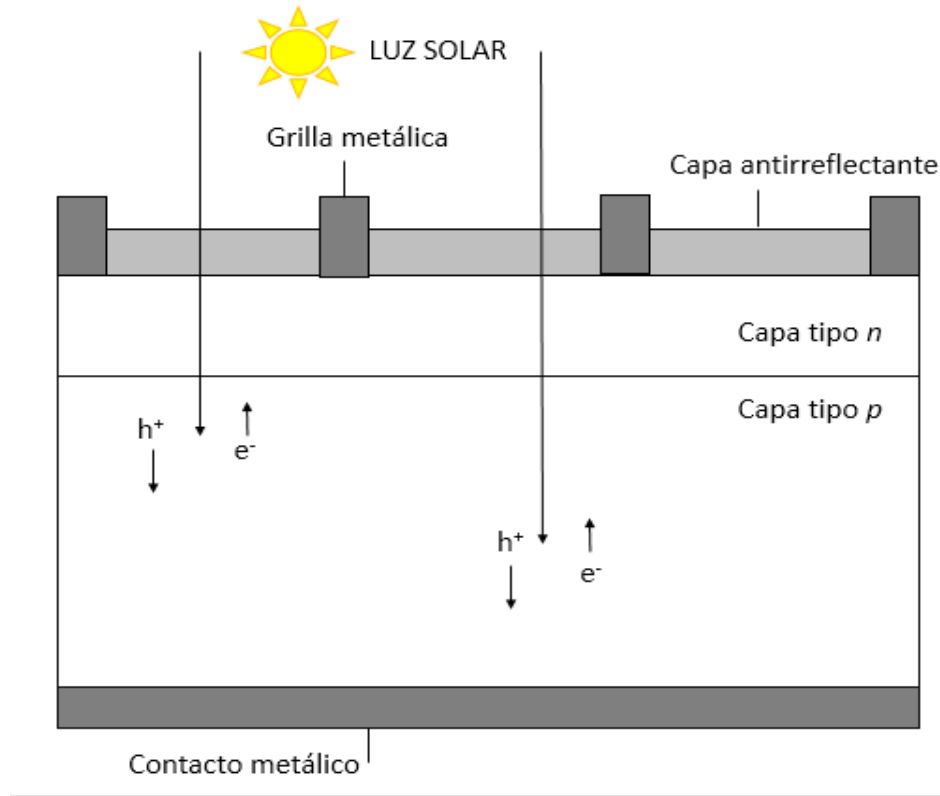


Figura 1.2: Vista esquemática de una celda solar simple.

Toda radiación electromagnética, incluyendo la luz solar, puede ser descripta como compuesta por fotones que llevan cantidades específicas de energía, determinada por su longitud de onda λ :

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz. Sólo los fotones con energía mayor al *bandgap* (E_G) del semiconductor podrán crear pares electrón-hueco (PEHs) y contribuirán al proceso de conversión de energía. Es por ello que la composición espectral de la luz incidente es una consideración importante a la hora de diseñar celdas solares eficientes.

El Sol tiene una temperatura en la superficie de aproximadamente 5762 K y su espectro de radiación se puede aproximar por el de un cuerpo negro a esa temperatura. La emisión de radiación del Sol es isotrópica, sin embargo la gran distancia desde el Sol hasta la Tierra implica que sólo

aquellos fotones emitidos directamente hacia la Tierra contribuyen al espectro solar recibido. Es decir que para fines prácticos la luz solar llega a la tierra como haces paralelos de fotones. Justo por encima de la atmósfera la intensidad de radiación es de 1353 kW/m^2 y la distribución espectral se conoce como Masa de Aire Cero (*air mass zero*, AM0). La masa de aire es una medida de cómo la absorción de la atmósfera afecta el contenido espectral y la intensidad de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra. El número de masa de aire está dado por

$$\text{Air mass} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.2)$$

donde θ es el ángulo de incidencia ($\theta = 0$ cuando el Sol se encuentra en el cenit). El número de masa de aire siempre es mayor o igual a 1 en la superficie de la Tierra.

Un estándar ampliamente utilizado para comparar el rendimiento de celdas solares es el espectro AM1.5 ($\theta = 48, 2^\circ$) normalizado a una densidad de potencia total de 1 kW/m^2 . El contenido de la luz solar en la superficie de la Tierra también incluye una componente difusa o indirecta debido a la dispersión y reflexión en la atmósfera y en el paisaje circundante, y puede abarcar hasta el 20 % de la luz incidente en la celda solar. El número de masa de aire, entonces, distingue además si el espectro incluye o no la componente difusa. Un espectro AM1.5g (global) incluye la componente difusa, mientras que un AM1.5d (directo) no. La Figura 1.3a muestra espectros de radiación de cuerpo negro ($T = 5762\text{K}$), AM0 y AM1.5g.

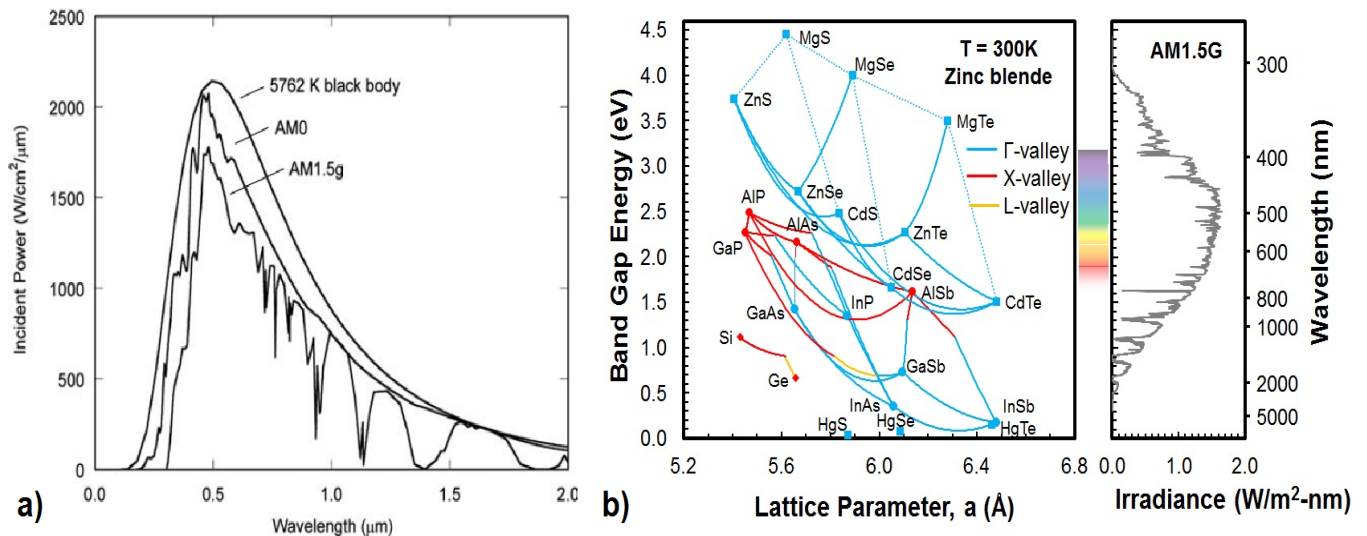


Figura 1.3: a) Espectros de radiación de un cuerpo negro a 5762 K, AM0 y AM1.5 global.[6] b) Bandgap vs. parámetro de red para distintos compuestos III-V, junto con la región del espectro AM1.5 a la cual corresponden.[5]

Las celdas solares son fabricadas a partir de materiales semiconductores, usualmente silicio en sus formas monocristalino, policristalino o amorfo. Por otra parte, se pueden utilizar compuestos

formados por elementos de los grupos III y V de la tabla periódica (GaAs, InGaP, InGaAs, GaSb), y también con elementos de los grupos IIb y IV (ZnSe, CdS, CdTe, CuInSe, CuInGaSe). Los materiales de las celdas solares se eligen principalmente en base a sus características de absorción en relación al espectro solar, y a sus posibilidades y costo de fabricación. El silicio ha sido la principal elección para aplicaciones terrestres debido a que sus características de absorción coinciden bien con el espectro solar y a que la tecnología de fabricación está bien desarrollado debido a su ubicuidad en la industria de semiconductores para electrónica. Sin embargo, por ser un sólo material, las eficiencias alcanzadas no superan el 26,3%[3]. Para aplicaciones que requieran una mayor eficiencia es preferible fabricar dispositivos que combinen junturas de materiales con rangos de absorción que abarquen diferentes regiones del espectro. Para uso espacial se fabrican multijunturas de compuestos III-V, crecidas sucesivamente sobre un mismo sustrato. Para que el crecimiento epitaxial sea posible se combinan compuestos con parámetros de red cercano, y rangos de absorción en distintas zonas del espectro, como se ve en la Figura 1.3b. Las celdas multijuntura utilizadas en los satélites combinan Ge, GaAs e InGaP y llegan a una eficiencia máxima de 37,9%[3]. Estos compuestos tienen a su vez ventajas para aplicaciones espaciales, como es su resistencia a la radiación, menor peso, durabilidad, y de esta forma contrarrestan sus altos costos de fabricación.

1.2.1. Semiconductores

Los semiconductores son un grupo de materiales cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los metales y la de los aislantes. Es importante que la conductividad de estos materiales puede ser variada en órdenes de magnitud mediante cambios en temperatura, excitación óptica, y contenido de impurezas. Esta variabilidad de propiedades eléctricas hace a los materiales semiconductores una elección natural para fabricar celdas solares. La mayoría de los semiconductores de interés fotovoltaico se utilizan en su forma cristalina (aunque no siempre, como el caso de celdas de silicio amorfo).

En un material cristalino ideal, los átomos se encuentran dispuestos de forma perfectamente periódica, formando una red cristalina con una celda primitiva que contiene toda la información necesaria para reconstruir la ubicación de los átomos en el cristal.

El comportamiento de los electrones en un cristal está dado por la solución de la ecuación de Schrödinger, bajo la aproximación de electrones no interactuantes y un potencial periódico (existen varios modelos para este potencial: modelo Kronig-Penney, primeros vecinos, etc) a través del teorema de Bloch. Como resultado se obtiene un esquema de bandas de energía para los estados de

los portadores. Estos puede ubicarse sólo dentro de estas bandas, siendo las regiones de energía no permitidas las llamadas bandas de energía prohibida o *bandgaps*.

El diagrama de bandas de un material permite diferenciar entre metales, semiconductores y aislantes. A temperatura $T = 0$, los estados electrónicos se encuentran todos ocupados hasta el nivel de Fermi E_F , y el resto se encuentran vacíos. Si el nivel de Fermi se encuentra dentro de una de las bandas permitidas, los electrones tienen estados disponibles separados por muy poca energía ($\sim \mu\text{eV}$), por lo que conducen mucha corriente al aplicarse un pequeño voltaje y el material se comporta como un conductor. Por otro lado, si el nivel de Fermi se encuentra dentro de un *bandgap*, los electrones llenan la banda inmediatamente inferior a éste (banda de valencia) y la banda superior se encuentra vacía (banda de conducción). Los electrones no tienen estados energéticamente cercanos disponibles para moverse y el material es un aislante. En un semiconductor el nivel de Fermi se encuentra dentro del *bandgap*, pero es posible doparlo con impurezas donoras yceptoras que introducen niveles intermedios dentro del *bandgap*, que permiten la conducción a voltajes moderados a temperatura ambiente. Los donores aportan un electrón al ionizarse y se encuentran cerca ($\sim \text{meV}$) de la banda de conducción, mientras que los aceptores capturan un electrón al ionizarse dejando un estado vacío en la banda de valencia. Estos estados vacíos se comportan como portadores de carga positiva y se denominan huecos.

La Figura 1.4 muestra dos estructuras de bandas simplificadas. Los electrones de las impurezas donoras son excitados térmicamente hacia el mínimo de la banda de conducción. Los electrones de la banda de valencia ionizan las impurezas aceptoras y dejan huecos, que son portadores de carga positiva.

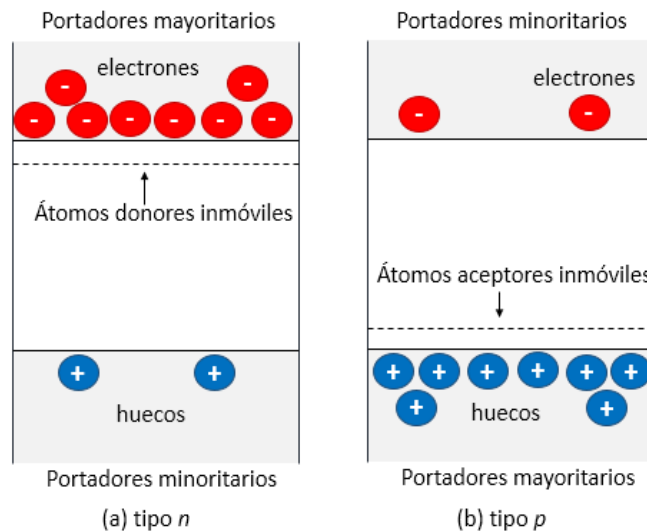


Figura 1.4: Esquemas de diagramas de bandas de un semiconductor. Las impurezas donoras proveen electrones a la banda de conducción, mientras que las aceptoras generan huecos en la banda de valencia.

Los semiconductores se clasifican en *bandgap* directo, es decir aquellos cuyo máximo de banda de valencia tiene el mismo vector de onda que el mínimo de la banda de conducción, e indirecto en caso contrario. La transición de menor energía en los materiales de *bandgap* indirecto es asistida por fonones, por lo que es menos probable que en un material con *bandgap* directo. Esto lleva a una mejor absorción de luz en los materiales directos. La Figura 1.5 muestra los diagramas de bandas de silicio (Si) y arseniuro de galio (GaAs), ejemplos de *bandgap* indirecto y directo respectivamente.

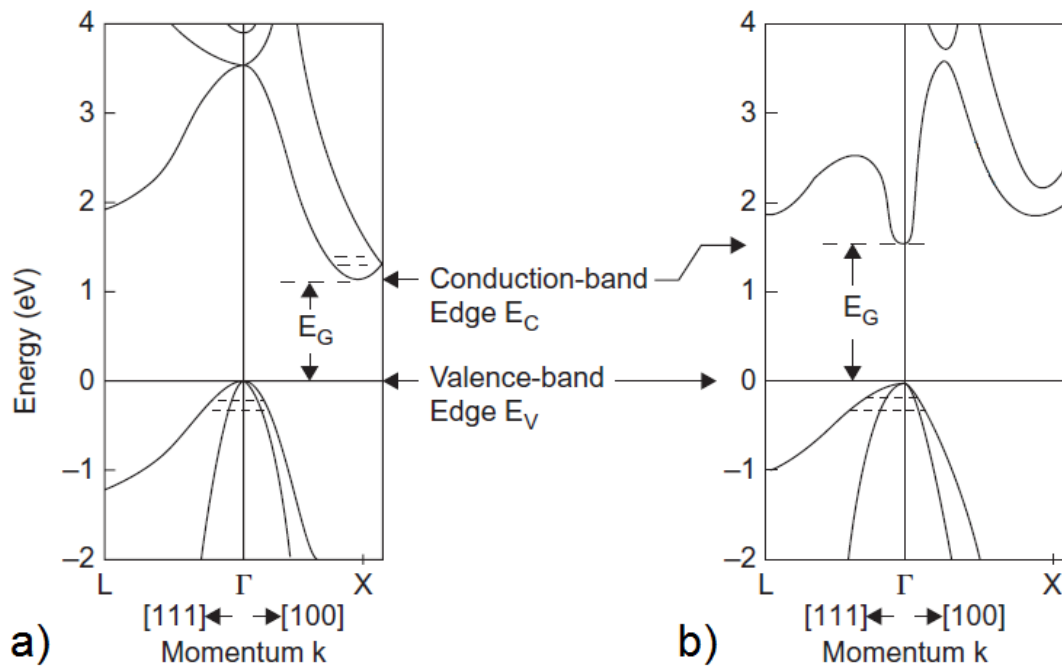


Figura 1.5: Diagramas de bandas de (a) Si (gap indirecto) y (b) GaAs (gap directo).[2]

El dopaje de un semiconductor, entonces, es la incorporación de impurezas con una concentración mucho menor que la del constituyente básico, a fin de modificar las propiedades electrónicas de éste.

Por ejemplo en el caso del GaAs, si se incorporan impurezas que provienen de elementos del grupo IIb de la tabla periódica (Zn, Cd, etc.), las mismas reemplazan al Ga y al tener dos electrones en su último nivel (uno menos que el Ga), requieren el atrapamiento de un electrón, que deja entonces un hueco positivo libre en la banda de valencia. Estas impurezas se llaman aceptores. Por otro lado, si el dopante introducido a la red de GaAs pertenece al grupo VI (ej. Te), éste reemplaza a los átomos de As, que pertenece al grupo V. Las impurezas aportan cinco electrones para satisfacer los enlaces covalentes, dejando un sexto libre. Estos dopantes se llaman donores. En el caso de los elementos del grupo IV (C, Si, etc), pueden actuar como donores o aceptores según si reemplazan a los sitios de Ga o de As en la red. En la práctica, el resultado dependerá de las condiciones de fabricación del semiconductor. Por ejemplo, en el caso del Si, si éste se incorpora a bajas temperaturas ($T < 700^\circ\text{C}$)

preferirá los sitios de As, por lo que será un aceptor. Mientras que a altas temperaturas ($T > 900^\circ\text{C}$) favorecerá los sitios de Ga, comportándose como un donador.

Todas las impurezas introducen estados electrónicos localizados adicionales en la estructura de bandas, a menudo dentro de la banda prohibida. La introducción controlada de impurezas donoras y aceptoras en un semiconductor permite la creación de semiconductores tipo n (los electrones son la fuente primaria de conducción eléctrica) y tipo p (los huecos son los portadores mayoritarios), respectivamente. En un semiconductor tipo n , los electrones se conocen como portadores mayoritarios, y su densidad es igual la densidad de donores N_D , mientras que los huecos son llamados portadores minoritarios. Esta nomenclatura se invierte en la región tipo p . Esta es la base para la construcción de todos los dispositivos semiconductores, incluyendo las celdas solares.

1.2.2. Ecuaciones de un semiconductor

Las ecuaciones básicas de un dispositivo semiconductor describen el comportamiento estático y dinámico de portadores de carga bajo la influencia de campos externos que causan una desviación de las condiciones de equilibrio. En primer lugar se tiene la ecuación de Poisson que relaciona el campo eléctrico con la densidad de carga, que no es más que la versión apropiada de la ley de Gauss[6][7]:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_l \\ \nabla \cdot \epsilon \mathbf{E} &= q(p - n + N_d - N_a)\end{aligned}\tag{1.3}$$

Donde \mathbf{D} es el vector de desplazamiento eléctrico, ρ_l la densidad de carga libre, \mathbf{E} el campo eléctrico, ϵ la permitividad eléctrica del semiconductor, q la carga elemental, n y p la densidad de electrones y huecos respectivamente, y N_a y N_d la densidad de aceptores y donores respectivamente.

Además son necesarias las ecuaciones de densidad de corriente, que dan cuenta del movimiento de portadores debido al campo eléctrico (deriva o *drift*) y debido al gradiente de concentración (difusión), y las ecuaciones de continuidad, que establecen la conservación de carga:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_n &= q\mu_n n \mathbf{E} + qD_n \nabla n \\ \mathbf{J}_p &= q\mu_p p \mathbf{E} - qD_p \nabla p\end{aligned}\tag{1.4}$$

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{J}_n &= q \left(R_n - G + \frac{\partial n}{\partial t} \right) \\ \nabla \cdot \mathbf{J}_p &= q \left(G - R_p - \frac{\partial p}{\partial t} \right)\end{aligned}\tag{1.5}$$

Las ecuaciones 1.4 describen a las corrientes (\mathbf{J}) como compuestas por dos términos: el primero asociado al campo eléctrico mediante la movilidad μ y el segundo dado por la difusión de portadores. Las constantes de difusión (D) están dadas, en semiconductores no degenerados, por la relación de Einstein $D = (kT/q)\mu$.

En las ecuaciones de continuidad 1.5, G es la tasa de generación de electrones y huecos, causada por influencia externa como la excitación óptica, y R_n y R_p las tasas de recombinación respectivas.

Las ecuaciones 1.3-1.5 forman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que no tiene solución analítica. Para poder obtener soluciones es necesario hacer aproximaciones o resolverlas numéricamente.

1.2.3. Juntura p-n

Como hemos mencionado, una celda solar es principalmente un diodo. Este diodo está constituido por una juntura p-n y es el encargado de separar los electrones y los huecos hacia contactos opuestos, de forma de tener un flujo neto de corriente.

Consideremos dos regiones separadas de un material semiconductor tipo n y p respectivamente, que se ponen en contacto formando una juntura; antes de ser unidas, el material n tiene una alta concentración de electrones y pocos huecos, y viceversa para el tipo p . Al ponerse en contacto se espera una difusión de portadores debido al gradiente de concentraciones en la juntura, con los electrones difundiendo del lado n al lado p y los huecos de p a n . Estos portadores dejan de lado impurezas ionizadas a cada lado de la juntura, lo que genera un campo eléctrico en la juntura (Figura 1.6). Este campo es en la dirección n a p y se opone a la difusión de portadores, y cuando se alcanza el equilibrio no hay flujo neto de corriente[8].

La región W de transición entre la zona p y n se denomina región de carga espacial o de vaciamiento (*depletion region*). Si suponemos que esta región es suficientemente fina, las regiones a ambos lados se pueden considerar eléctricamente neutras. La barrera de potencial creada en la juntura se conoce como *built-in potential*, V_0 .

