



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS III-NITRUROS PARA SU
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES

Tesis que presenta el

Ing. Victor Manuel González Villagrana

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Ingeniería Eléctrica

Directores de tesis: Dr. José Saúl Arias Cerón y Dr. Victor Manuel Sánchez Reséndiz

RESUMEN

El grupo de semiconductores III-nitruros tales como AlN (6.2 eV), GaN (3.4 eV) y InN (0.7 eV) han demostrado ser potenciales candidatos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos como resultado de su ancho de banda gradual. Recientemente, GaN ha tomado un rol importante en la construcción de diodos emisores de luz (LEDs) y diodos láser, los cuales debido a su efectividad y alta eficiencia de luminiscencia, han llegado a remplazar a aquellos basados en GaP, SiC, etc. El ancho de banda del GaN puede ser adaptado mediante su dopaje con In para obtener las características necesarias para la fabricación de diodos emisores de luz con emisión desde el azul hasta el verde. Además, dado que las dificultades tecnológicas que habían frenado el desarrollo de estos materiales semiconductores han sido superadas (dopaje tipo p, formación de contactos óhmicos, heteroepitaxia por MOCVD), el desarrollo de celdas solares a base de estos materiales ha empezado a ser posible. Desde un punto de vista fotovoltaico, debido a que estos materiales tienen un ancho de banda que se extiende desde 0.7 eV para InN hasta 6.2 eV para AlN, estos materiales son considerados como candidatos potenciales para la fabricación de celdas solares tandem con una alta eficiencia de conversión [1, 2].

Haciendo uso de la técnica de depósito químico en fase vapor con compuestos metalorgánicos se realizó el crecimiento de películas GaN, GaN:Si, GaN:Mg y InGaN sobre substratos de zafiro (plano c) para su posible aplicación en celdas solares. Las películas obtenidas se caracterizaron por medio de la técnica de rayos-X donde se comprobó la fase hexagonal y el crecimiento en la dirección (0001). Mediante el uso de espectroscopia Raman se logró confirmar la fase hexagonal a través de los modos de vibración presentes en el espectro así como el esfuerzo presente en las películas. Con pruebas de absorbancia fue posible conocer el ancho de banda óptico del material, mismo que también fue obtenido a partir de mediciones de fotoluminiscencia, donde esta última técnica permite también conocer el efecto de las impurezas presentes en el material. Finalmente, la técnica de elipsometría permitió conocer el espesor e índice de refracción de las películas.

ABSTRACT

III-nitride semiconductors such as AlN (6.2 eV), GaN (3.4 eV), and InN (0.7 eV) are proved to be potential candidates for optoelectronic device applications owing to wide band gaps. Recently, GaN has played a significant role in the construction of light emitting diodes (LEDs) and laser diodes, which due to their effectivity and higher luminescence efficiencies, have replaced those based in the technology of GaP, SiC, etc. The band gap of GaN can be tailored by In doping to obtain a required characteristics to fabricate various types of light emitting diodes from blue to green light emission. Furthermore, since the main technological difficulties facing this branch of semiconductor materials have been overcome (p type doping, ohmic contact formation and MOCVD hetero-epitaxy of III-nitrides), the development of solar cells based on these materials is becoming possible. From a photovoltaic point of view, since these materials have bandgaps ranging from 0.7 for InN up to 6.2 eV for AlN, these materials are potential candidates for manufacturing tandem solar cells with high conversion efficiency[1, 2].

Using the technique of chemical vapor deposition with metalorganic compounds, growth of GaN, GaN:Si, GaN:Mg and InGaN films on sapphire substrates (plane c) was performed for their possible application in solar cells. The films obtained were characterized by X-ray technique where hexagonal phase of GaN and the growth in the direction (0001) was found. Raman spectroscopy was able to confirm the hexagonal phase through the vibration modes present in the spectrum and the stress present in the films. With absorbance was possible to know the optical bandwidth of the material, it also was obtained from photoluminescence measurements, where this technique latter allows also know, besides the bandwidth, the effect of the impurities present in the material . Finally, the technique of ellipsometry allowed to know the thickness and refractive index of the films.



A mi mamá, por todo su apoyo incondicional durante esta aventura fuera de casa.

A Isela, por siempre creer en mi, por impulsarme a ser mejor, por apoyarme en todo momento.

A mi primita y ahijada Gema, quien me enseñó que nunca hay que dejar de luchar.



Agradecimientos

Mi infinito agradecimiento a mis asesores el Dr. Víctor Sánchez Reséndiz y el Dr. José Saúl Arias Cerón por haberme guiado y apoyado en el desarrollo del presente trabajo. Agradezco también la valiosa colaboración de mis asesores el Dr. Arturo Escobosa y el Dr. Yasuhiro Matsumoto por sus consejos durante la edición de mi trabajo de tesis.

Agradezco también a mis compañeros de maestría Armando, Daniel, Rodrigo y Mario, quienes han sido parte de esta aventura e influyeron indirectamente a la realización de este trabajo.

Me gustaría agradecer a Daniel Ramírez González por su valiosa aportación dentro del Laboratorio de MOCVD y que ha sido parte importante de mi trabajo. Además quisiera agradecer a el M. en C. Adolfo Tavira por su apoyo con las mediciones de rayos-X y fotoluminiscencia, a el M. en C. Miguel Galván Arellano por su ayuda en las mediciones de Efecto Hall, Espectroscopia Raman y Transmitancia y al personal administrativo de la sección por todo el apoyo brindado durante mi estancia. Agradezco también a LANE por su ayuda en la obtención de imágenes TEM.

Y, finalmente pero no menos importante, agradezco el apoyo brindado por CONACYT que me permitió realizar con éxito mis estudios de maestría.

Contenido General

	Pag.
Resumen	i
Abstract	ii
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	xi
1 Introducción	1
1.1 Celda Solar	6
1.1.1 Generaciones de Celdas Solares	9
1.1.2 Parámetros de una celda solar.....	11
1.1.3 Estado del arte.....	14
1.2 Objetivos Generales de la Tesis.....	16
2 Fundamentos Teóricos	17
2.1 Nitruro de galio.....	17
2.1.1 Propiedades químicas del GaN.....	18
2.1.2