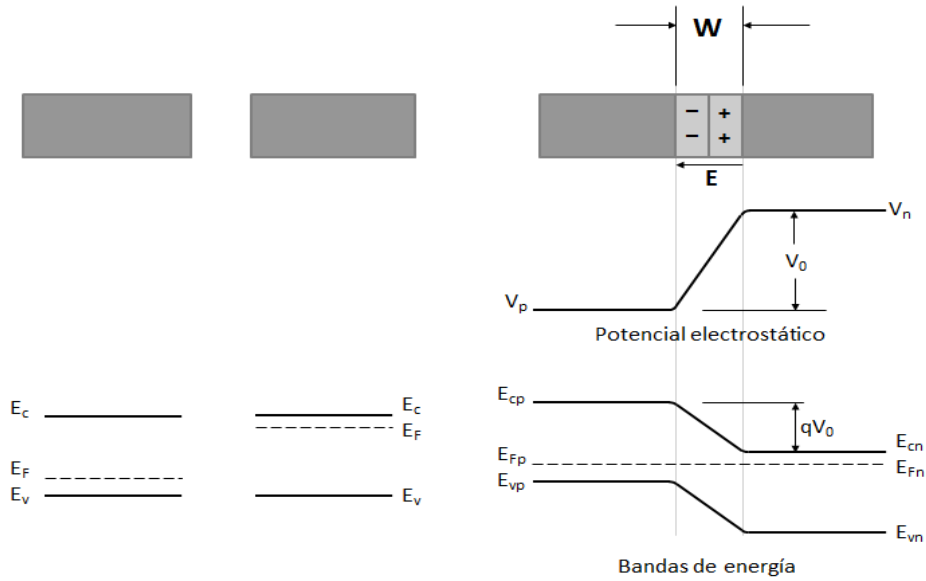


Figura 1.6: Esquema de una juntura p-n. La parte izquierda muestra las dos regiones separadas junto con su diagrama de bandas. A la derecha se puede ver la juntura formada con la región de vaciamiento W y la modificación a los diagramas de bandas.

En la Figura 1.6 se puede ver el diagrama de bandas resultante de la juntura. El nivel de Fermi (E_F) se iguala en ambas regiones, ya que un sistema en equilibrio térmico debe tener un único nivel de Fermi, lo que genera una variación a través de la juntura en las bandas de conducción (E_C) y de valencia (E_V).

Si iluminamos una celda solar con fotones que son absorbidos por el material, se generan pares electrón-hueco, que deben ser separados para producir una corriente. La estructura de una juntura p-n resulta en un potencial eléctrico que fuerza a los electrones hacia el lado n de la juntura, y a los huecos hacia el lado p , y a en cada extremo de las regiones los portadores son colectados en contactos eléctricos, de manera que la celda puede entregar la corriente a un circuito externo.

1.3. Motivación y presentación de Tesis

Este trabajo está enmarcado en el desarrollo de la técnica de fabricación de celdas solares para aplicaciones espaciales, que se inició con la adquisición en el 2015 de un reactor MOCVD por parte de la CNEA. Las celdas óptimas para dichas aplicaciones son de triple juntura basadas en compuestos III-V, como por ejemplo las de Emcore, que actualmente son las celdas que se adquieren ya fabricadas para su integración a los satélites argentinos. Estas celdas están compuestas por tres junturas, colocadas una encima de la otra: La inferior de Ge absorbe eficientemente en 1550 nm, la segunda de GaAs, en 870 nm, y la superior de InGaP, absorbe más eficientemente en 650 nm.

Todas son transparentes a longitudes mayores que su bandgap, de forma que la luz que no es absorbida por las capas superiores, se absorbe en las celdas inferiores. Con el reactor MOCVD recientemente adquirido pueden fabricarse compuestos de los elementos Ga, In, Al del grupo III de la tabla periódica, y P y As del grupo V, con la posibilidad de ser dopados con Te, Si, Sb, etc.

El primer paso en el proyecto, realizado con anterioridad a este trabajo, fue fabricar una celda solar en el Laboratorio de Crecimiento Epitaxial del Instituto de Fotónica de la TU-Berlín, con el cual nuestro grupo tiene una colaboración. Dicho grupo posee un reactor de las mismas características que el adquirido por el DES. Para ello se fabricó una celda solar de juntura simple de GaAs, basándose en la receta citada en [9]. Para optimizar el proceso de fabricación es necesario aplicar una serie de técnicas de caracterización que permitan determinar espesores de las capas, compuestos, dopajes y sus resultantes densidades electrónicas y movilidades de portadores libres. Utilizando los crecimientos fabricados en Berlín, el objetivo de esta tesis fue desarrollar las técnicas de caracterización necesarias.

Capítulo 2

Materiales y métodos

En este capítulo se describen los materiales estudiados y las muestras utilizadas a lo largo del trabajo. Asimismo, se describen las técnicas experimentales aplicadas y qué información permiten obtener de las distintas muestras.

2.1. Técnicas experimentales

En esta sección se describen las distintas técnicas utilizadas en esta investigación. Debido a su naturaleza, no todas son aplicables a todas las muestras.

Se realizaron estudios de fotoluminiscencia, que permite indagar acerca de la estequiometría del material, y en los defectos que producen niveles en el gap de los semiconductores. Mediante la aplicación de mediciones Raman se investigó el espectro de fonones que aporta información acerca de los modos vibracionales de la estructura cristalina y puede resultar relevante para investigar la composición estequiométrica de los materiales, dislocaciones o el orden de la red. Estas técnicas fueron aplicadas sobre todos los tipos de muestras, aunque en las multicapas sólo brindan información sobre la capa superficial. La técnica de Difracción de Rayos X puede utilizarse para brindar información sobre la estequiometría de los crecimientos y se utilizó sobre las muestras de InGaP. Asimismo se incluyen mediciones de efecto Hall para caracterizar las propiedades eléctricas de las monocapas. En lo que se refiere a la caracterización de los dispositivos, es posible obtener la curva característica I-V y la Respuesta Espectral para obtener información sobre la capacidad de conversión en energía solar en eléctrica.

2.1.1. Fotoluminiscencia

Luminiscencia es el término utilizado para describir la emisión de radiación fuera de equilibrio. Involucra tres procesos: excitación, transferencia de energía y transición radiativa de los electrones. Cuando la excitación proviene de luz absorbida, el proceso se conoce como fotoluminiscencia (Photoluminescence, PL)[10].

La espectroscopía de fotoluminiscencia, es una de las técnicas más poderosas para el estudio comprensivo y no destructivo de materiales, ya que provee una gran cantidad de información acerca de la estructura electrónica y cristalina del material. La respuesta de luminiscencia provee información sobre los procesos de recombinación radiativos del material. En los semiconductores III-V de band-gap directo, la eficiencia de recombinación radiativa es mayor que la no-radiativa, por lo que su fotoluminiscencia característica dará información acerca de los estados accesibles, así como de trampas en el gap o bien de estados de superficie. Otra aplicación importante de la técnica de PL es la determinación de la estequiometría en compuestos binarios y ternarios y eventualmente el grado de desorden cristalino.[11]

Cuando un semiconductor es iluminado con luz cuyos fotones tienen una energía mayor al band-gap, los electrones de la banda de valencia son excitados a la banda de conducción con una energía igual a la del fotón absorbido, dejando un hueco en la banda de valencia. El electrón y el hueco termalizan al fondo de la banda de conducción y a la cima de la banda de valencia, respectivamente, para finalmente recombinar a través de varios mecanismos, que pueden ser radiativos o no radiativos.

Cuando una muestra es excitada con una fuente con $h\nu > E_g$, PEHs son creados y a continuación se recombinan mediante uno de varios mecanismos. Sólo los procesos radiativos contribuirán a la señal de PL observada. Entre los procesos no radiativos se encuentra la recombinación Auger y el proceso de Shockley-Read-Hall (SRH), donde los portadores se recombinan mediante estados localizados producidos por defectos en la red cristalina o estados de superficie.

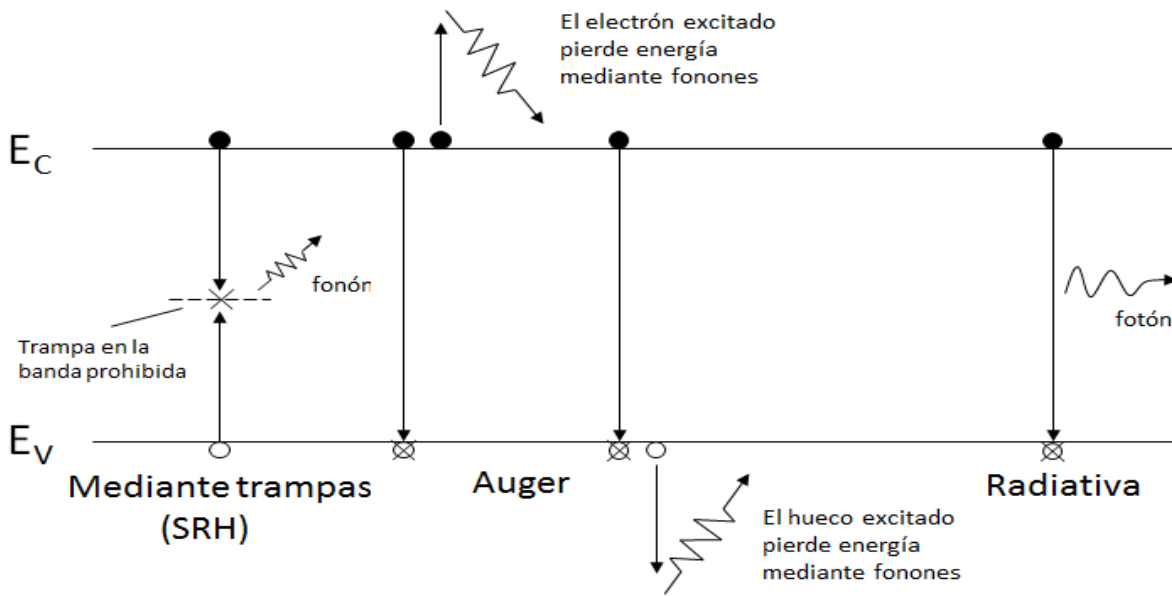


Figura 2.1: Procesos de recombinación en semiconductores.

Algunos procesos de recombinación se muestran en la Figura 2.1. En primer lugar en el proceso SRH, un electrón y un hueco se recombinan asistidos por una trampa en la banda prohibida, liberando energía en forma de fonones. El segundo proceso de la Figura 2.1 corresponde a la recombinación de Auger, donde un electrón de la banda de conducción se recombina con un hueco de la banda de valencia, y la energía liberada se transfiere a otro electrón de la banda de conducción (o hueco de la banda de valencia), que luego decae liberando fonones. Finalmente se observa la recombinación radiativa banda a banda, donde un electrón se recombina con un hueco como en el proceso anterior, pero emite su energía en forma de radiación equivalente a la energía del bandgap. A temperatura ambiente este es el proceso dominante en la señal de PL, por lo que el espectro obtenido puede utilizarse para obtener el bandgap del material.

En sistemas ternarios, como por ejemplo el $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, el gap entre las bandas de valencia y conducción depende de la composición, es decir del contenido x de Indio. De la emisión de PL puede estimarse entonces la composición del compuesto.

2.1.2. Espectroscopía Raman

A diferencia de espectroscopía por absorción, el efecto Raman involucra la interacción inelástica de los fotones con el medio, lo que resulta en la creación de modos colectivos cristalinos, llamados fonones. Luego de la interacción inelástica, los fotones emitidos saldrán del medio habiendo ganado o perdido una energía fija, asociada a los modos vibracionales de la estructura cristalina. La técnica

resulta relevante para investigar la composición estequiométrica de los materiales, dislocaciones o el orden de la red, así como modificaciones locales en la densidad de portadores libres debido a presencia de defectos.

Los fotones dispersados por efecto Raman ganan energía al absorber un fonón (corrimiento anti-Stokes), o pierden al emitir uno (corrimiento Stokes), según las reglas de conservación de energía y momento:

$$\begin{aligned}\omega_s &= \omega_i \pm \Omega \\ \mathbf{q}_s &= \mathbf{q}_i \pm \mathbf{K}\end{aligned}\tag{2.1}$$

donde ω_i y ω_s son las frecuencias y \mathbf{q}_i y \mathbf{q}_s los vectores de onda de los fotones incidente y dispersado respectivamente, y Ω y \mathbf{K} son la frecuencia y el vector de onda del fonón. El efecto Raman es un proceso intrínsecamente débil, pero los láseres proveen suficiente potencia tal que los espectros Raman se miden rutinariamente. La teoría completa de dispersión por efecto Raman es compleja, por lo que usualmente no se realiza un análisis detallado del espectro completo obtenido[12].

Un espectro Raman típico de sistemas cristalinos contiene fonones longitudinal- y transversal-ópticos (LO y TO). Generalmente estos dos son degenerados, salvo que las vibraciones involucren átomos de distinto tipo, como es el caso de compuestos III-V, en los que el desdoblamiento de los modos está asociado con la diferente polaridad de los átomos constitutivos. Por otra parte, las reglas de selección definirán qué modos son visibles en determinadas geometrías. Por ejemplo, para GaAs en geometría de backscattering, incidiendo y colectando de forma perpendicular a la superficie, sobre una superficie (100), sólo es posible observar el modo LO, mientras que el TO se encuentra prohibido. Esta regla se aplica para cristales ideales, pero no se cumplen en materiales desordenados o policristalinos. En la Figura 2.2 se ve el espectro Raman de GaAs cristalino que sólo muestra el modo LO, junto con el correspondiente a GaAs crecido mediante MBE, que muestran el pico correspondiente al modo TO, lo que indica desorden cristalino o desalineamiento.

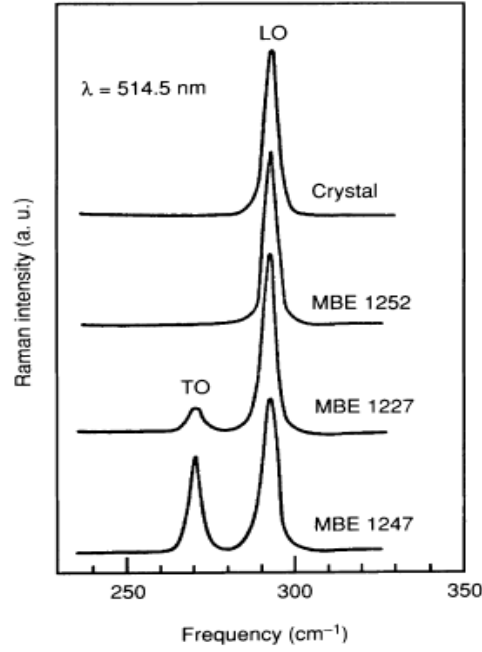


Figura 2.2: Espectro Raman de GaAs (100) cristalino, y crecido mediante MBE en sustratos (100).[12]

Los fonones no son la única contribución importante al espectro Raman, también pueden aparecer modos colectivos electrónicos. Las oscilaciones colectivas de portadores (conocidas como plasmones) pueden interactuar con los fonones, dando lugar a modos acoplados plasmón-fonón (LOPC), cuya frecuencia depende de la concentración de portadores. Esto sucede en semiconductores polares como el GaAs, en el cual el modo LO involucra oscilaciones de átomos de distinta polaridad, generando una modulación del campo eléctrico que acopla con las oscilaciones de carga libre, o plasmones.

La intensidad de la señal de Raman depende inversamente de la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ [13]:

$$I \propto \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right) \quad (2.2)$$

y la energía de los modos acoplados fonón-plasmón puede obtenerse de:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\infty}(\omega_{LO}^2 + \omega_{TO}^2)}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2 \epsilon_{\infty}}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (2.3)$$

donde ω_{TO} y ω_{LO} son las frecuencias de los modos TO y LO respectivamente. De esto se obtienen las frecuencias ω_{\pm} de los modos LOPC L_+ y L_- [14]:

$$\omega_{\pm} = \frac{(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \pm \sqrt{(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_p^2\omega_{TO}^2}}{2} \quad (2.4)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{e_\infty m^*} \quad (2.5)$$

con n la densidad de portadores, e la carga elemental, e_∞ la constante dieléctrica y m^* la masa efectiva. La dependencia de los picos ω_\pm con la densidad de portadores para GaAs tipo n puede verse en la Figura 2.3. En la región de $n \geq 10^{18}$ la posición del pico ω_+ puede utilizarse para obtener la densidad de portadores de la muestra.

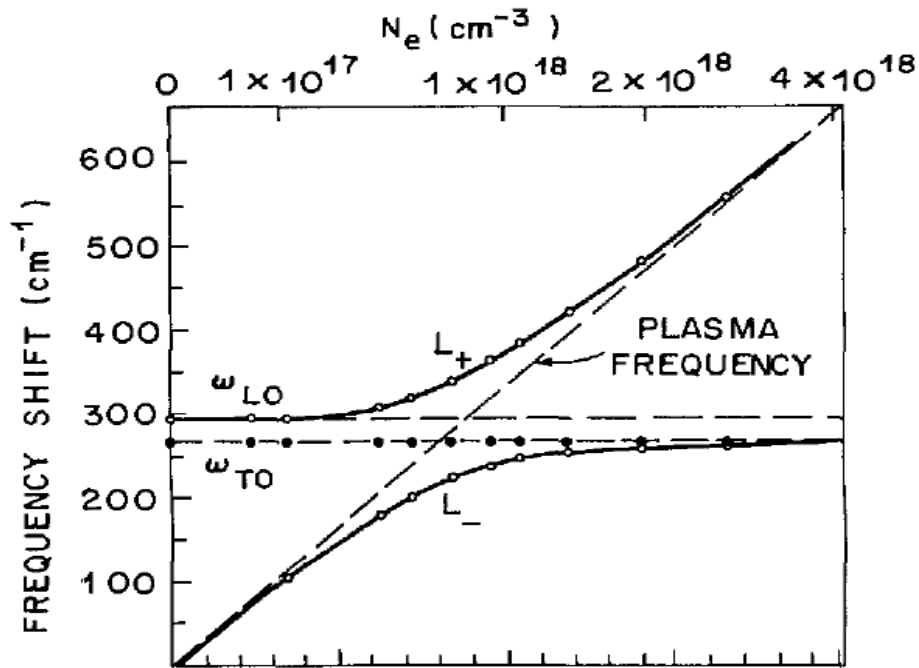


Figura 2.3: Dependencia de las frecuencias de los modos LOPC L_\pm con la densidad de portadores para GaAs tipo n . [14]

En el caso de GaAs tipo p , debido a que la masa efectiva de los huecos es mucho mayor que la de los electrones, los modos LOPC resultan en un único pico cerca del modo TO [15], como se puede ver en la Figura 2.4.

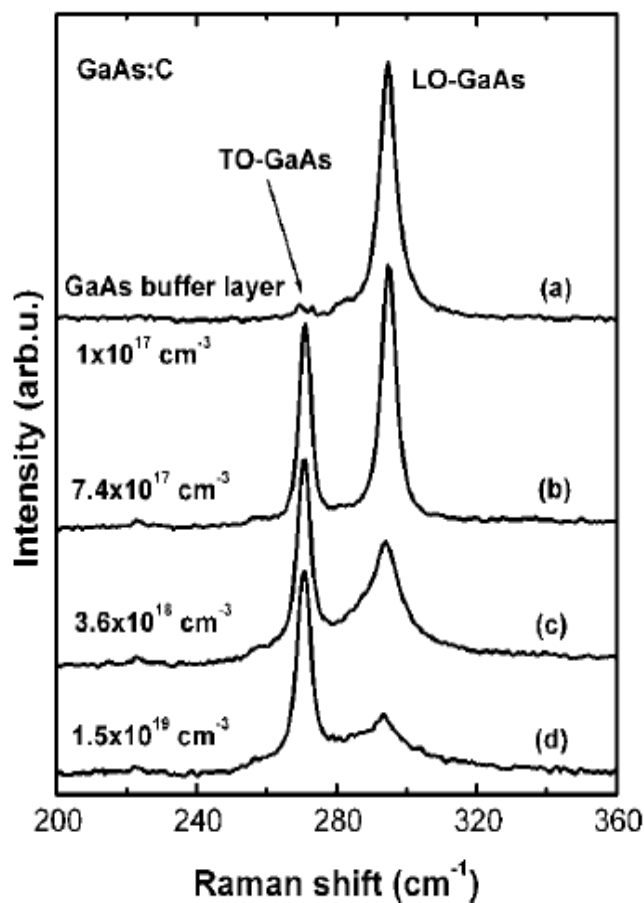


Figura 2.4: Espectro Raman de GaAs:C (tipo p) para distintas concentraciones de dopaje. Se observa un modo TO intenso, creciente con la concentración.[15]

En sistemas ternarios, como por ejemplo el $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, el espectro Raman está compuesto por modos de los compuestos binarios que lo constituyen, es decir modos TO_{InP} , LO_{InP} , TO_{GaP} y LO_{GaP} . De la posición de estos modos puede extraerse información acerca de la composición del material, es decir el valor de x .

2.1.3. Difracción de Rayos X

La difracción de los rayos X es una técnica experimental bien establecida para el estudio y análisis de materiales sólidos cristalinos[10]. Consiste principalmente en hacer incidir con un haz de rayos X la muestra a estudiar. El haz que emerge del cristal tras interactuar con el material, contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Existen diferentes configuraciones con las cuales se puede obtener distinta información acerca del cristal, como ser

anchos de las capas, composición atómica, estequiometría, rugosidad, etc.

Existen dos tipos de aproximaciones para los estudios de difracción, la reflectometría y difracción a altos ángulos.

La reflectometría consiste en la difracción que se consigue en la geometría de ángulo rasante, con un ángulo de incidencia cercano a cero, como puede verse en la Figura 2.5. Un difractograma típico se muestra en la Figura 2.6. El análisis con reflectometría de rayos X es usado para determinar grosor, densidad y rugosidad de las crecimientos epitaxiales. Cuando se realiza difracción por rayos X sobre una superficie plana del material en ángulos de incidencia rasantes, ocurre reflexión total en cierto ángulo θ_c . Este ángulo crítico es extremadamente pequeño, y da información acerca de la densidad del material. El índice de refracción de un compuesto puede escribirse como[16]:

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$$\delta = \left(\frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \right) N_A \frac{\sum_i x_i (Z_i + f'_i)}{\sum_i x_i M_i} \rho \quad (2.6)$$

donde se ve la dependencia con la densidad ρ . Los demás factores son r_e el radio clásico del electrón, N_A el número de Avogadro, λ la longitud de onda utilizada, f'_i el factor de dispersión anómalo del i ésimo átomo, y Z_i , M_i y x_i el número atómico, la masa atómica y la fracción molar del i ésimo átomo, respectivamente. Finalmente, el parámetro δ se obtiene del ángulo crítico a través de:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (2.7)$$

Conociendo la composición, pueden obtenerse en ciertos casos la estequiometría del compuesto. Por otro lado, el patrón de difracción da cuenta del ancho de la capa observada. Utilizando la posición de los picos de difracción se puede aplicar la ley de Bragg modificada:

$$m\lambda = 2d\sqrt{\sin^2\theta - 2\delta} \quad (2.8)$$

donde m es el orden del pico y d el espesor de la muestra.

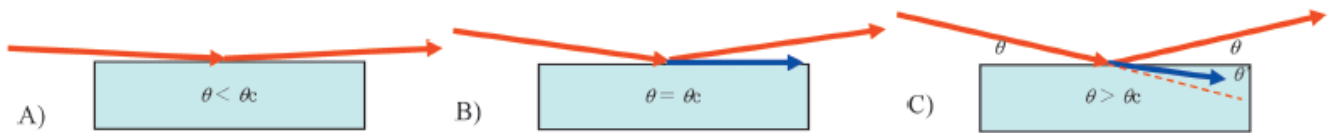


Figura 2.5: Ángulo crítico. A) Si el ángulo de incidencia es menor a θ_c , todos los rayos X incidentes son reflejados. B) Cuando el ángulo de incidencia es igual a θ_c , los rayos se propagan a lo largo de la superficie. C) En caso de que la incidencia sea mayor a θ_c , los rayos X penetran en la muestra por refracción.

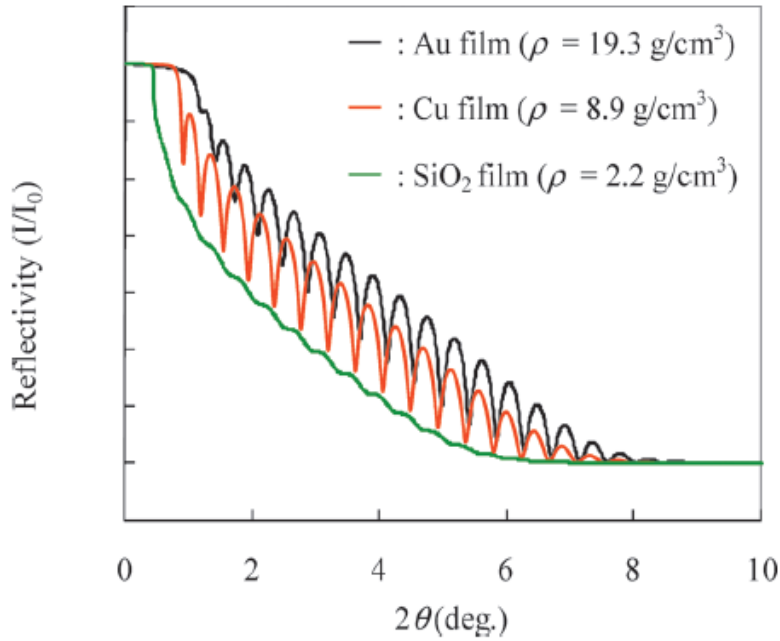


Figura 2.6: Curvas de reflectividad de rayos X para films de Au, Cu y Si sobre sustratos de Si. El espesor de las capas es de 20 nm. [16]

En cristales con una clara periodicidad aparecerán patrones de difracción a diferentes ángulos, correspondientes a los distintos índices de Miller. Estos picos aparecen a ángulos lejos de $\theta = 0$, y para extraer la mayor cantidad de información de films delgados es necesario un equipo de alta resolución.

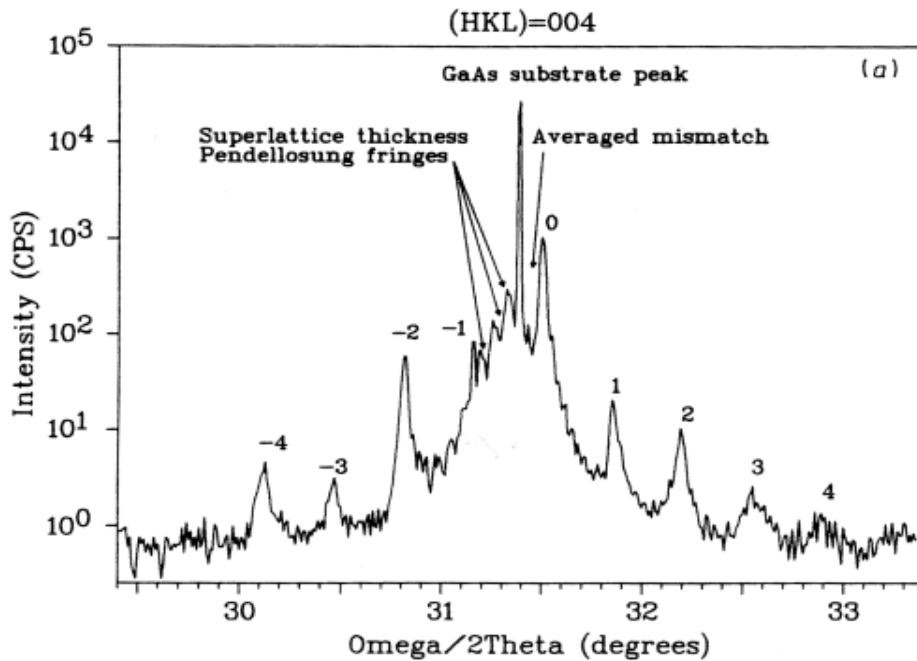


Figura 2.7: Patrón de difracción de una super-red con 10 períodos de GaAs/InGaP. Cada período tiene alrededor de 15 nm de ancho. El corrimiento entre el orden 0 y sustrato depende del mismatch de los parámetros de red. (HKL) son los índices de Miller.[10]

La Figura 2.7 muestra un ejemplo de un espectro de difracción de una super-red tomado con un difractómetro de alta resolución. La diferencia entre el orden “0” y el substrato depende del desfasaje (*mismatch*) entre el parámetro de red de las capas de InGaP y el del GaAs durante el crecimiento epitaxial. Esto permite obtener el parámetro de red del $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, que se corresponde directamente con la composición x [10]. Este método permite determinar la composición de forma más exacta que PL o Raman. Por otro lado, el ancho del orden “0” respecto del substrato también habla de la calidad cristalina de la capa crecida, y de la distancia entre los distintos órdenes se obtiene en esta muestra en particular la información acerca de los anchos asociados a las distintas capas que conforman la super-red. La estructura hiperfina observada debe ser atribuida a la interacción entre ondas incidentes y reflectadas a lo largo de la super-red completa. En el caso de tener una sola capa, se espera observar la estructura hiper-fina alrededor del orden cero, y ningún orden superior.

2.1.4. Efecto Hall

El funcionamiento básico de una celda solar consiste en transformar la radiación solar incidente en portadores de carga fotoexcitados. Estos portadores, que contribuyen a la corriente útil, deben tener un camino libre medio lo más largo posible. Cuanto mayor sea la movilidad de los portadores, mejor será la respuesta del dispositivo. La técnica Hall para determinar la movilidad y densidad de los portadores libres se usa en diferentes etapas en la producción de dispositivos electrónicos, desde desarrollo de materiales hasta en procesos de fabricación y con ella se puede caracterizar prácticamente cualquier semiconductor.

Las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales utilizados para la fabricación de dispositivos son muy importantes para determinar el desempeño de estos. La movilidad μ es una de estas propiedades y determina la capacidad del dispositivo de conducir corriente. Bajo un campo eléctrico débil E la velocidad de portadores es dada por

$$v = \mu E \quad (2.9)$$

Debido a que la velocidad de respuesta del dispositivo depende fuertemente de la velocidad de los portadores, se requiere gran movilidad para obtener una respuesta de alta frecuencia. Debido a la baja resistividad de materiales con alta movilidad, los dispositivos fabricados con estos materiales pueden conducir grandes corriente sin calentarse excesivamente. Niveles elevados de corriente son deseables en aplicaciones de alta velocidad, donde las capacitancias de los circuitos deben cargarse rápidamente.

El efecto Hall es el método comúnmente usado en la determinación de movilidad, resistividad y densidad de portadores en capas de semiconductores. La técnica está basada en el efecto descubierto por Hall en 1879. Él encontró que si un campo magnético es aplicado perpendicularmente a la dirección del flujo de corriente en un conductor, se forma un campo eléctrico perpendicular a la corriente y al campo magnético.

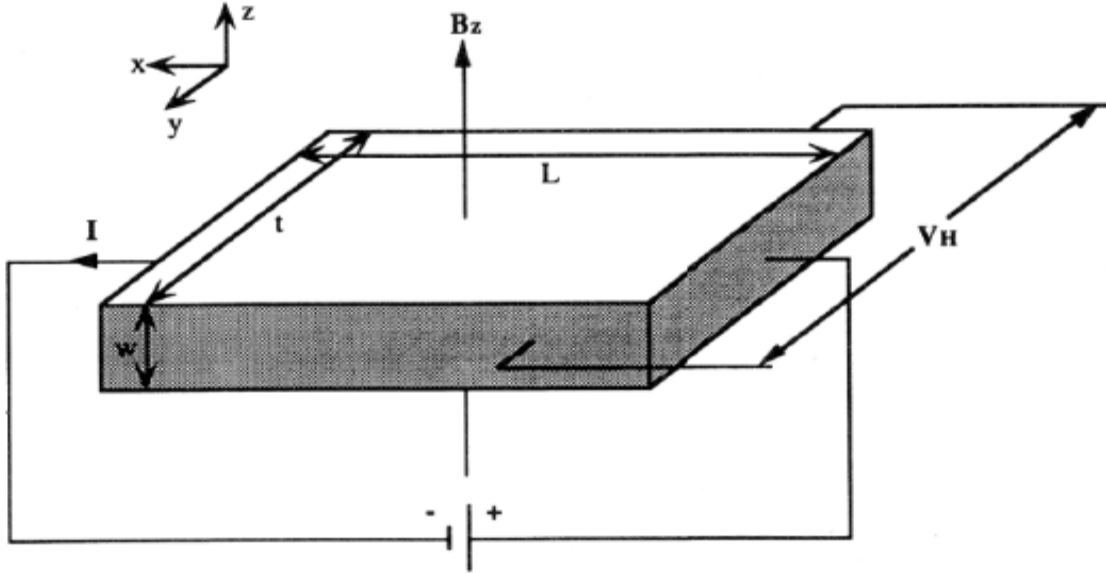


Figura 2.8: Esquema de una medición de efecto Hall.[10]

La Figura 2.8 muestra un semiconductor tipo n con un campo eléctrico, E_x aplicado en la dirección x y un campo magnético, B_z , aplicado en la dirección z . Debido a la dirección de los campos la fuerza de Lorentz sobre un electrón en la dirección y está dada por

$$F = qB_z v_x \quad (2.10)$$

donde q es la carga del electrón y v_x su velocidad. Esta fuerza resulta en una acumulación de electrones en la dirección y en un lado de la muestra y en un campo eléctrico E_y producido en esa dirección. Como no hay corriente en la dirección y , E_y debe balancear la fuerza de Lorentz:

$$qE_y = qB_z v_x \quad (2.11)$$

La corriente en la dirección x debido al campo aplicado está dada por:

$$I_x = qwt n v_x \quad (2.12)$$

donde n es la densidad de portadores. Usando la ecuación 2.12, 2.11 toma la forma:

$$qE_y = \frac{I_x B_z}{nwt} \quad (2.13)$$

El coeficiente de Hall R_H se define como

$$R_H = \frac{wV_H}{I_x B_z} \quad (2.14)$$

donde V_H es el voltaje de Hall creado en la dirección y debido a E_y . De 2.13 y 2.14 se obtiene

$$R_H = \frac{-1}{qn} \quad (2.15)$$

Similarmente, para muestras tipo p (con densidad de portadores p)

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (2.16)$$

de lo que se desprende que el signo de la constante de Hall es indicador del tipo de dopaje de la muestra.

Se define la movilidad de Hall μ_H , que satisface:

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.17)$$

donde ρ es la resistividad de la muestra en $\Omega \cdot cm$. Para muestras delgadas es utilizado el coeficiente de Hall laminar, que se define como

$$R_{Hs} = \frac{R_H}{w} \quad (2.18)$$

lo que implica

$$\mu_H = \frac{R_{Hs}}{R_s} \quad (2.19)$$

con R_s la resistencia laminar

$$R_s = \frac{\rho}{w} \quad (2.20)$$

Para determinar tanto la movilidad como la densidad de portadores n de una muestra, es necesario realizar una medición de resistividad junto con una medición Hall. La técnica de van der Pauw es ampliamente utilizada en la industria de semiconductores para determinar la resistividad de muestras uniformes. En este esquema se utiliza una muestra delgada de forma arbitraria con cuatro contactos óhmicos muy pequeños colocados en la periferia. Un esquema de una configuración rectangular de van der Pauw se muestra en la Figura 2.9.

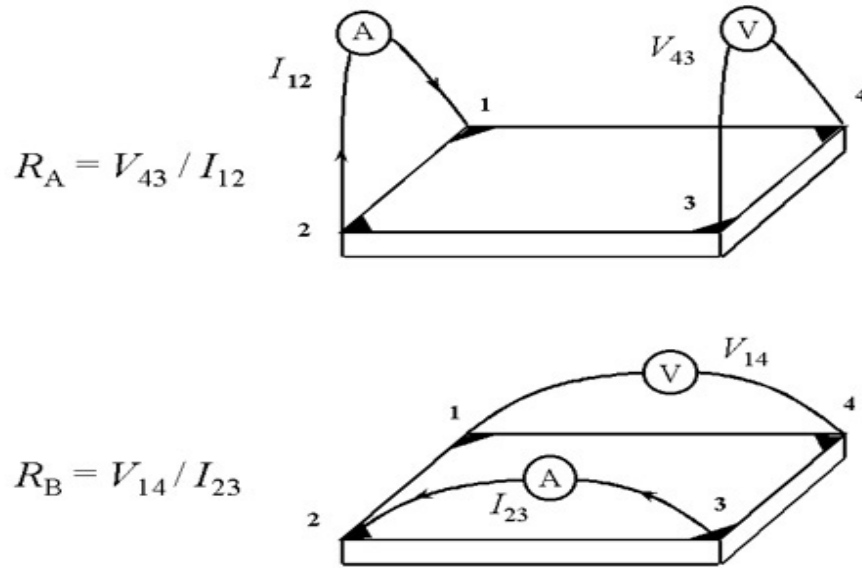


Figura 2.9: Definición de las corrientes y voltajes utilizados, y las resistencias correspondientes.[17]

El objetivo de la medición de resistividad es determinar la resistencia laminar R_s . Van der Pauw demostró que hay dos resistencias características, R_A y R_B , asociadas con los terminales correspondientes en la Figura 2.9. R_A y R_B se relacionan con R_s mediante la ecuación de van der Pauw

$$e^{-\pi R_A/R_s} + e^{-\pi R_B/R_s} = 1 \quad (2.21)$$

que puede resolverse numéricamente para R_s . La resistividad ρ puede luego calcularse utilizando 2.20, y junto con el coeficiente de Hall R_H se deducen la movilidad y la densidad de portadores mediante las ecuaciones 2.15 a 2.17.

Debido a que el voltaje de Hall incluye voltajes generados por otros efectos, es recomendable utilizar un valor promedio para V_H , basado en voltajes medidos para todas las permutaciones de contactos, y dirección de corriente y campo magnético.

2.1.5. Curva I-V

La curva I-V de un dispositivo bajo iluminación aporta información sobre las características de corriente y tensión del mismo, dando una descripción detallada de su capacidad de conversión energética y su eficiencia.

Como hemos mencionado, el sistema de ecuaciones de un semiconductor 1.3-1.5 no tiene solución analítica. Para el caso de un diodo o celda solar podemos hacer las siguientes aproximaciones[7]:

1. Aproximación de zona de vaciamiento abrupta: La barrera de potencial interna y los potenciales aplicados externamente producen capas de dipolos en el material con fronteras abruptas, y fuera de estos bordes el semiconductor es eléctricamente neutro.
2. Aproximación de Boltzmann: Dentro de la región de vaciamiento son válidas las relaciones de Boltzmann para electrones y huecos. Estas son, en equilibrio térmico:

$$\begin{aligned} n &= n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right) \\ p &= p_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde E_i es la energía intrínseca, E_F el nivel de Fermi, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

3. Baja inyección: La densidad de portadores minoritarios inyectada es pequeña comparada con la densidad de portadores mayoritarios.
4. No hay corriente de generación en la zona de vaciamiento: Las corrientes de electrones y huecos son constantes a través de la zona de vaciamiento.

Con estas aproximaciones se obtiene una solución para las corrientes de electrones y huecos en condiciones de oscuridad ($G = 0$):

$$\begin{aligned} J_{total} &= J_p + J_n = \left(\frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \right) (e^{qV/kT} - 1) \\ I &= I_0 (e^{qV/kT} - 1), \end{aligned} \quad (2.23)$$

Esta es la ecuación de Shockley del diodo ideal. n_{p0} y p_{n0} son las concentraciones en equilibrio de electrones en la región p y huecos en la región n , respectivamente. L_n y L_p son las longitudes de difusión de electrones y huecos, y V es la tensión de polarización. La corriente es igual al producto de la densidad de corriente por el área del dispositivo, $I = JA$.

Los portadores generados dentro de la región de vaciamiento M son separados por el campo de la juntura, con los electrones colectados en la región n y los huecos en la región p . Además, los portadores minoritarios generados térmicamente dentro de una longitud de difusión de cada lado de la juntura difunden a la región de vaciamiento y son barridos hacia el otro lado por el campo eléctrico. Si la juntura es iluminada uniformemente por fotones con $h\nu > E_G$, una tasa de generación adicional G (PEH/cm³s) participa en esta corriente. El número de huecos creados por segundo

dentro de una longitud de difusión de la región de transición del lado n es AL_pG . Del mismo modo, AL_nG electrones son generados por segundo dentro de L_n de la juntura y AWG portadores son generados dentro de W . La corriente resultante debida a la colección de estos portadores generados ópticamente por la juntura es

$$I_{op} = qAG(L_p + L_n + W) \quad (2.24)$$

Asumiendo que esta fotocorriente es constante a través del dispositivo, esta aparece como un término constante de pérdida en la ecuación del diodo 2.23:

$$I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) - I_{op} \quad (2.25)$$

por lo que la curva I-V se desplaza hacia abajo una distancia proporcional a la tasa de generación. Si se trabaja con un área conocida, pueden utilizarse curvas J-V en vez de I-V. Un ejemplo de curvas J-V en oscuridad e iluminada puede verse en la Figura 2.10.

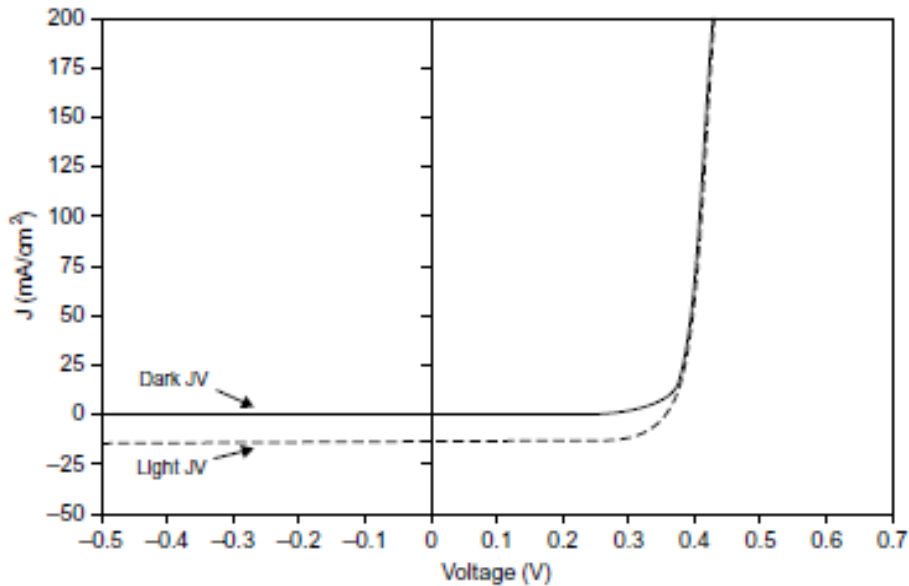


Figura 2.10: Curvas J-V simuladas numéricamente tanto en oscuridad como iluminada.[2].

2.1.5.1. Parámetros de una celda solar

Una celda solar bajo iluminación está caracterizada principalmente por cuatro parámetros[18]:

1. Corriente de cortocircuito I_{cc} : es la corriente a $V = 0$ e idealmente es igual a I_{op} .
2. Tensión de circuito abierto V_{ca} : es la tensión a $I = 0$. De la ecuación 2.25 se obtiene:

$$V_{ca} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{op}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.26)$$

3. Factor de Forma FF : Hay un punto particular de la curva (I_{mp}, V_{mp}) que maximiza la potencia entregada. El factor de forma se define como

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{ca} I_{cc}} \quad (2.27)$$

y es una medida de cuan cuadrada es la curva. Para celdas de buena eficiencia, tiene un valor en el rango de 0,7 a 0,85.

4. Eficiencia η : Es la potencia máxima entregada por la celda, como fracción de la potencia total incidente.

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{P_{in}} \quad (2.28)$$

Para celdas de GaAs iluminadas bajo AM1.5, el récord de eficiencia es de $\eta = 28,8\%$.

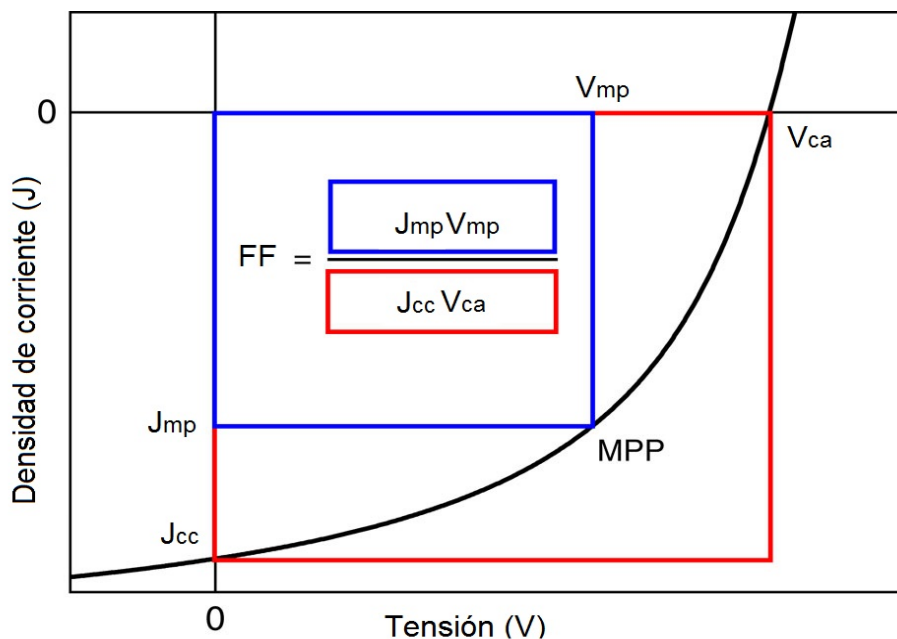


Figura 2.11: Curva J-V iluminada con los parámetros principales indicados.

2.1.5.2. Circuito equivalente

Una celda solar puede considerarse eléctricamente como una fuente de corriente en paralelo a un diodo (Figura 2.12). La fuente genera una corriente continua cuando es iluminada, proporcional al nivel de iluminación, que se reparte entre el diodo y la carga.

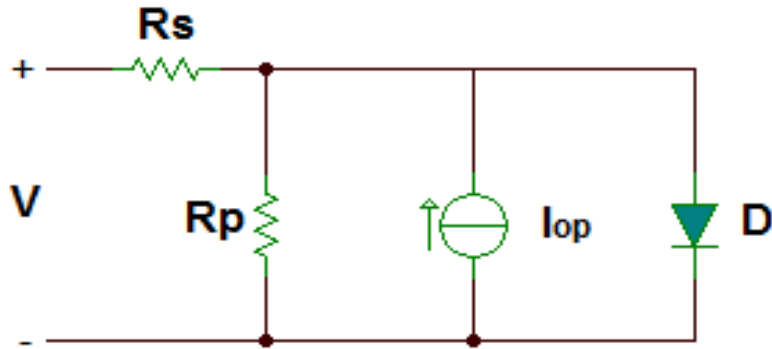


Figura 2.12: Circuito equivalente a una celda solar. La fuente genera una corriente I_{op} cuando es iluminada. Parte de ésta circula por el diodo D , generando una diferencia de potencial V sobre la carga. R_s y R_p son resistencias parásitas.

En las celdas reales parte de la potencia se disipa a través de la resistencia de los contactos y en corrientes de fuga. Estos efectos son equivalentes eléctricamente a dos resistencias parásitas: una en serie (R_s) y otra en paralelo (R_p) con la celda. Como puede verse en la Figura 2.13, la resistencia en serie tiene el efecto de reducir la corriente de cortocircuito y en el caso ideal es igual a 0, mientras que la resistencia en paralelo reduce la tensión de circuito abierto y en el caso ideal es infinita. Las fuentes de la resistencia en serie incluyen los contactos metálicos y la resistencia del semiconductor frente al flujo de corriente.

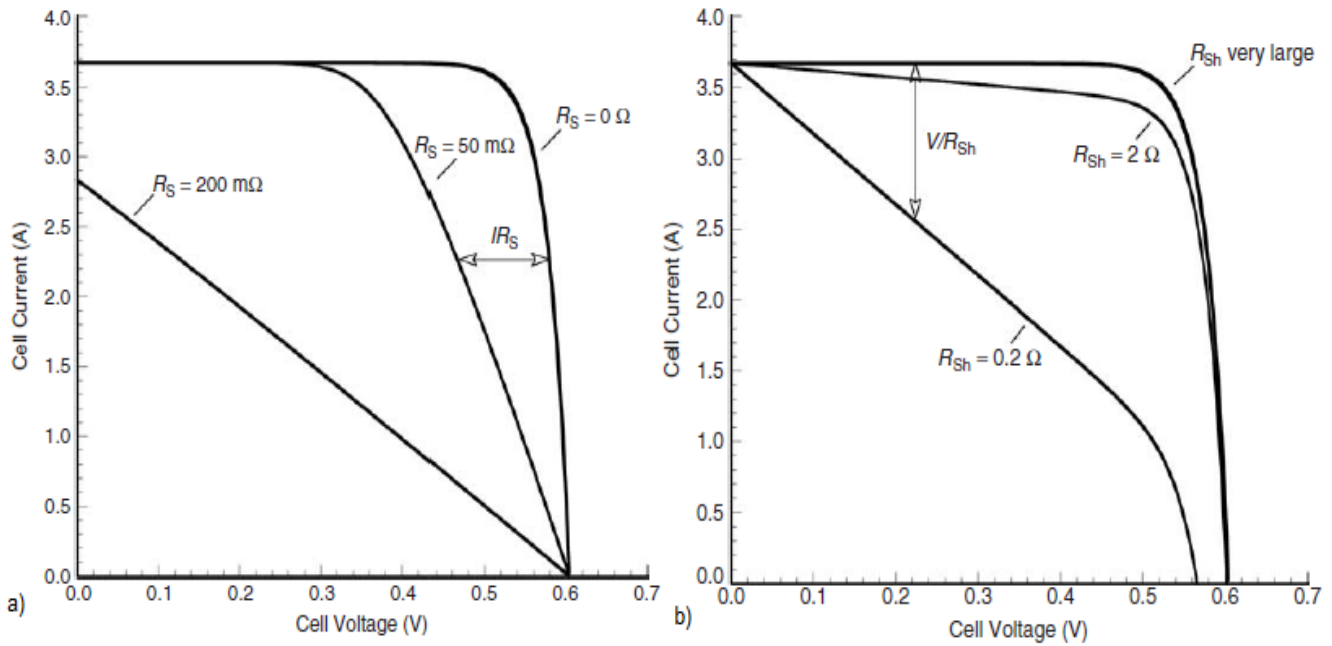


Figura 2.13: Efectos en la curva I-V de (a) resistencia en serie y (b) resistencia en paralelo.[6]

2.1.6. Respuesta Espectral

La respuesta espectral, $RE(\lambda)$, de una celda solar la caracteriza desde un punto de vista electrónico, indicando cómo los fotones de diferente energía o longitud de onda contribuyen a la corriente generada. Se puede definir como la densidad de corriente de cortocircuito generada por una luz monocromática por unidad de potencia incidente:

$$SR(\lambda) = \frac{J_{cc}(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (2.29)$$

donde J_{cc} es la densidad de corriente de cortocircuito y $E(\lambda)$ es la irradiancia con una longitud de onda λ .

Despejando $J_{cc}(\lambda)$ de la ecuación anterior e integrando en λ se obtiene:

$$I_{cc} = AJ_{cc} = A \int RE(\lambda)E(\lambda)d\lambda \quad (2.30)$$

Esta ecuación permite calcular la corriente de cortocircuito que una celda puede generar para un espectro arbitrario $E(\lambda)$ si de antemano se conoce su respuesta espectral. Además, como la relación entre la corriente de cortocircuito y la irradiancia es en términos generales lineal, si la intensidad del espectro se aumenta o disminuye N veces la corriente será afectada en la misma proporción:

$$I_{cc}^{N \text{ soles}} = NI_{cc}^{1 \text{ sol}} \quad (2.31)$$

Esto es válido siempre que los parámetros de la celda no sean afectados por el aumento de la irradiancia.

A partir de la respuesta espectral se define también la Eficiencia Cuántica Externa (EQE) según:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q} \frac{RE(\lambda)}{\lambda} \quad (2.32)$$

La EQE cuantifica la cantidad de electrones que circulan en el circuito de corriente externo por unidad de tiempo como fracción de la cantidad de fotones incidentes por unidad de tiempo.

Un ejemplo de eficiencia cuántica para una celda de GaAs puede verse en la Figura 2.14.

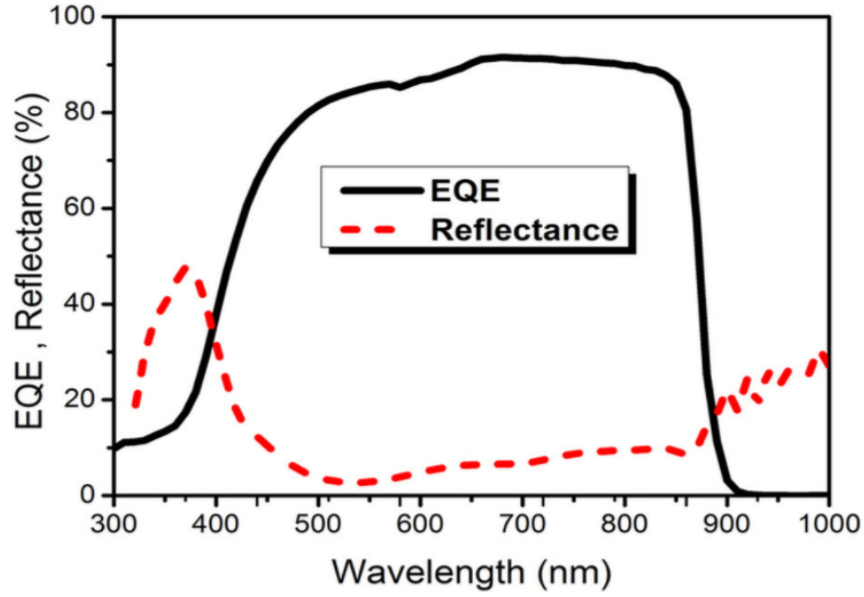


Figura 2.14: Eficiencia cuántica y reflectividad de una celda de GaAs. [19]

La determinación de la respuesta espectral requiere del conocimiento de la energía contenida en el haz con que se la ilumina. Sin embargo, podemos independizarnos de esta necesidad si la RE se calcula sobre la base de una celda calibrada con anterioridad. Este cálculo se realiza por comparación según la expresión:

$$RE^{cel}(\lambda) = \frac{A^{ref} I_{cc}^{cel}(\lambda)}{A^{cel} I_{cc}^{ref}(\lambda)} RE^{ref}(\lambda) \quad (2.33)$$

donde I_{cc}^{cel} y I_{cc}^{ref} son las corrientes de cortocircuito para las celdas a medir y de referencia, respectivamente, A^{cel} y A^{ref} las áreas activas de las mismas y RE^{cel} y RE^{ref} las respuestas espectrales de cada una.

2.2. Materiales utilizados

Las muestras estudiadas en este trabajo son películas delgadas que corresponden tanto a monocapas como a dispositivos más complejos. Todas las muestras fueron fabricadas por el método MOCVD previamente a este trabajo en Berlín. Esta técnica produce crecimientos epitaxiales de cristales utilizando fuentes gaseosas de los componentes que se depositan mediante una reacción química al pasar por un catalizador. La técnica es de especial importancia para la fabricación de dispositivos semiconductores, tanto eléctricos como fotónicos[10].

Los dos dispositivos fabricados fueron los que se muestran en la Figura 2.15, que corresponden por una lado una celda solar completa basada en la receta citada en [9] y por otro una juntura

p-i-n, más sencilla que la celda solar pero que puede testearse como dispositivo. Para caracterizar los crecimientos es necesario inicialmente crecer cada una de sus capas por separado, por lo que también se estudiaron crecimientos de una sola capa. De esta manera y mediante distintas técnicas pueden caracterizarse los parámetros individuales, como el dopaje, estequiometría y el espesor, así como la calidad cristalina o epitaxial.

Se crecieron dos celdas solares (muestras m21 y m27) y un diodo p-i-n (muestra mPIN). Los dispositivos fueron crecidos sobre sustratos de GaAs que contienen un leve dopaje tipo n , por lo que todas las juntas tienen el lado p hacia arriba. Las capas crecidas y testeadas individualmente se muestran en la Tabla 2.1, junto con las mediciones realizadas sobre cada una.

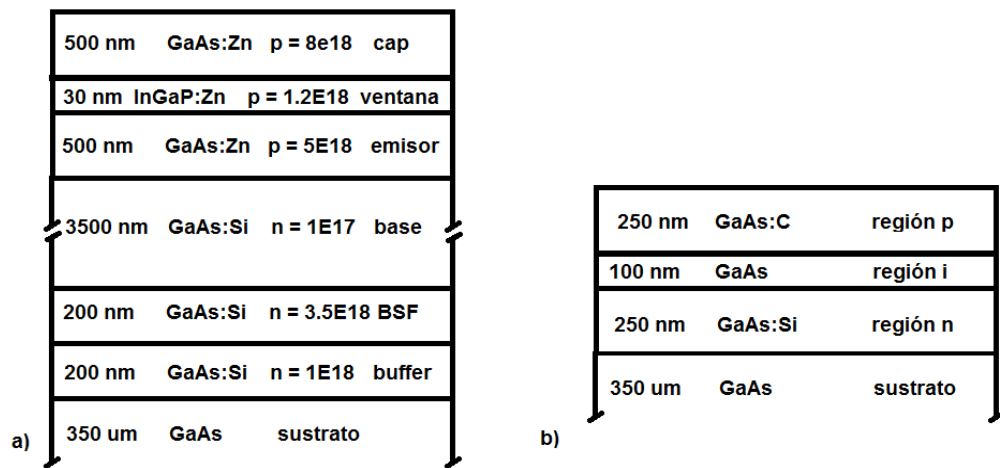


Figura 2.15: Diagrama de las estructuras utilizadas. a) Celda solar. b) Diodo p-i-n.

Muestra	Material	Espesor	Tipo	Experimentos
m19	GaAs:Te	1 μm	n	PL, Raman, Hall
m20	InGaP:Zn	1 μm	p	PL, Raman, Hall, DRX
m22	GaAs:Si	1 μm	n	PL, Raman, Hall
m24	GaAs:Si	3 μm	n	PL, Raman

Tabla 2.1: Crecimientos de una sola capa estudiados, junto con los experimentos realizados en cada uno.

La Figura 2.15 contiene las multicapas estudiadas, con los parámetros nominales de los crecimientos. La celda solar (a) es una monojuntura de GaAs, cuya juntura p-n está formada por el emisor y la base. La capa BSF, que es similar a la base pero más delgada y con un dopaje más elevado, sirve para pasivar la superficie inferior de la base, ya que ésta provee centros de recombinación para los PEHs que degradan la eficiencia del dispositivo. La ventana de InGaP cumple un

rol similar sobre la superficie frontal del emisor, pero se utiliza un material con bandgap mayor, ya que de lo contrario absorbería la luz que debe llegar al emisor. Finalmente, el cap de GaAs sirve como soporte para adherir los contactos.

La diferencia principal entre las muestras m21 y m27 está en la calidad del crecimiento. Durante su fabricación de la muestra m21 en Berlín hubo problemas en la epitaxia, lo que afectó la calidad cristalina de la muestra completa. Este efecto puede observarse en la superficie, como se ve en la Figura 2.16, tomada con un microscopio de contraste interdifereencial (DIC, por sus siglas en inglés). Ambas imágenes están centradas en una partícula depositada sobre la superficie de la muestra. Fuera de éstas, puede verse que la muestra m27 es perfectamente suave y no presenta ningún tipo de textura distinguible. Sin embargo la m21 presenta una rugosidad en toda su superficie debido a la mala calidad cristalina del crecimiento.

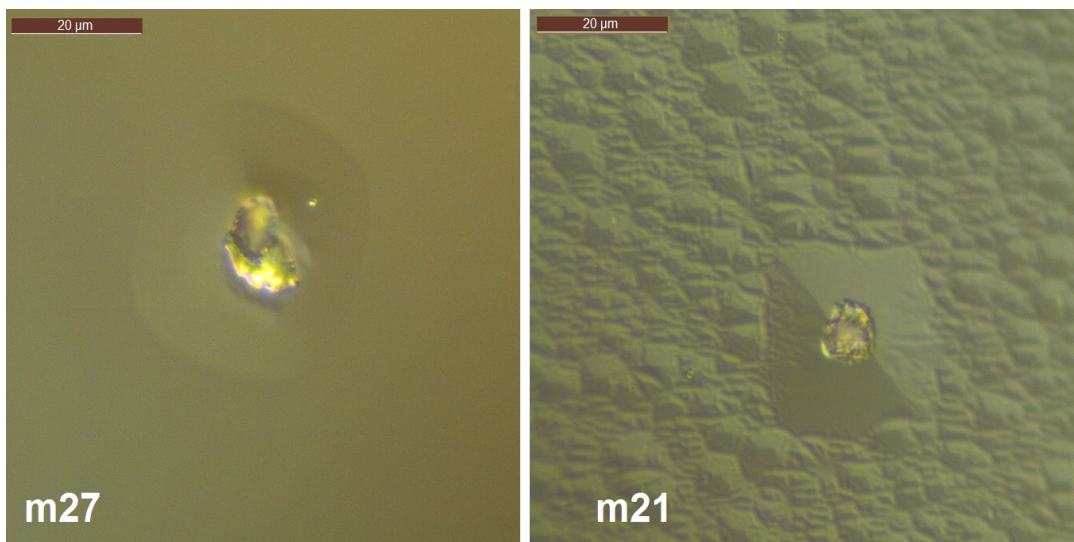


Figura 2.16: Imagen de la superficie de las muestras m27 y m21 tomadas con un microscopio DIC. En la muestra m21 puede verse una rugosidad debido a la mala calidad del crecimiento. La técnica DIC utiliza la interferencia de haces de luz levemente desplazados en el plano de la muestra para realzar el contraste de elementos topográficos en la superficie.

Por otra parte, el diodo p-i-n (2.15b) es similar a un diodo convencional p-n, con el agregado de una región sin dopar (i) de las regiones p y n . Esto tiene el efecto de ensanchar la zona de vaciamiento, lo que ayuda a coleccionar los pares electrón-hueco más rápidamente al no tener que depender de la difusión. Es utilizado para aplicaciones que requieran alta velocidad de operación como en el caso de fotodiodos.

Los crecimientos m21 y m27, aunque contienen todas las capas de semiconductores necesarias para ser celdas solares, no pueden funcionar como dispositivos. De la Figura 1.2 se puede ver que además son necesarias una capa antirreflectante, un contacto metálico en forma de grilla en la parte frontal y otro completo en la cara posterior.

Capítulo 3

Caracterización de crecimientos

En la primera parte de este trabajo el objetivo fue caracterizar los distintos crecimientos que fueron hechos como parte del proceso de fabricación de una celda. Una celda solar está formada por múltiples capas de semiconductores con características específicas, necesarias para el correcto funcionamiento del dispositivo.

Durante la fabricación mediante MOCVD, existen múltiples parámetros (como puede ser la temperatura de crecimiento) que determinan las propiedades finales de los semiconductores crecidos. Sin embargo, algunas de estas propiedades, como el dopaje o la composición presentan gran dificultad para medirlas en las capas internas de la estructura. Por eso, para determinar las características de estas propiedades que se alcanzan utilizando determinados parámetros de crecimiento, se crece por separado una mono capa sobre un sustrato, y sobre este nuevo crecimiento se realizan las mediciones de interés. Esto garantiza que los resultados obtenidos se refieren únicamente a esta monocapa, y luego se pueden utilizar los mismos parámetros de crecimiento en el dispositivo completo. Este capítulo se centra principalmente en el estudio de monocapas.

Para estudiar una celda solar es necesario primero caracterizar anchos y composición de las distintas capas por separado, para lo que se utiliza difracción de Rayos X. Luego se pueden ver movilidades y densidad de portadores en los dopajes, que se logra mediante efecto Hall, y finalmente la calidad cristalina y el bandgap resultante, que se estudia mediante las técnicas de Raman y Fotoluminiscencia. Siguiendo esta idea, la muestra m20 se caracterizó mediante Rayos X; m19, m20, y m22 mediante efecto Hall; y m20, m19, m22 y m24 con PL y Raman.

3.1. Difracción de rayos X

Se realizaron mediciones de reflectometría y difracción de rayos X sobre la muestra m20. Esta muestra es una monocapa de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ de $1 \mu\text{m}$ crecida sobre un sustrato de GaAs. Mediante esta técnica se espera obtener información acerca de la estequiometría del material, en particular el valor de x . Este valor es importante ya que determina el parámetro de red del cristal. En un crecimiento epitaxial, las capas consecutivas deben coincidir en sus parámetros de red a fin de evitar la formación de defectos en las interfaces que perjudican la calidad del cristal. En el caso de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ crecido sobre GaAs, el *lattice match* se encuentra en $x = 0,51$.

La Figura 3.1 muestra los datos obtenidos de la medición de reflectometría a ángulo rasante. Para obtener la estequiometría a través de las ecuaciones 2.6-2.7 se ajustó la curva utilizando el programa Parratt32[21]. Para distintos valores de x se obtuvieron los parámetros de InGaP necesarios, como la densidad ρ , del *Center for X-Ray Optics*[20] y estos se introdujeron en Parratt32 para obtener los ajustes. En la región de interés, cerca del ángulo crítico, las curvas correspondientes a $x = 0,4 - 0,6$ presentan ajustes similares, por lo que este método no ofrece gran precisión. Esto se debe principalmente a que la densidad de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ varía muy poco en el rango estudiado. Además, no se observan las oscilaciones necesarias para obtener el espesor de la capa ya que ésta es demasiado gruesa.

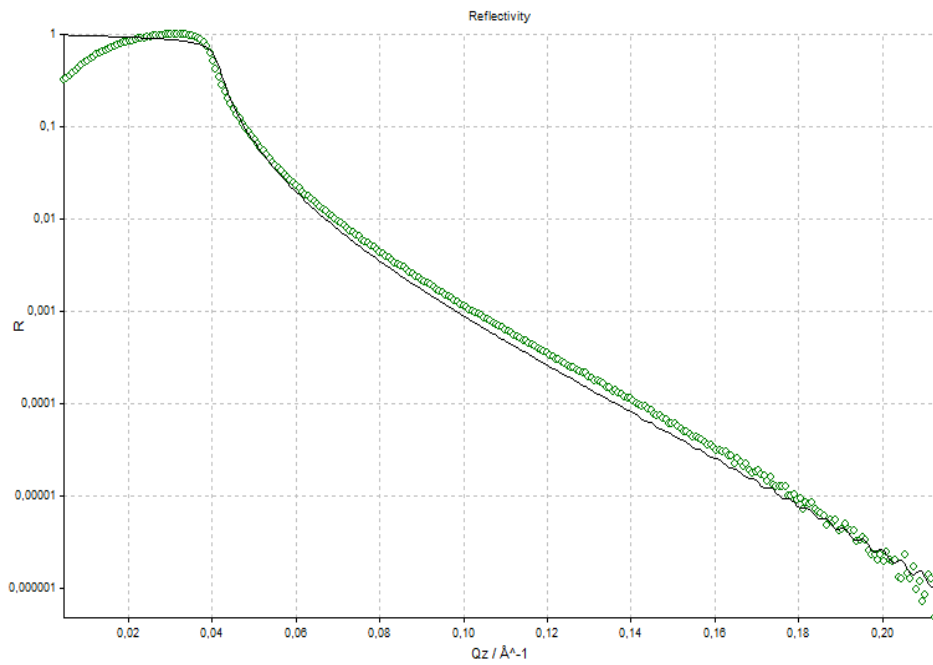


Figura 3.1: Reflectometría de rayos X para la muestra m20 ($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$). Datos (círculos verdes) y ajuste (línea negra) utilizando los valores $x = 0,51$ y densidad $\rho = 4,47 \text{ g/cm}^3$.

Una segunda forma de obtener la estequiometría de un material es mediante la difracción a ángulos mayores. La Figura 3.2 muestra la curva obtenida de la medición realizada sobre la muestra m20 alrededor de $2\theta = 33^\circ$, lo que corresponde a los índices de Miller 004. Como se puede ver, debido a que el equipo utilizado no es de alta resolución, no es posible distinguir el detalle necesario para determinar el *mismatch* entre la capa y el sustrato. En un equipo de alta resolución se espera observar un espectro similar al de la Figura 2.7.

De estas mediciones se desprende que la información obtenida utilizando el difractómetro disponible no es de mayor utilidad. Se recomendó la compra de un cristal monocromador que haría del sistema uno de alta resolución.

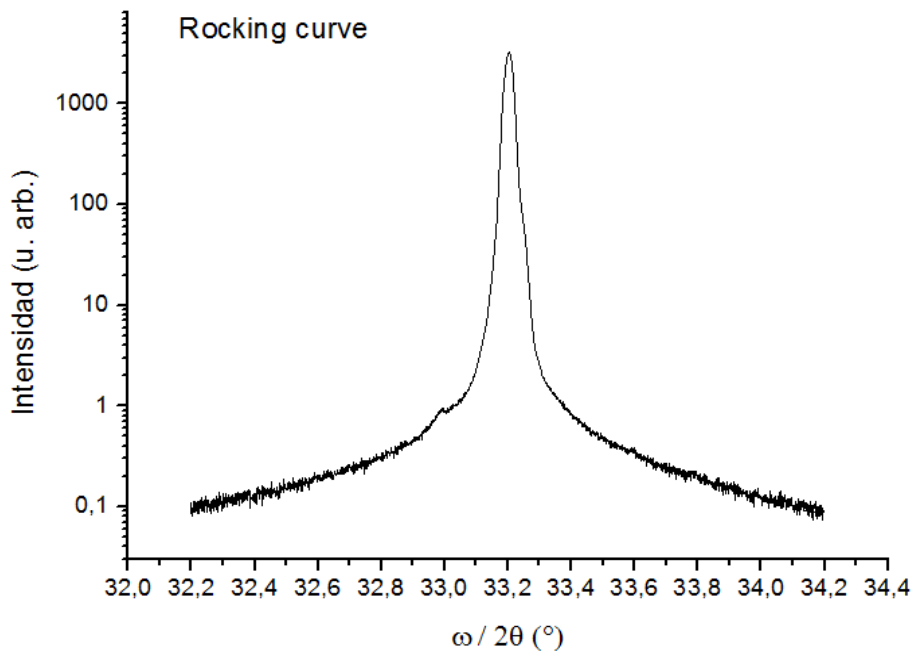


Figura 3.2: Patrón de difracción en 004 de a muestra m20 (InGaP). No se resuelve el pico correspondiente al sustrato ni las oscilaciones de la estructura hiperfina que daría la información acerca del ancho de la capa.

3.2. Efecto Hall

Con el fin de obtener información sobre la densidad de portadores y su movilidad en los crecimientos, se preparó un experimento para medir efecto Hall. Este consiste en el armado del set-up como en el desarrollo del programa que realiza las mediciones. El mismo montaje permite realizar las mediciones de resistividad y las de efecto Hall. Debido a que se obtienen resultados sobre el crecimiento completo, sólo se midieron monocapas de GaAs e InGaP dopadas: m20, m19 y m22.

3.2.1. Armado

Tanto la medición de resistividad como la de efecto Hall requiere de contactos sobre la periferia de la muestra, mientras que la de Hall requiere además un fuerte campo magnético estable y constante a través de la muestra. En ambos casos se utilizaron muestras cuadradas de $\sim 8\text{mm}$ de lado, las cuales se adhieren sobre un portamuestras que contiene 4 cables de cobre para soldar sobre los contactos (3.4a). El soporte completo se conecta a cables que van al equipo de medición.

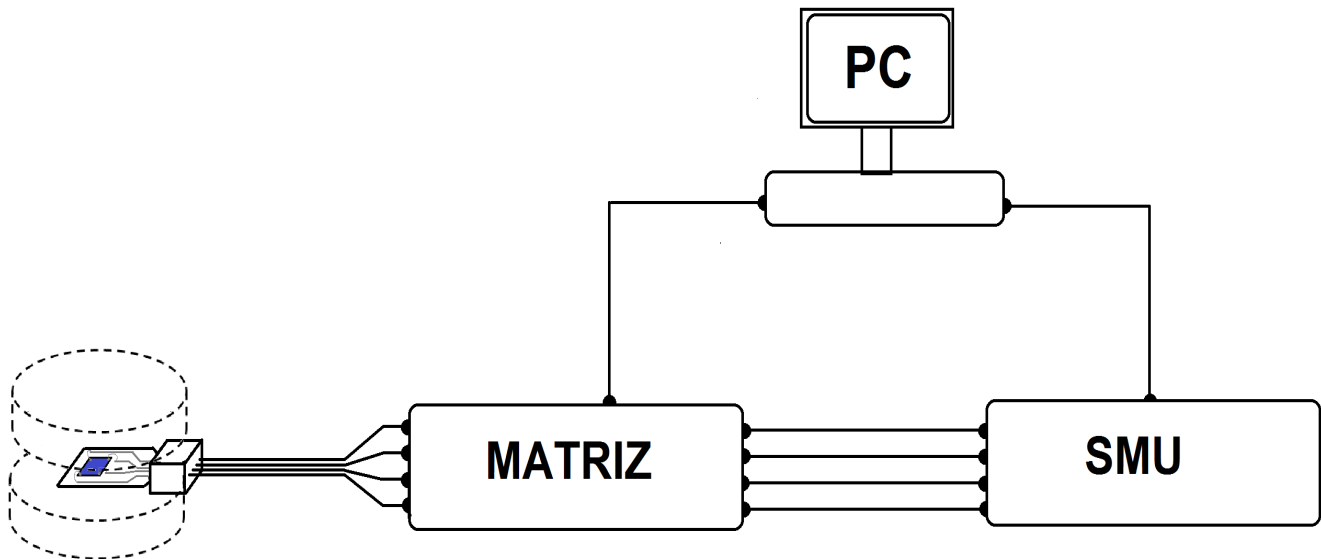
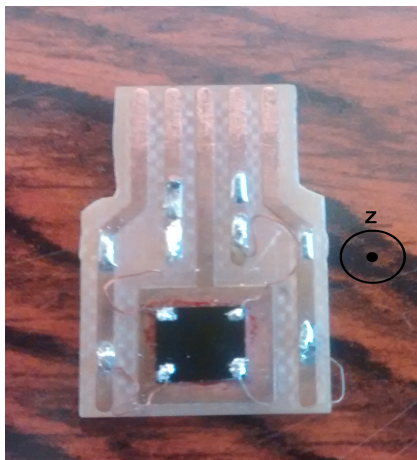
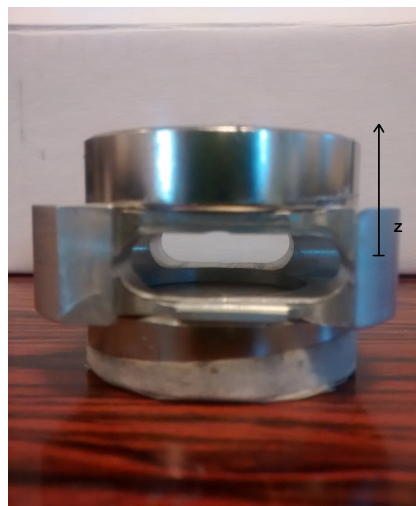


Figura 3.3: Esquema completo del set up para mediciones de efecto Hall.



(a) Portamuestras para mediciones de resistividad y efecto Hall.



(b) Soporte junto con imanes de neodimio.



(c) Portamuestras montado dentro del campo magnético.

Figura 3.4

Para el caso de efecto Hall, la fuente de campo magnético son dos imanes permanentes de neodimio cilíndricos de 37 mm de diámetro y 10 mm de alto. Un soporte los mantiene a 10 mm de separación y permite fijar el conector con el portamuestras (3.4b). La corta distancia entre los imanes permite alcanzar un campo magnético perpendicular de 415 mT sobre la muestra y la relación entre el área circular de los imanes y la superficie de las muestras es suficiente para garantizar una variación de no más de 5 mT (1,2%) a través de las mismas. Si se desean realizar mediciones a bajas temperaturas, el soporte cuenta con aberturas a los costados que permiten sumergir la muestra en nitrógeno líquido.

Los cuatro cables provenientes del portamuestras se conectan a una matriz Agilent 34970A y de allí a un SMU Keithley 2602 que funciona como fuente y medidor de tensión y corriente (3.3). La matriz permite permutar los contactos sin necesidad de cambiar los cables de lugar. Ambos equipos son controlados mediante un programa de LabVIEW originalmente desarrollado en el Departamento y finalizado como parte de este trabajo. El proceso completo de medición consiste en los siguientes pasos:

1. Se adhiere la muestra al portamuestras (en este caso con fotorresina) y se sueldan (con Indio) los 4 cables en las esquinas.
2. El primer paso del programa realiza barridos de tensión entre los contactos (sin campo magnético) y muestra las curvas I-V obtenidas. Aquí se debe observar que los contactos sean lineales (óhmicos) y de pendientes similares, y se elige un valor de corriente a utilizar dentro del rango de linealidad.
3. En el siguiente paso se determinan las resistencias características R_A y R_B según 2.9 promediadas sobre todas las permutaciones de contactos y se obtiene la resistencia laminar R_S buscando iterativamente la solución de la ecuación de van der Pauw (ec. 2.21).
4. Se coloca el portamuestras dentro del soporte con los imanes, con el campo magnético positivo en la dirección z según la Figura 3.4c.
5. El programa realiza las mediciones de voltaje de Hall en todas las permutaciones de contactos y direcciones de corriente.
6. Se da vuelta el portamuestras dentro del soporte de los imanes, invirtiendo la dirección del campo magnético y se realiza nuevamente las mediciones de voltaje Hall.

7. Se promedian todos los voltajes y se calculan todos los parámetros buscados, incluyendo densidad de portadores y movilidad.

Al finalizar cada paso, el programa permite repetir el anterior antes de pasar al siguiente, para asegurarse que la medición haya sido correcta.

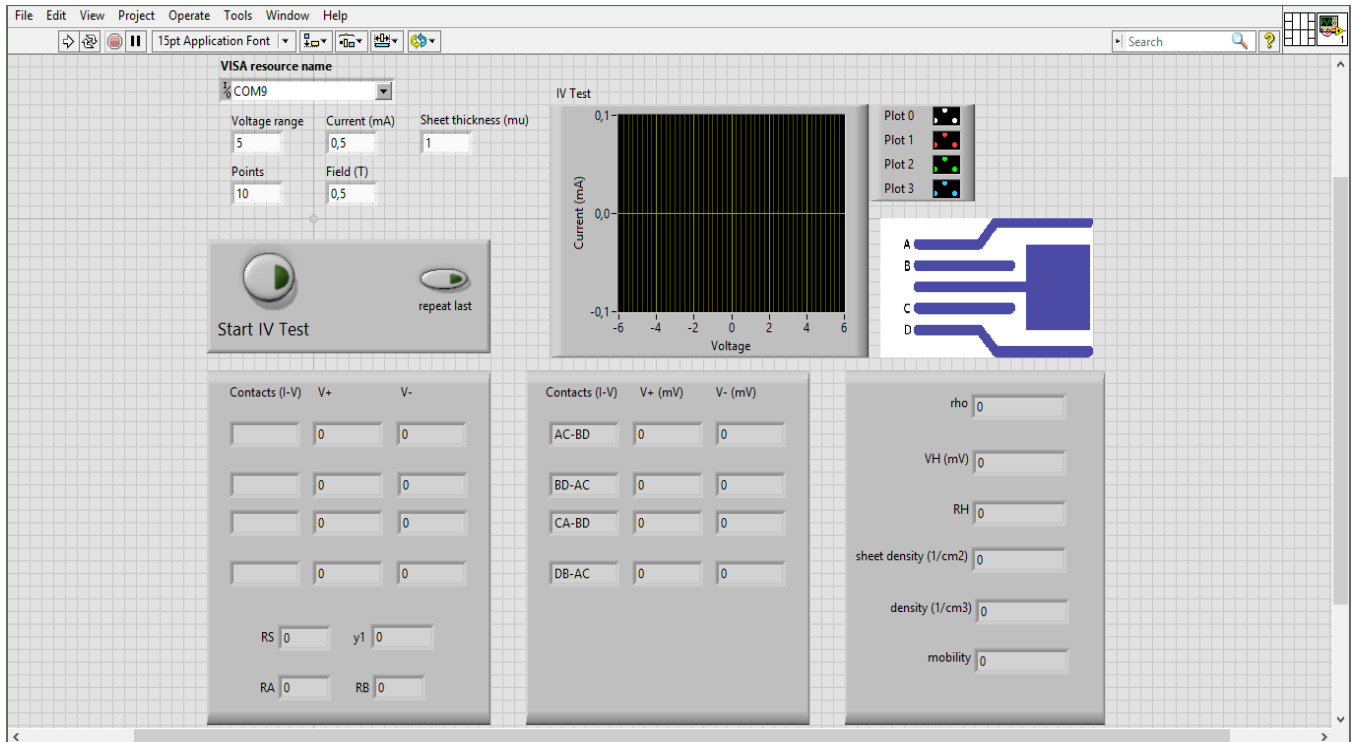


Figura 3.5: Vista del programa de LabVIEW que controla las mediciones.

3.2.2. Mediciones

Los resultados de las mediciones realizadas se encuentran en la Tabla 3.1, junto con mediciones similares realizadas con anterioridad en Berlín (indicadas con *).

Muestra	Tipo	Resistividad [Ω m]	Densidad [cm^{-3}]	Movilidad [$\text{cm}^2/\text{V s}$]
m20*	<i>p</i>	$6,84 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{18}$	73
m20	<i>p</i>	$8,81 \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \pm 0,02 \cdot 10^{18}$	39 ± 2
m19*	<i>n</i>	$4,43 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{19}$	1234
m19	<i>n</i>	$4,67 \pm 0,06 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \pm 0,03 \cdot 10^{19}$	789 ± 5
m22*	<i>n</i>	$5,44 \cdot 10^{-6}$	$3,62 \cdot 10^{18}$	3172
m22	<i>n</i>	$6,38 \pm 0,06 \cdot 10^{-6}$	$6,13 \pm 0,03 \cdot 10^{18}$	1595 ± 5

Tabla 3.1: Resultados de mediciones de efecto Hall. Las muestras indicadas con * corresponden a mediciones realizadas con anterioridad en Berlín.

Si bien la comparación entre los valores obtenidos en Berlín y en nuestro Departamento difieren entre sí, están dentro del mismo orden de magnitud. Una posible fuente de error es en la aplicación de los contactos sobre las muestras. Éstos deben ser de un tamaño mucho menor a la longitud de las muestras, y todos deben tener un comportamiento óhmico con pendientes similares. Esto requirió varios intentos para cada muestra y causa un efecto no despreciable, ya que pequeñas diferencias al momento de realizar los contactos pueden generar variaciones en la resistividad, que afectan el resto de los resultados. Sin embargo, a los fines prácticos de caracterizar los crecimientos, la precisión que se obtiene con la técnica Hall es suficiente.

Como corroboración de los resultados, la densidad de portadores de las muestra m22 y m19 fueron además determinadas a partir sus espectros Raman respectivos.

3.3. Espectroscopía Raman

Las mediciones de espectroscopía Raman y Fotoluminiscencia se realizaron con un espectrómetro Horiba Jobin Yvon LabRAM HR-800 en CNEA. Éste está equipado con un doble monocromador y detector CCD, con dos fuentes de excitación (514,5 nm y 632,8nm) y potencia de láser regulable. Tiene acoplado una cámara fotográfica, un microscopio con objetivos de 10x, 50x y 100x llegando a un ancho del spot de cerca de $1 \mu\text{m}$. Todas las mediciones fueron realizadas con $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ y

con una red de difracción de 1800 líneas/mm.

La Figura 3.6 muestra el espectro Raman obtenido para la muestra m20, que es una monocapa de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$. Este espectro está conformado por picos correspondientes a los modos TO y LO de InP y GaP, indicados en la figura. La posición del pico LO_{GaP} puede utilizarse para obtener información acerca de la fracción molar x . Específicamente hay un aumento en la frecuencia del pico de $0,7\text{cm}^{-1}/\% \text{Ga}$ [23], en el rango de *lattice match* con GaAs. En este caso la frecuencia de este modo es de $383,3\text{ cm}^{-1}$ lo que, considerando la frecuencia de *match* en 382 cm^{-1} , corresponde a un leve exceso de Ga, $x \sim 0,53$.

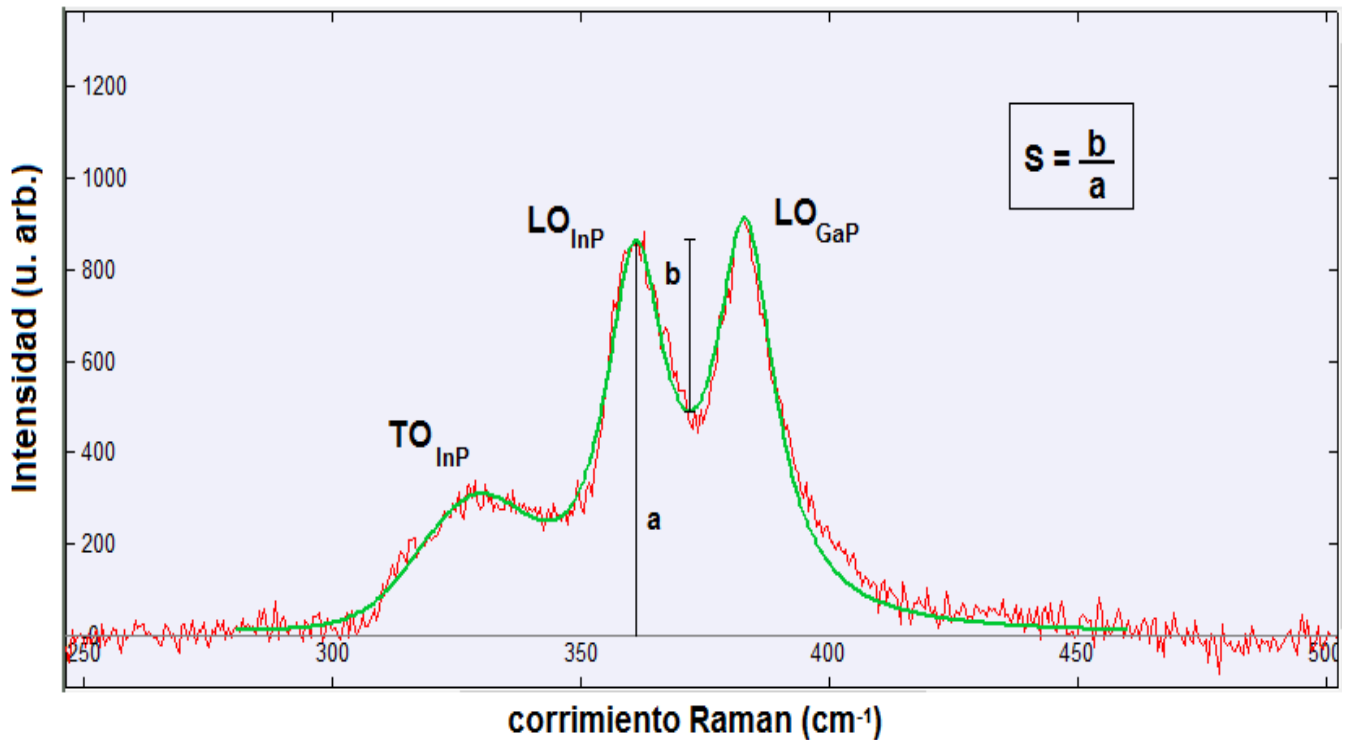


Figura 3.6: Espectro Raman de la muestra m20, (InGaP), fiteado con una gaussiana para el modo TO y dos lorentzianas para los modos LO. El parámetro S puede utilizarse para obtener el ordenamiento del material.

Además, existe en el InGaP un efecto de ordenamiento, donde capas atómicas alternadas son de la forma $\text{In}_{(1\pm\eta)/2}\text{Ga}_{(1\mp\eta)/2}\text{P}$ (para $x = 0,5$), con $\eta < 1$ (Figura 3.7). Este ordenamiento afecta las propiedades del material, incluyendo el bandgap[6]. Es posible obtener información acerca del ordenamiento a través del parámetro S[11], definido en la Figura 3.6. Este parámetro se encuentra entre 0,2 y 0,6 para muestras más ordenadas, y de ser mayor a 0,6, la muestra no presenta ordenamiento. En el caso de la muestra m20, $S = 0,42$, lo que corresponde a un estado parcialmente ordenado.

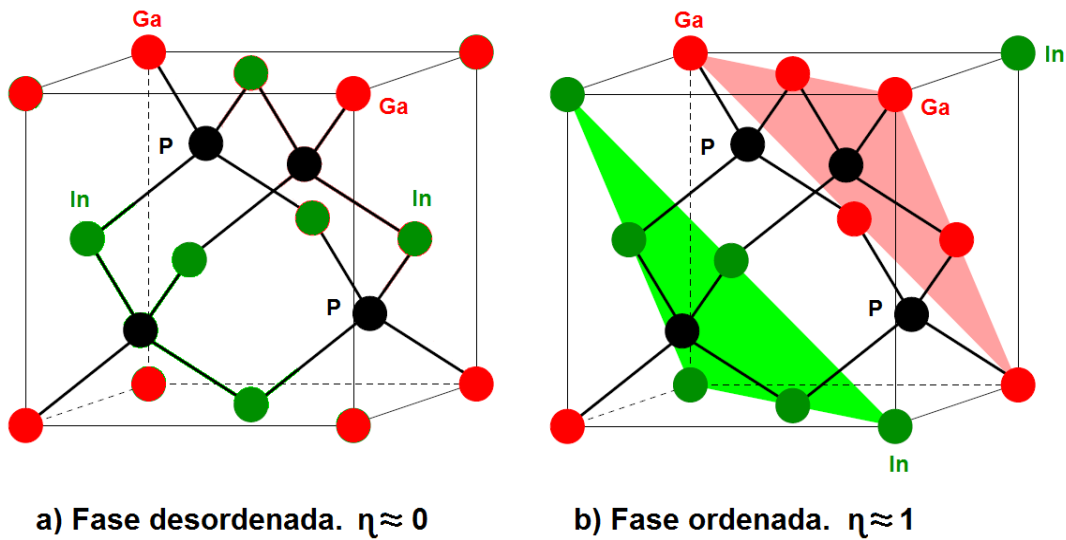


Figura 3.7: Estructura cristalina de InGaP_2 desordenado (a) y perfectamente ordenado (b). Ésta última está formado por planos alternados de InP y GaP en la dirección $[111]$.

En la Figura 3.8 se observa un espectro típico de GaAs , obtenido sobre la muestra m24. El pico en $268,6 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo TO, y el de $291,9 \text{ cm}^{-1}$ al modo LO. La medición fue realizada en la geometría de backscattering sobre la superficie (100) , por lo que el modo TO se encuentra técnicamente prohibido, debido a las reglas de selección de \mathbf{k} . Su aparición en este espectro es probablemente debido a la gran apertura numérica de la óptica utilizada, que permite el ingreso de más luz que únicamente la proveniente de backscattering, o el modo TO podría estar siendo activado por estados de desorden.

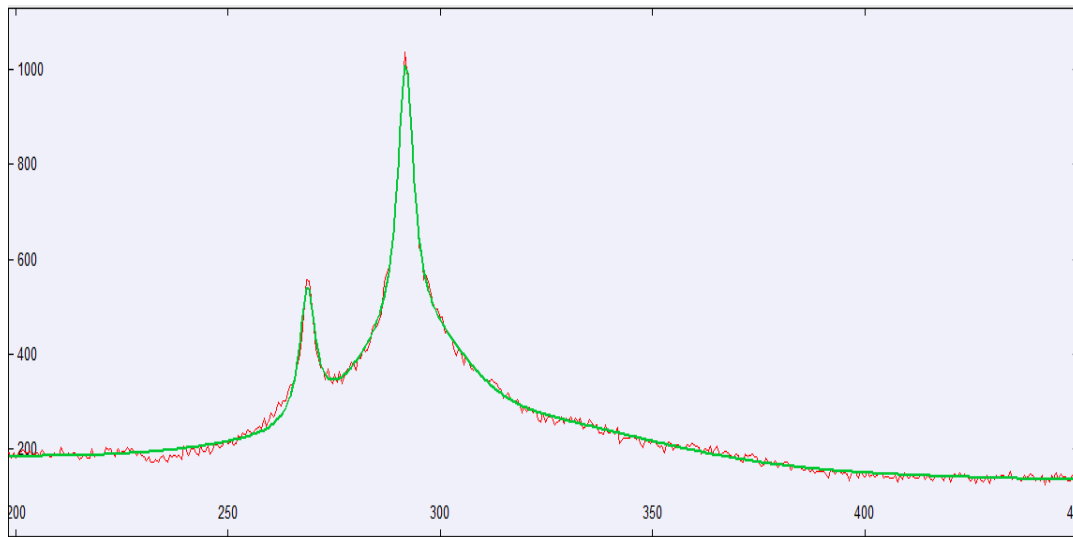


Figura 3.8: Espectro Raman de la muestra m24, de GaAs .

La Figura 3.9 muestra el espectro Raman para la muestra m22. Se observan dos picos angostos en

269,9 cm^{-1} y 291,5 cm^{-1} y un tercero de menos intensidad y más ancho en 897,8 cm^{-1} , que fueron ajustados con dos lorentzianas y una gaussiana respectivamente. En principio, los dos primeros corresponden a las posiciones de los modos TO y LO del GaAs, respectivamente. Sin embargo, el modo TO está prohibido en esta orientación pero se observa de mucho mayor intensidad que el modo LO. Esto sumado al tercer pico indican que lo que en realidad se observa son los modos acoplados LOPC correspondientes a GaAs con un alto nivel de dopaje. Entonces, los picos en 269,9 cm^{-1} y 897,8 cm^{-1} corresponden a los modos L_- y L_+ respectivamente, mientras que el de 291,5 cm^{-1} corresponde al modo LO. Éste se observa debido a que en la frontera del GaAs con el aire se fija el nivel de Fermi, lo que genera una zona de vaciamiento cerca de la superficie[14]. Es de esta región sin portadores libres de donde proviene la señal del modo LO, mientras que las de los modos L_+ y L_- provienen del volumen de la muestra.

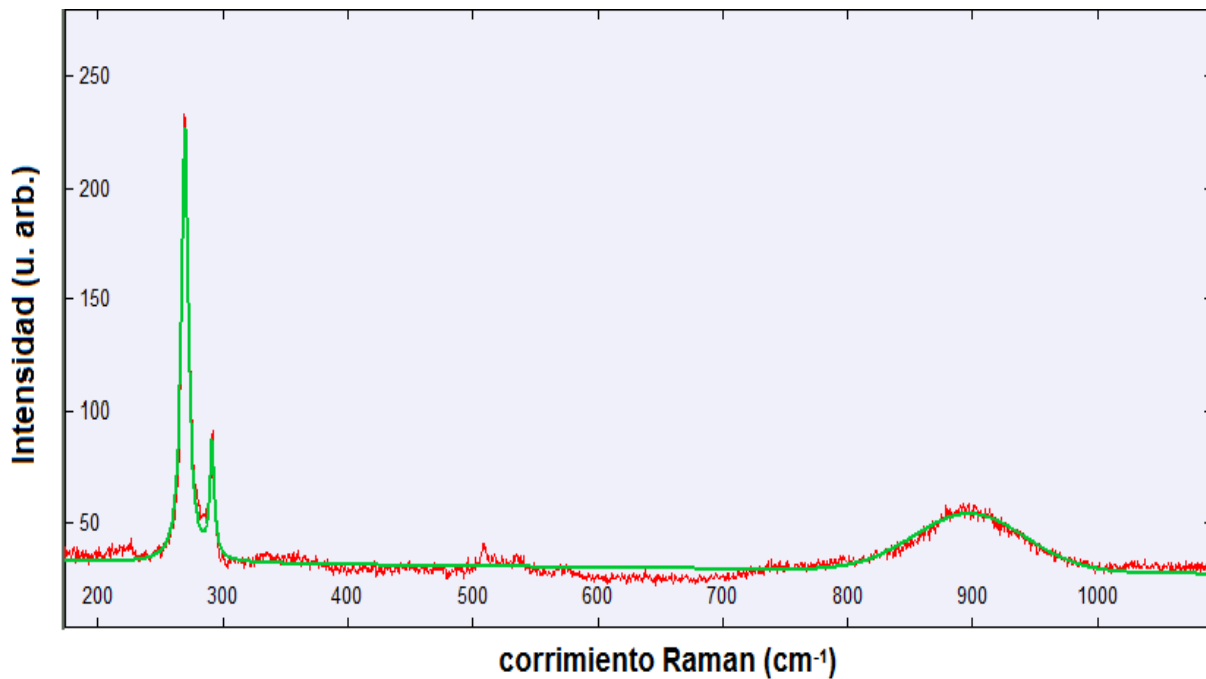


Figura 3.9: Espectro Raman de la muestra m22, GaAs muy dopado.

Es posible entonces aplicar la ecuación 2.4 para obtener la densidad de portadores a partir de la posición del pico $\omega_+ = 897,8 \text{ cm}^{-1}$, de lo que se obtiene $n = 7,15 \pm 0,05 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. El mismo análisis se realizó para la muestra m19, donde se midió $\omega_+ = 1280,7 \text{ cm}^{-1}$, de donde se obtiene $n = 1,47 \pm 0,05 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Comparando con los resultados obtenidos por efecto Hall en Berlín y nuestros laboratorios (Tabla 3.1), se ve que para la muestra m22 el resultado de Raman es más cercano al valor obtenido en nuestros laboratorios, $6,13 \pm 0,03 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, mientras que en la muestra m19 se obtuvo por Raman un valor de densidad intermedio a los dos obtenidos por Hall.

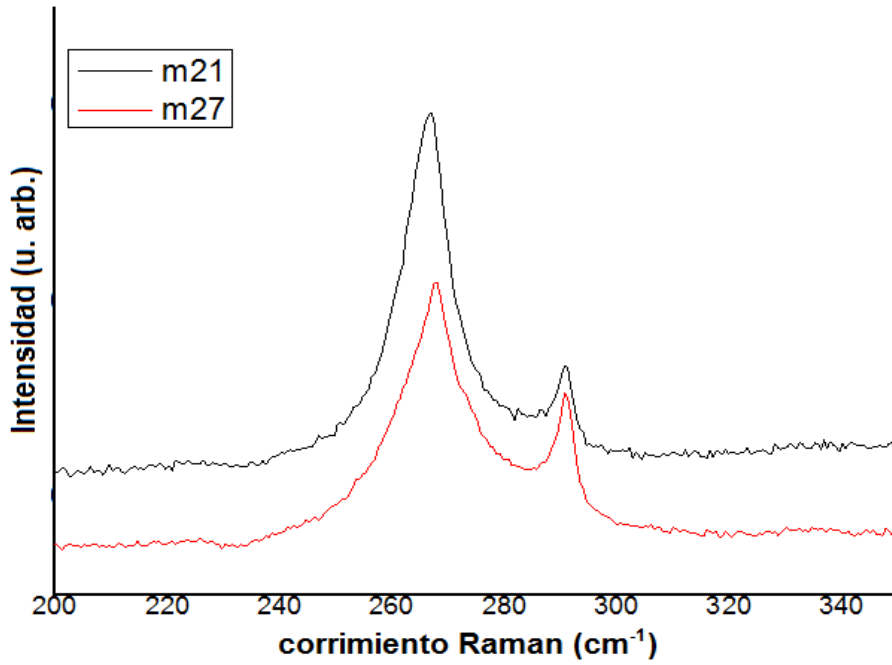


Figura 3.10: Espectro Raman para las muestras m21 y m27, celdas solares.

También se realizaron mediciones de espectro Raman para las celdas solares, muestras m21 y m27, cuyos espectros se encuentran en la Figura 3.10. En ambas se observan dos picos correspondientes a los modos TO y LO propios del GaAs con el modo TO muy intenso. Refiriendo a la estructura de las celdas (Figura 2.15), el espectro observado corresponde a la capa superior, es decir a GaAs tipo p , con $p = 8 \cdot 10^{18}$. El pico intenso cerca del TO es entonces lo esperado debido al comportamiento de los modos LOPC en GaAs tipo p , compatible con la Figura 2.4.

En comparación entre m21 y m27, en ésta última la relación de intensidad entre los modos TO y LO es menor que para m21. Esto puede deberse en primer lugar, a una diferencia en el dopaje, aunque nominalmente deberían tener el mismo. Otra posibilidad es que el mayor número de defectos presentes en la muestra m21 esté causando una mayor presencia del modo TO.

3.4. Fotoluminiscencia

Las mediciones de fotoluminiscencia fueron realizadas en la misma configuración experimental que las de Raman.

Primero, se realizó una medición sobre la muestra m20. La energía del bandgap E_G depende del grado de ordenamiento en el InGaP, por lo que ésta puede utilizarse para obtener el valor de η . Para la composición obtenida de Raman, $x = 0,53$, se espera un bandgap de 1,91 eV para una aleación desordenada. Efectivamente, en la Figura se observa el espectro de PL obtenido para la muestra m20

con el máximo en $1,91 \pm 0,01$ eV, es decir, no se observa disminución del bandgap. Esto contradice los resultados obtenidos en Raman, donde el parámetro $S = 0,42$ indica un estado parcialmente ordenado. El efecto sobre el bandgap es en principio un mejor indicador del ordenamiento que el parámetro S , ya que este último se ve afectado por otros factores que pueden modificar el ancho de los picos de Raman. Esto nos lleva a concluir que la muestra m20 se halla en un estado mayormente desordenado, es decir $\eta \sim 0$.

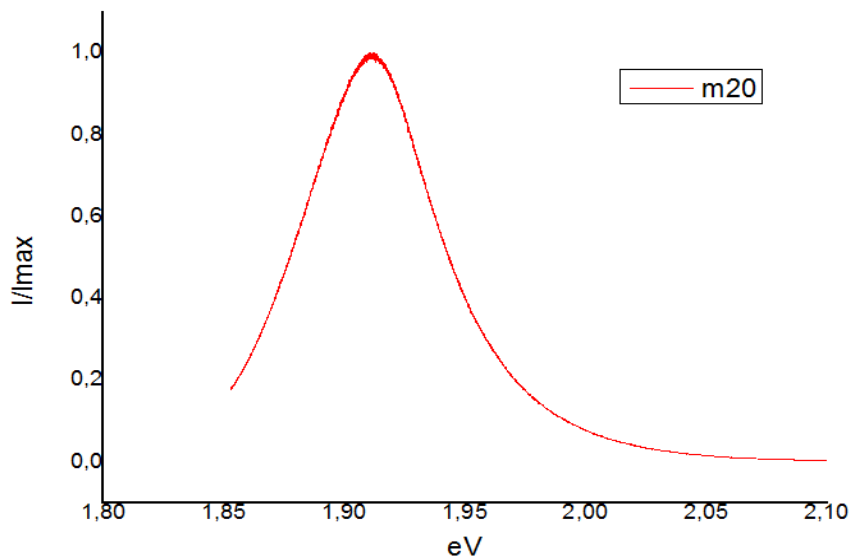


Figura 3.11: Espectro PL de la muestra m20, de InGaP. El máximo se encuentra en 1,91 eV.

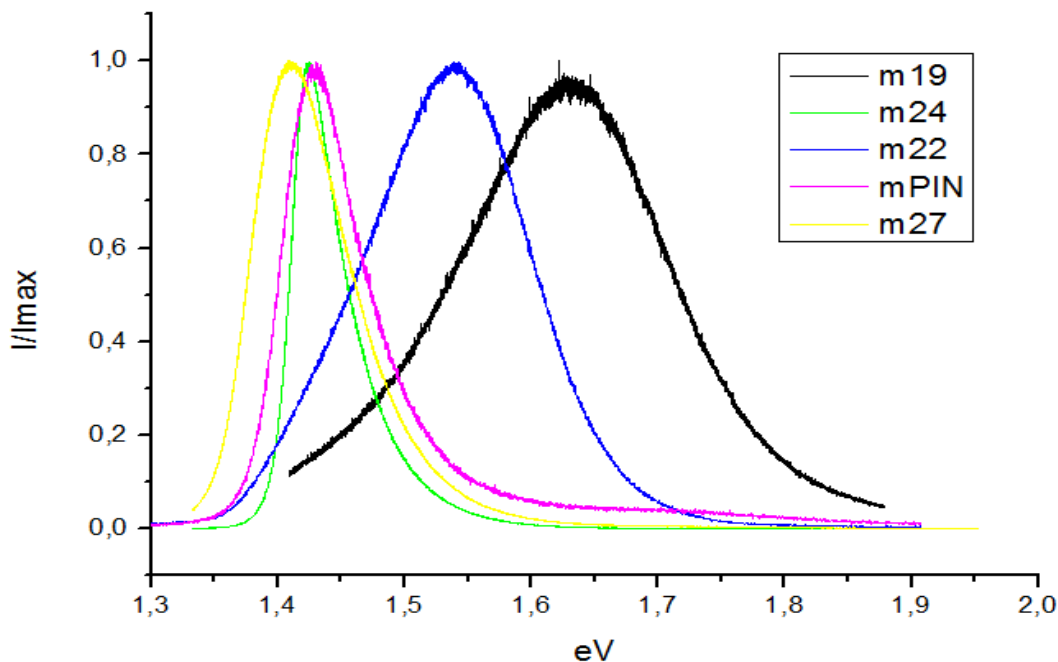


Figura 3.12: Espectros de PL de las muestras de GaAs

Por otra parte, se midieron las muestras de GaAs; las curvas obtenidas se encuentran en la Figura 3.12. A 300 K el bandgap del GaAs está en 1,42 eV, que es donde se agrupan las muestras m27, m24 y mPIN. Las muestras m22 y m19 presentan un corrimiento a energías más altas ya que se encuentran muy dopadas.

En semiconductores degenerados ($n \sim 10^{18} - 10^{19}$), el nivel de Fermi se encuentra dentro de la banda de conducción, por lo que ésta se encuentra sumamente poblada. Esto genera un aumento en la probabilidad de transición entre electrones en la banda de conducción hasta el nivel de Fermi y huecos localizados cerca de $\mathbf{k}=0$, que en otro caso se encuentran suprimidas debido a la conservación de \mathbf{k} (Figura 3.13)[22]. Todo esto lleva a que mediante PL se observe un máximo de señal a energías mayores que lo esperado del bandgap, en acuerdo con los resultados obtenidos. Esto es consistente con Raman, donde se obtuvo $n = 7,15 \pm 0,05 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para la densidad de portadores de m22.

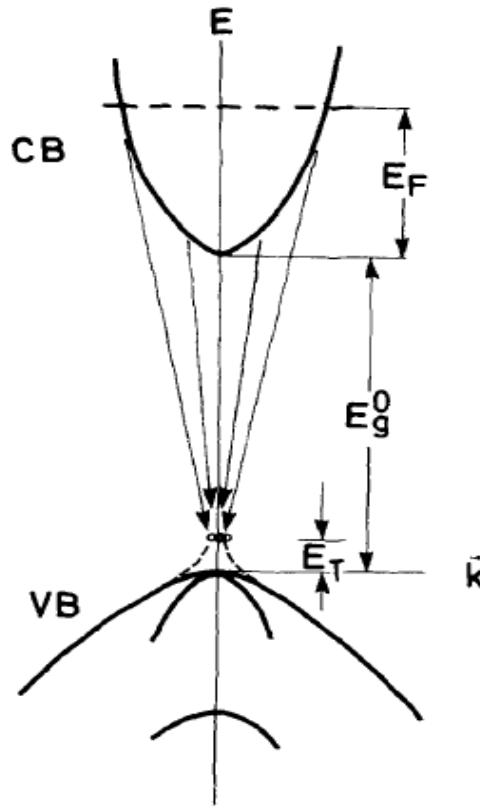


Figura 3.13: Esquema del diagrama de bandas para GaAs degenerado. Las flechas indican las transiciones principales.

Capítulo 4

Celdas Solares

En este capítulo se describen los estudios realizados sobre dispositivos fabricados a partir del diodo p-i-n (mPIN) y de las celdas solares (m21 y m27).

En primer lugar fue necesario completar la fabricación de los dispositivos a partir de los crecimientos de semiconductores. Esto incluye la aplicación de contactos metálicos en las superficies de las muestras y, en el caso de las celdas solares, la remoción del cap superficial.

Una vez fabricados los dispositivos completos, se realizaron mediciones de curvas I-V tanto en oscuridad como iluminadas, que aportan parámetros característicos del funcionamiento eléctrico del dispositivo, y Respuesta Espectral, que permite caracterizar su capacidad de conversión de luz a lo largo del espectro solar.

4.1. Contactos y procesamiento

Los dispositivos optoelectrónicos funcionan generando pares electrón-hueco a partir de luz incidente. Estos portadores son colectados en contactos metálicos en las caras superior e inferior del dispositivo, que se pueden conectar a un circuito externo.

A la hora de fabricar contactos metálicos sobre un dispositivo, es importante garantizar la linealidad de los mismos, es decir asegurarse que tengan un comportamiento óhmico. En general, una interfaz metal-semiconductor puede comportarse como una barrera de potencial (barrera de Schottky), en cuyo caso se comporta como un diodo, o de forma lineal u óhmica. Este comportamiento dependerá, en principio de la relación entre la función trabajo de los materiales involucrados y el tipo de dopaje del semiconductor (Tabla 4.1)[24]. En base a esto, para el caso del GaAs tipo n (p) bastaría con elegir un metal con una función trabajo menor (mayor) a la del GaAs. Sin embargo,

en la práctica el comportamiento para el GaAs es mucho más complicado, debido principalmente a la interdifusión de los constituyentes con el metal, y al hecho de que la interfaz entre el GaAs y el aire fija el nivel de Fermi en la superficie[25].

Configuración de la juntura	Semiconductor	Juntura
$\Phi_m > \Phi_s$	n	Schottky
$\Phi_m < \Phi_s$	p	Schottky
$\Phi_m > \Phi_s$	p	óhmica
$\Phi_m < \Phi_s$	n	óhmica

Tabla 4.1: Configuraciones de juntura metal-semiconductor y contactos resultantes. Φ_m es la función trabajo del metal y Φ_s la del semiconductor.

Con el fin de seleccionar aquellos metales que proporcionen el mejor comportamiento óhmico sobre GaAs, se probaron distintos contactos. Basados en estudios previos[24], sobre sustratos de GaAs tipo n se aplicaron contactos frontales y posteriores de In, Ni, y AuGe/Ni/Au, en distintas combinaciones, y luego se midió la curva IV a través del dispositivo. Los contactos de In fueron aplicados con un soldador directamente sobre las muestras, mientras que los de Ni y los de AuGe/-Ni/Au fueron depositados en una evaporadora Leybold Univex 300. Además se estudió el efecto de un recocido de 400° C mediante 2 minutos en los contactos evaporados[24].

Para realizar las mediciones IV se utilizó una base conductora, que conecta con el contacto posterior y que permite sujetar las muestras mediante vacío. El contacto frontal se realiza con un contactor con una punta de tungsteno de ajuste micrométrico (Figura 4.1). Ambos contactos se conectan a un SMU que es controlado por una computadora, que aplica un barrido de tensión mientras mide la corriente que circula a través de la muestra. Las curvas IV obtenidas se encuentran en la Figura 4.2.

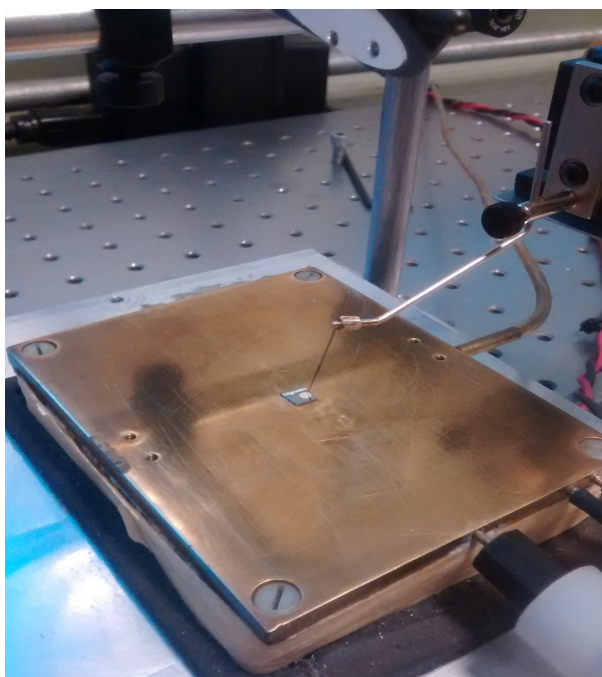


Figura 4.1: Muestra montada sobre la base conductora. El contacto superior es realizado con una punta de tungsteno.

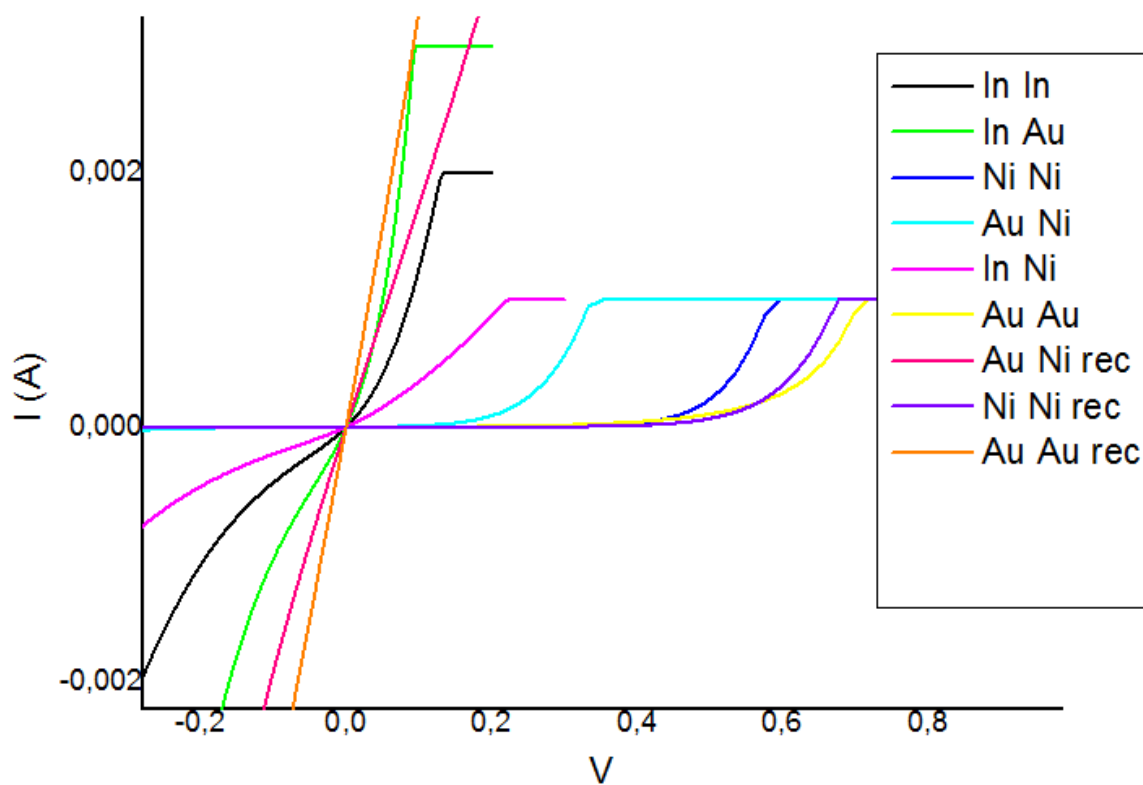


Figura 4.2: Curvas IV obtenidas para distintas combinaciones de contactos. En la leyenda, el primer elemento corresponde al contacto frontal y el segundo al posterior. *Au* es por AuGe/Ni/Au y las indicadas con *rec* fueron sometidas a un recocido.

Como se puede observar en la Figura 4.2, casi todas las combinaciones presentan curvas no

lineales. Las únicas configuraciones que pueden considerarse óhmicas son las de AuGe/Ni/Au-Ni y AuGe/Ni/Au-AuGe/Ni/Au, ambas recocidas. Debido a que Ni-Ni presentó malos resultados aún después del recocido, se optó por AuGe/Ni/Au-AuGe/Ni/Au para los dispositivos finales. Es importante destacar el efecto del recocido, ya que la configuración AuGe/Ni/Au-AuGe/Ni/Au sin este proceso presenta una curva correspondiente a contactos de muy mala calidad.

En cuanto a contactos sobre GaAs tipo p , no se contaba con sustratos de ese tipo para realizar una experiencia equivalente. Se decidió entonces utilizar pequeñas muestras de uno de los crecimientos completos (m21), y realizar múltiples contactos frontales sobre la misma muestra. Este crecimiento es tipo n en la parte inferior, y tipo p en la parte superior, por lo que la curva IV entre dos contactos debería caracterizar la interfaz entre el metal y GaAs tipo p . Se realizaron en muestras separadas contactos por evaporación de Au/Zn/Au y Ti/Pd/Ag[27], y se sometieron al mismo recocido de 400° C durante 2 minutos. Ambos tipos de contactos presentaron resultados satisfactorios de linealidad, pero los de Au/Zn/Au mostraron mala adhesión.

Una vez seleccionados los metales, se realizaron los contactos sobre muestras de los crecimientos mPIN, m21 y m27. Sobre la muestra m21a se realizó un contacto de Au/Zn/Au, mientras que sobre m21b, m27b y mPINb se depositó Ti/Pd/Ag. Se cortaron muestras de ~ 5 mm de lado, sobre las cuales se depositó, en la cara superior (tipo p), un contacto de ~ 2 mm de diámetro de Ti/Pd/Ag, o de Au/Zn/Au. Para esto se cubrió la muestra con una máscara con una abertura circular, y se depositó mediante evaporación el contacto.

El contacto posterior, de AuGe/Ni/Au, fue depositado en toda la cara posterior de la muestra, pero cubriendo los bordes para de esa forma evitar que se generen canales de corriente que generan pérdidas al reducir R_p . Se calculó el área activa de los dispositivos a partir de una fotografía, como el área superior de la muestra sin cubrir por el contacto.

En una celda solar comercial, los contactos frontales tienen forma de grilla, de manera de maximizar la corriente colectada, mientras se mantiene al mínimo el área cubierta. Esto contrasta fuertemente con los contactos frontales realizados en este trabajo, que consisten de un círculo cerca del medio de la muestra, lo que plantea la necesidad a futuro de la optimización de la fabricación.

Un último paso de procesamiento es necesario en el caso de las celdas solares. La Figura 2.15, que contiene las estructuras utilizadas, muestra que las celdas poseen un cap de GaAs, que funciona como soporte del contacto, que es necesario remover una vez realizados los contactos. Para esto, en cada una de las muestras se cubrió el contacto frontal con fotorresina para protegerlo, y se sumergió el dispositivo en una solución ácida durante 5 minutos. La solución utilizada fue $25\text{H}_2\text{O} : 3\text{H}_3\text{PO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2$, que ataca el GaAs pero es selectiva frente al InGaP, garantizando que

sólo se remueve la capa superficial.

Una vez finalizado el procesamiento de las muestras, se procedió a realizar las mediciones de Respuesta Espectral y curvas IV. En ambos casos se midieron las celdas antes y después de quitar el cap, de manera de observar cuál es su efecto en el funcionamiento del dispositivo.

4.2. Curva I-V

La curva IV de un dispositivo brinda información esencial acerca de su funcionamiento. De ella se pueden extraer parámetros importantes como la corriente de cortocircuito y la eficiencia, que permiten una comparación directa entre distintos dispositivos.

Para realizar las mediciones, la muestra se coloca de forma horizontal de manera similar a la utilizada para caracterizar los contactos. La muestra es contactada mediante la base en la parte inferior y con una punta de tungsteno en la parte superior. La fuente de iluminación utilizada es una lámpara de Xenón, que fue seleccionada por tener un espectro similar a AM1.5. Los contactos se conectan a un SMU, controlado por una computadora, que realiza un barrido de tensión mientras mide la corriente que circula por el dispositivo.

Para calibrar la intensidad de la fuente se utilizó una celda de referencia de Si de $6,8 \text{ mm}^2$ de área activa, que posee cables propios para realizar las mediciones. Esta referencia bajo iluminación de 1 sol produce una I_{cc} de 2,3 mA, por lo que se ajustó la iluminación de la lámpara hasta obtener ese valor.

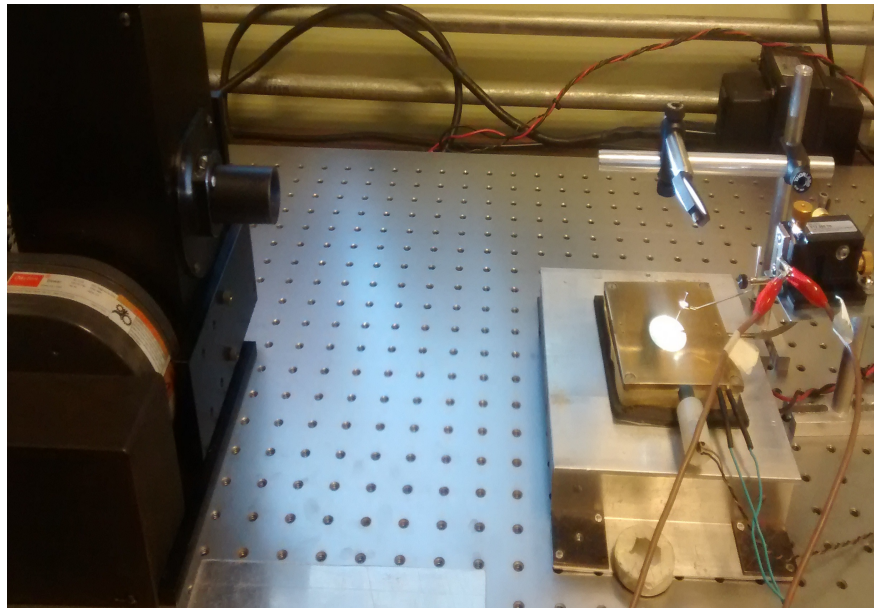


Figura 4.3: Set-up utilizado para medir curvas IV.

Se realizaron mediciones de IV en condiciones de oscuridad e iluminacion de 1 sol para todas las muestras contactadas. En todos los casos, los valores de corriente obtenidos fueron divididos por el área activa del dispositivo para obtener la densidad de corriente. De esta forma se obtienen curvas JV que pueden ser comparadas entre sí. En el caso de las muestras m21b y m27b se realizaron mediciones antes y despues de remover el cap. Para el caso de la muestra m21a, el contacto frontal presentó mala adhesión y se despegó luego de realizar la primera medición iluminada, por lo que no pudo removerse el cap y no se realizaron mediciones adicionales sobre esta muestra.

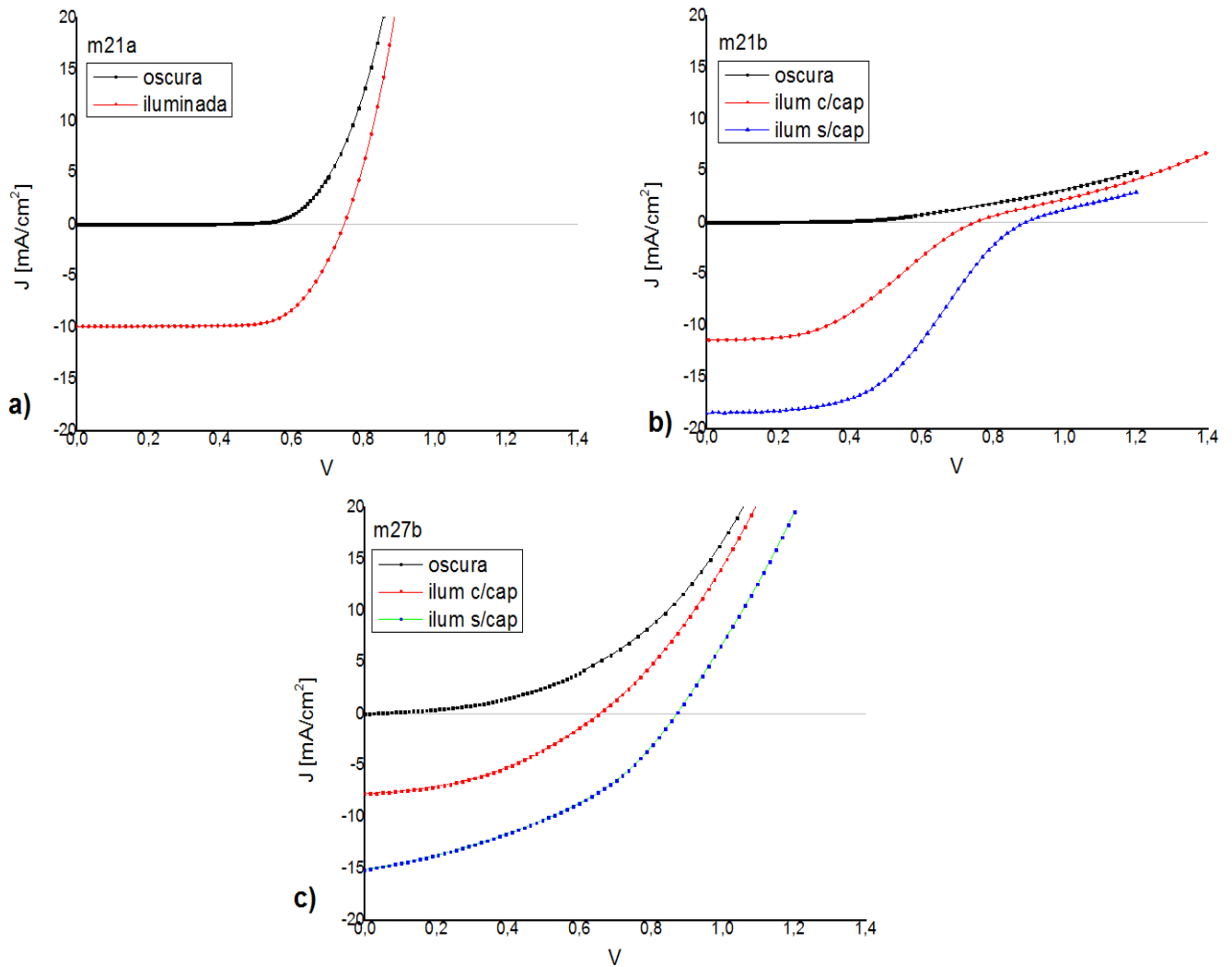


Figura 4.4: Curvas JV obtenidas para las muestras m21a, m21b y m27b.

Muestra	J_{cc} [mA/cm ²]	V_{ca} [mV]	FF	η
mPINb	10,59	826	0,42	3,6 %
m21a c/cap	9,89	746	0,69	5,1 %
m21b c/cap	11,40	750	0,35	4,1 %
m21b s/cap	18,47	891	0,46	7,6 %
m27b c/cap	7,74	655	0,41	2,1 %
m27b s/cap	15,11	871	0,40	5,2 %

Tabla 4.2: Parámetros obtenidos de las curvas JV.

La Figura 4.4 muestra las curvas JV obtenidas para las celdas solares y la Tabla 4.2 contiene los parámetros obtenidos para todos los dispositivos.

La curva JV de una celda solar en condiciones de oscuridad es idealmente una exponencial, según el modelo de la ecuación 2.23, mientras que bajo iluminación la curva se desplaza hacia abajo en J_{op} sin modificar su forma. Las muestras m21a y m27b presentan estas propiedades, pero no así la m21b. En la Figura 4.4b se ve que en primer lugar, la curva en oscuridad es más plana que en las otras muestras. Además, las curvas bajo iluminación presentan una forma de S , con un cambio de concavidad alrededor de 0,7 V, y a tensiones mayores todas las curvas alcanzan valores similares de J .

En las muestras m21b y m27b se observa un efecto importante al remover el cap. En el caso de la muestra m21b, la curva correspondiente a la medición sin cap presenta una J_{cc} 62 % mayor a la que tiene cap, mientras que en la m27b el aumento es del 95 %. Este efecto se observa también en la eficiencia, donde va de 4,1 % a 7,6 % en el caso de m21b y de 2,1 % a 5,2 % para la muestra m27b. Ambas celdas solares presentan una mayor J_{cc} y eficiencia que el diodo p-i-n, pero sólo luego de removerse el cap.

Comparando las muestras m21a, m21b y m27b, se ve que ésta última presenta curvas mucho menos cuadradas que se refleja en el bajo valor del factor de forma, FF . La diferencia observada en m27b puede deberse a una menor resistencia parásita en paralelo (como se muestra en la Figura 2.13). Se observa entonces que a mayores R_p , la respuesta a $V = 0$ es plana (m21a) dando mayor FF , mientras que la respuesta es más curva para menores R_p dando menor FF (m27b). La curva de m21b tiene mejor forma entre 0 V y 0,7 V, pero presenta un comportamiento anómalo a mayores voltajes. Entre las muestras m21b sin cap y m27b sin cap, la primera presenta mayor J_{cc} , V_{ca} , FF y eficiencia. Esto va en contra de lo esperado, ya que la muestra m27 corresponde al crecimiento

de mejor calidad cristalina. Suponemos que para estas muestras el funcionamiento de las celdas se ve limitado por factores del procesamiento, como resistencias parásitas, y la calidad del crecimiento no juega un papel determinante.

A continuación, se estudió la causa de la forma S anómala en la curva JV de la muestra m21b. En primer lugar, se observa que la muestra m21a no presenta estos problemas, reforzando la hipótesis de que el efecto no es causado por el crecimiento, sino por el procesamiento posterior, es decir, probablemente se deba a los contactos. Además, se encontró que una curva JV con forma de S es observada en arreglos de celdas en serie cuando una de ellas no genera corriente[28], lo que sugiere que este fenómeno puede ser explicado por la presencia de diodos en serie. Se formó entonces la hipótesis de que el efecto observado es causado por un contacto rectificante, y se simuló un circuito equivalente para testearla.

La Figura 4.5 muestra un diagrama del circuito utilizado en la simulación. Está formado por una representación de una celda convencional, compuesta por el diodo D1, la fuente de corriente continua I_{op} y las resistencias parásitas R_s y R_p , con el agregado de un contacto rectificante en serie, formado por un diodo Schottky D2 y una resistencia R2 en paralelo. El diodo D2 representa la barrera formada en la juntura metal-semiconductor, mientras que la resistencia R2 representa pérdidas a través de dicha barrera. La fuente V_b aplica una tensión constante entre los terminales de la celda y se mide la corriente I_m que circula.

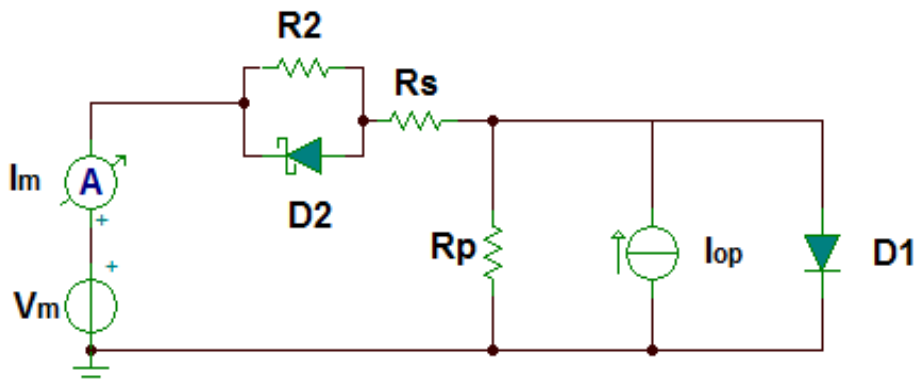


Figura 4.5: Circuito utilizado para simular la muestra m21b.

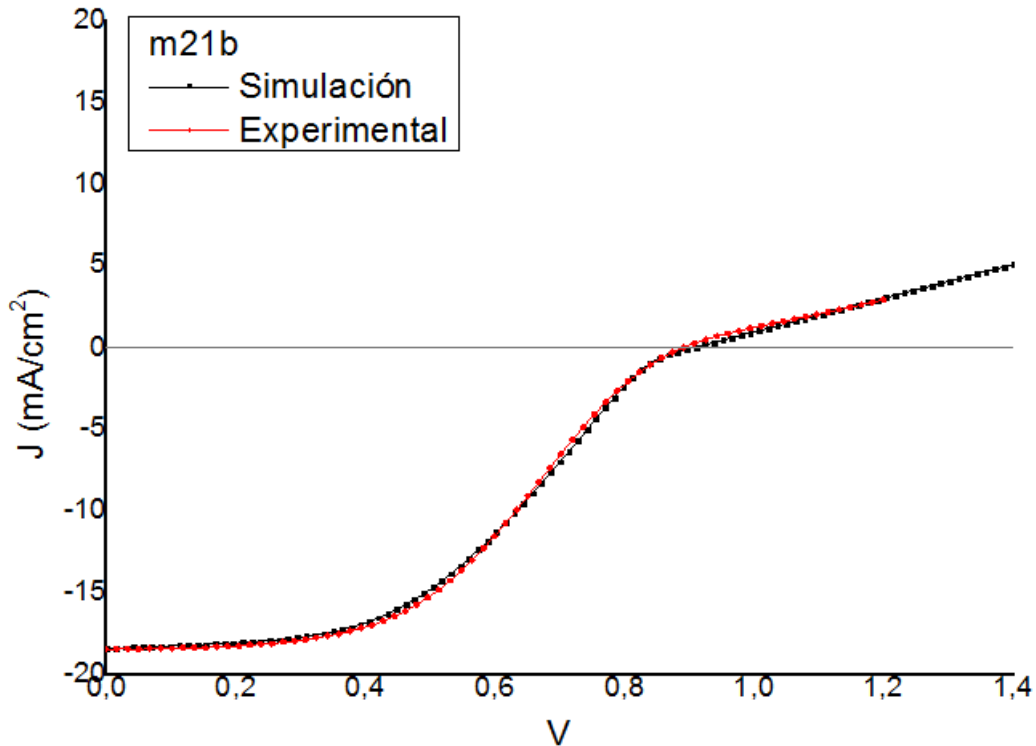


Figura 4.6: Curva JV medida para la muestra m21b sin cap junto con la obtenida del circuito simulado.

Se variaron los parámetros de los elementos del circuito de manera de ajustar satisfactoriamente la curva experimental de la muestra m21b sin cap, como puede verse en la Figura 4.6. La forma de la curva JV puede explicarse entonces en función del comportamiento del circuito. Cuando la tensión aplicada es menor a la caída de voltaje sobre el diodo D2, el diodo D1 queda polarizado en directa, y permite la circulación normal de corriente. Por otro lado, al aumentar la tensión aplicada hasta superar la caída sobre el diodo D2, el diodo D1 queda polarizado en inversa y no permite la circulación de corriente. El aumento lento de corriente a tensiones mayores se debe a pérdidas a través de la resistencia R2.

4.3. Respuesta Espectral

Mediante la técnica de Respuesta Espectral se espera obtener información acerca de cómo responden los distintos dispositivos a las diferentes longitudes de onda de la luz incidente.

La configuración del experimento es similar a la utilizada en la medición de la curva IV, con el agregado de un monocromador para seleccionar la longitud de onda incidente. La muestra se coloca de forma horizontal sobre la base conductora y es contactada mediante la base en la parte inferior

y con una punta de tungsteno en el contacto frontal. La Figura 4.7 muestra el armado completo. La luz proveniente de la lámpara de Xenón atraviesa un chopper e ingresa a un monocromador de 0.5 m que selecciona la longitud de onda. A la salida un espejo de banda ancha dirige la luz hacia la superficie de la muestra. Un lock-in, cuya referencia está dada por el chopper, mide la corriente de salida de la muestra. El monocromador y el lock-in están conectados a una computadora donde un programa permite realizar mediciones de corriente en función de la longitud de onda.

Debido a que se desconoce la forma exacta del espectro con que se ilumina, el experimento requiere medir también sobre una referencia calibrada en EQE. Se utilizó para esto el mismo sensor de Si de 6.8 mm^2 de área activa que fue utilizado para medir curvas IV. Se realizaron barridos de 400 nm a 900 nm de longitud de onda con un paso de 2 nm o 5 nm y se utilizó la ecuación 2.33 para obtener la EQE de las muestras. Las muestras estudiadas fueron aquellas con el contacto superior de Ti/Pd/Ag: m21b, m27b y mPINb.

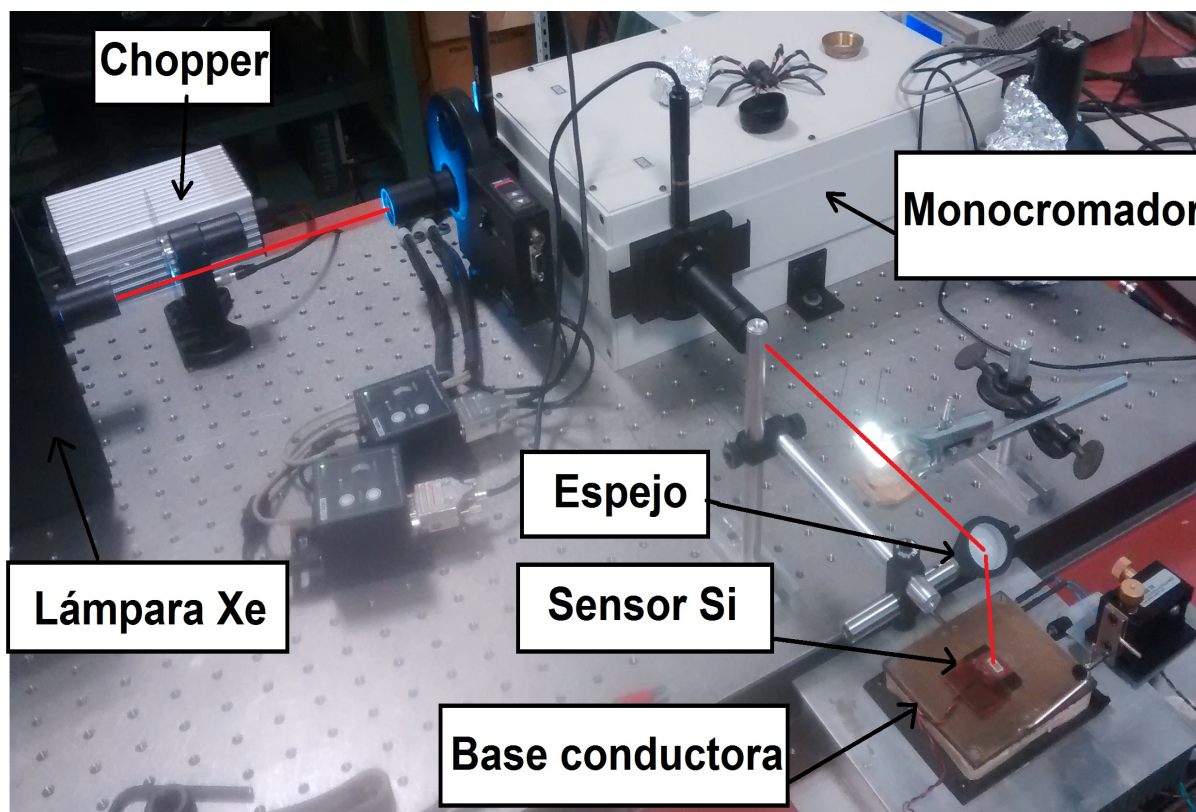


Figura 4.7: Set-up del experimento de respuesta espectral. La línea roja señala el camino de la luz.

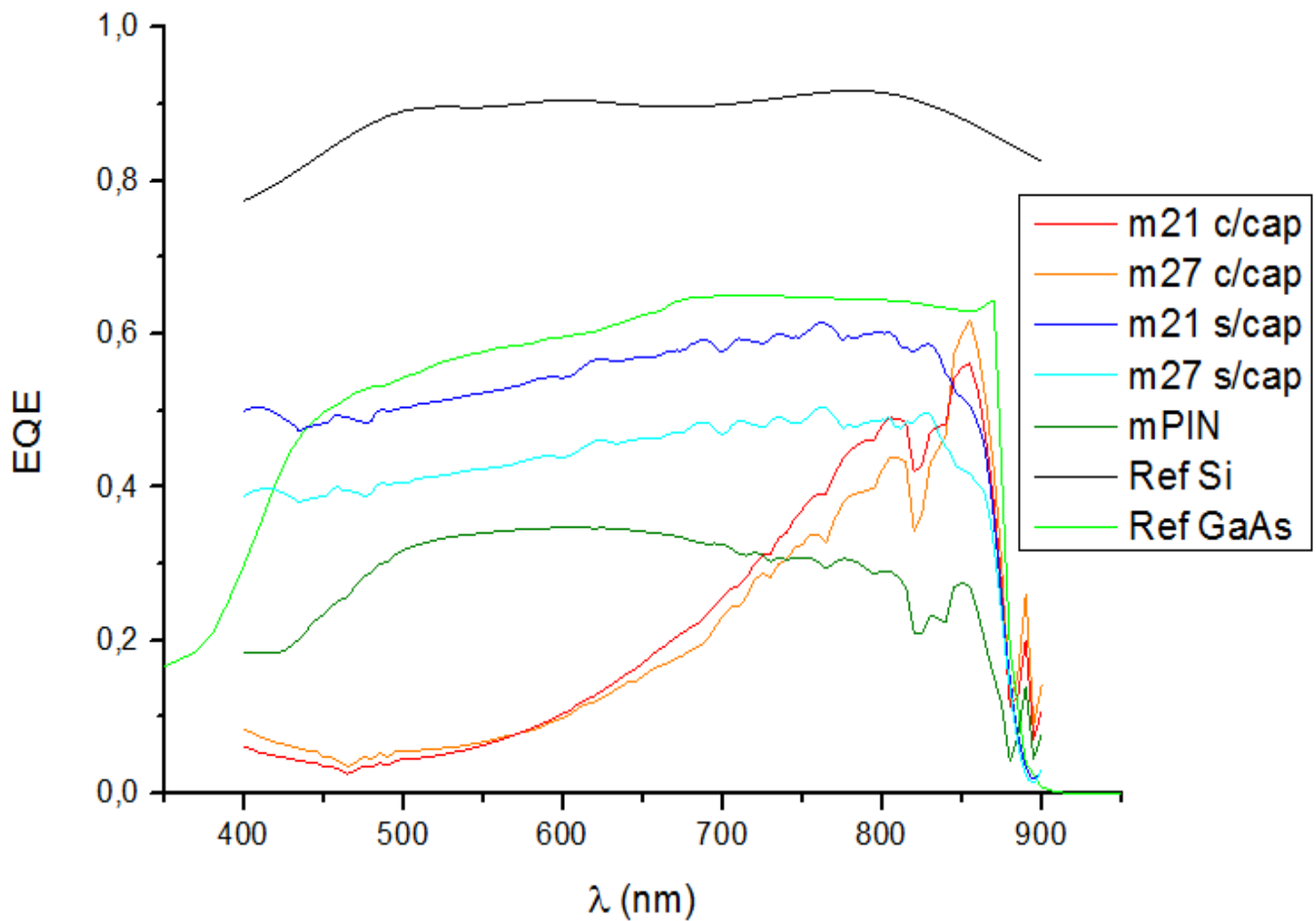


Figura 4.8: Eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos estudiados.

La Figura 4.8 muestra las curvas de EQE obtenidas para las muestras estudiadas, junto con la referencia de Si y una celda de GaAs medida con anterioridad en el Departamento a modo de comparación. Todas las muestras, al igual que la referencia de GaAs, presentan una fuerte caída en la respuesta justo antes de 900 nm, debido a que el bandgap del GaAs se encuentra en 870 nm. Por otro lado, las muestras sin cap y mPIN presentan un mínimo entre 800 y 850 nm que no es esperable y suponemos se debe a la lámpara de Xe. El espectro de la lámpara posee picos muy intensos y angostos en esa región, y estas señales fueron tomadas con menor resolución (5 nm de paso), por lo que una pequeña variación en la intensidad o posición de estos picos puede llevar a una diferencia significativa al aplicar la ecuación 2.33. Del mismo modo consideramos espurios los picos de $\sim 0,2$ cerca de 890 nm, que sólo se presentan en estas tres muestras.

Es notable el efecto del cap en la eficiencia cuántica. Las muestras con cap pierden casi toda la respuesta en el visible, funcionando únicamente cerca del bandgap. Incluso el diodo mPIN tiene una respuesta que funcionalmente se parece más a la referencia de GaAs que las celdas sin cap. El efecto del cap puede explicarse observando el esquema del crecimiento, 2.15a. Allí se observa que el

cap es una capa de GaAs tipo p de 500 nm, es decir del mismo espesor que el emisor. Esto significa que en principio absorberá la misma luz que en otro caso hubiera sido absorbida por el emisor, pero como el cap no forma parte de una juntura p-n que separe los portadores, éstos se recombinan sin contribuir a la corriente generada. Debido a que el coeficiente de absorción del GaAs disminuye con el aumento de la longitud de onda, el efecto es más importante a longitudes cortas, es decir, los fotones de menor energía serán absorbidos en la base y no en el emisor. Es así que se explica el efecto significativo que la presencia del cap tiene sobre la EQE.

Las celdas solares sin el cap muestran un comportamiento similar a la celda de referencia de GaAs, con una región lentamente creciente ente 400 y 700 nm y una fuerte caída antes de 900 nm. Las principales diferencias se encuentran cerca del bandgap, donde la referencia tiene una caída mucho mas abrupta, y alrededor de 400 nm donde las m21 y m27 no muestran la caída esperada. Se observa también que la EQE de la muestra m21 es considerablemente mejor que la de m27, con una diferencia del 20 % casi constante a través de todo el espectro estudiado. Esto se condice con lo observado en IV, donde la muestra m21b presenta mejor J_{cc} que la m27b.

La muestra mPIN presenta una EQE significativamente peor que las celdas completas (sin cap). Una diferencia importante entre los el diodo p-i-n y las celdas solares está en que estas últimas poseen capas pasivadoras en forma de la ventana de InGaP en la cara superior del emisor, y la capa BSF en la cara inferior de la base. Las superficies del semiconductor actúan como centros de recombinación debido a los enlaces sueltos de la red de GaAs que se termina abruptamente. La capa BSF es una capa de GaAs más dopada que la base que genera un campo eléctrico en la interfaz, de la misma forma que una juntura p-n. Este campo eléctrico evita que los portadores minoritarios alcancen los centros de recombinación de la superficie. La ventana de InGaP funciona de forma similar, pero se utiliza un material de bandgap mayor ya que de otro modo absorbería la luz que debe llegar al resto del dispositivo.

Todos los dispositivos de GaAs presentan una EQE máxima menor al 60 %, mientras que la referencia de Si alcanza el 90 %. Esto se debe principalmente a que las muestras no cuentan con una capa antirreflectante, por lo que hay que tener en cuenta la reflectividad del GaAs, que es del 30-35 % en este rango de longitudes de onda, lo que constituye la mayoría de las pérdidas.

Una vez obtenida la respuesta espectral de un dispositivo, puede utilizarse el espectro solar AM1.5g para obtener la corriente de cortocircuito esperable bajo iluminación de 1 sol, mediante la ecuación 2.30. Haciendo esto sobre las muestras estudiadas se obtiene $J_{cc} = 19,9 \text{ mA/cm}^2$ para la muestra m21b sin cap y $J_{cc} = 16,2 \text{ mA/cm}^2$ para la muestra m27b sin cap, que al compararlos con los valores obtenidos de las curvas JV significan errores del 8 % y 7 % respectivamente.

Capítulo 5

Conclusiones

Este trabajo tuvo como objetivo el desarrollo e implementación de las técnicas necesarias para caracterizar semiconductores III-V, compuestos en los que se basan las celdas solares para aplicaciones espaciales. Para ello se estudiaron mediante diversas técnicas crecimientos epitaxiales de semiconductores crecidos por MOCVD. Las muestras utilizadas fueron de dos tipos: por un lado crecimientos multicapas que corresponden a dispositivos completos (celdas solares y diodo p-i-n), y por otro crecimientos de una sola capa sobre sustratos de GaAs.

La primer parte del trabajo se centró en los crecimientos de una sola capa, que proveen información importante sobre los parámetros de los compuestos utilizados.

La técnica de Rayos X se utilizó con el fin de obtener la estequiometría de compuestos ternarios, en particular de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$. Mediante reflectometría, el ángulo crítico obtenido es consistente con valores de $x = 0,4 - 0,6$. Esta baja precisión es debido a que la densidad, y en consecuencia el ángulo crítico, de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ varía muy poco en ese rango de valores de estequiometría. Como una segunda forma de determinar la composición mediante rayos X, se realizó una medición de difracción a ángulos mayores que permite obtener *mismatch* entre los parámetros de red de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ y el sustrato de GaAs. Esta técnica es la más apropiada para obtener la composición de estos compuestos, pero requiere de un equipo de alta resolución. Efectivamente, en el espectro obtenido no se resuelve el pico correspondiente al sustrato.

Con el fin de determinar la densidad y la movilidad de portadores en los crecimientos, se implementó la técnica de medición de efecto Hall. Ésta consistió en un setup con portamuestras que contiene cuatro cables con los cuales contactar la muestra, y un soporte que permite someter la muestra a un campo magnético de 415 ± 5 mT provisto por dos imanes de neodimio. Un programa desarrollado en LabVIEW controla todo el proceso de medición. Se midieron muestras de GaAs e In-

GaP obteniendo resultados satisfactorios, y se corroboraron los resultados con mediciones realizadas en Berlín, siendo compatibles en el orden de magnitud del nivel de dopaje.

Mediante la técnica de espectroscopía Raman se observó el espectro de fonones de los crecimientos. En compuestos ternarios esta técnica permite obtener la estequiometría, por lo que se aplicó a la muestra de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ obteniéndose un valor de $x = 0,53$. Además, del espectro se puede extraer el estado de ordenamiento de la estructura cristalina a partir del parámetro S . En la muestra se obtuvo $S = 0,42$, lo cual correspondiente a un estado parcialmente ordenado. En InGaP, la técnica de fotoluminiscencia (PL) también aporta información sobre la estequiometría y el ordenamiento, ya que ambas propiedades afectan el bandgap del material. La muestra estudiada presenta un bandgap de 1,91 eV, lo que es consistente con $x = 0,5$, pero no muestra la reducción del bandgap asociada al estado parcialmente ordenado, sino que es más compatible con un estado completamente desordenado. El efecto sobre el bandgap es en principio un mejor indicador del ordenamiento que el parámetro S , ya que este último se ve afectado por otros factores que pueden modificar el ancho de los picos de Raman. Esto nos lleva a concluir que la muestra m20 se halla en un estado mayormente desordenado.

En cuanto a las muestras de GaAs tipo n , la espectroscopía Raman se aplicó satisfactoriamente para obtener dopaje a partir de la posición de los modos acoplados fonón-plasmón LOPC, obteniéndose $n = 7,15 \pm 0,05 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra m22 y $n = 1,47 \pm 0,05 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para m19. Estos valores se compararon con los obtenidos mediante Hall, siendo compatibles en orden de magnitud con los valores medidos en este trabajo y los obtenidos con anterioridad en Berlín.

En el caso de GaAs tipo p , el método Raman no permite obtener el dopaje de los crecimientos. Entre las dos muestras estudiadas se observa una diferencia en la relación de intensidades de los picos TO y LO, que puede ser causada por la diferencia en calidad cristalina entre las muestras.

En la segunda parte del trabajo se estudiaron los dispositivos completos. En primer lugar se analizaron distintos tipos de contactos sobre GaAs tipo p y n . Para ello se depositaron distintos contactos metálicos y se estudió su carácter óhmico mediante una curva IV. Para GaAs tipo n se obtuvo un contacto óhmico sólo para la combinación AuGe/Ni/Au, mientras que para tipo p se lo obtuvo para Au/Zn/Au y Ti/Pd/Ag.

Una vez seleccionados los tipos de contactos se los fabricaron sobre los crecimientos correspondientes a celdas solares y al diodo p-i-n. Además, a las celdas solares se les quitó el cap superior de GaAs utilizando un ácido selectivo al InGaP, y se realizaron mediciones de curvas IV y Respuesta Espectral sobre todos los dispositivos.

De estas mediciones se observa que el cap reduce fuertemente la J_c de las celdas, provocado

por una fuerte caída en la respuesta a longitudes de onda cortas. Considerando las celdas sin cap, éstas muestran mejor desempeño en general comparadas con el diodo p-i-n, sobre todo debido a las capas pasivadoras que poseen las celdas.

Comparando las celdas entre sí, la muestra m21 presenta mejores parámetros en general, lo que es llamativo al ser ésta la de peor calidad cristalina. Suponemos que nuestro procesamiento de las muestras es una causa de pérdidas de eficiencia más importante que la diferencia de cristalinidad. Como ejemplo de pérdida de eficiencia, la muestra m21b presenta una curva JV anómala que fue atribuida a un contacto rectificante y luego corroborado mediante la simulación de un circuito equivalente.

A lo largo de este trabajo se logró determinar las propiedades de los compuestos de crecimientos de semiconductores III-V y se incursionó en la fabricación de celdas solares y su caracterización. Se obtuvieron resultados satisfactorios y se puede concluir que se disponen de las técnicas necesarias para caracterizar en forma global los materiales y los dispositivos de interés.

Bibliografía

- [1] IEA, *Key World Energy Statistics* (2014)
- [2] Fonash, S., *Solar cell device physics*, Academic Press (2010)
- [3] Green, M. A. et al, Solar cell efficiency tables (version 49). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 25: 3–13
- [4] REN21, Renewables global status report (<http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>) (2016)
- [5] Woodall Research Group at UC Davis, <http://woodall.ece.ucdavis.edu/resources/>
- [6] Luque, A. y Hegedus, S., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley and Sons (2003)
- [7] Sze, S.M., *Physics of semiconductor devices*, John Wiley and Sons (1981)
- [8] Streetman, B. y Banerjee, S., *Solid State Electronic Devices*, 6th edition, Prentice-Hall (2009)
- [9] Bett, A. W. , et al., *Appl. Phys. A* 69, 119–129 (1999)
- [10] Razeghi, M., *The MOCVD challenge : a survey of GaInAsP-InP and GaInAsP-GaAs for photonic and electronic device applications*, CRC Press (2011)
- [11] Gonzalez, L., *Appl. Phys. Lett.* 72, 2595 (1998)
- [12] Perkowitz, S., *Optical Characterization of Semiconductors. Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press (1993)
- [13] Ernst, S. et al., *Phys. Rev. B* 53, No. 3 (1996)
- [14] G. Abstreiter, M. Cardona, and A. Pinchuk, *Light Scattering in Solids, IV*, Springer, (1982)

- [15] Delgado-Macuil, R., *Cryst. Growth Des.* 8 (2), 704–706 (2008)
- [16] M. Yasaka, *The Rigaku Journal*, 26, No. 2, (2010)
- [17] NIST, *Hall Effect Measurements*
- [18] Green, M. A., *Solar Cells Operating Principles, Technology and System Applications*, Prentice-Hall (1981)
- [19] Moon, S. et al., *Scientific Reports* 6, 30107 (2016)
- [20] *Center for X-Ray Optics*, http://henke.lbl.gov/optical_constants/
- [21] Software Reflectivity Tool Parrat 32, HMI, Berlin (1999)
- [22] DeSheng, J., *J. Appl. Phys.* 53, 999 (1982).
- [23] Attolini, G., *Raman and Photoluminescence Mapping of Lattice Matched InGaP/GaAs Heterostructures*, Materials Research Society (2002)
- [24] Cotal, H. et al., *Energy Environ. Sci.* 2, 174-192 (2009)
- [25] Barnard, W. O. et al., *Journal of Electronic Materials*, Vol. 25, No. 11 (1996)
- [26] Cotal, H., et al., *Energy Environ. Sci.*, 2, 174-192 (2009)
- [27] Baca, A.G., et al., *Thin Solid Films* 308–309 (1997)
- [28] S. Dongaonkar, C. Deline, M. A. Alam, *IEEE J. Photovoltaics*, Vol. 3, No. 4, 1367-1375 (2013)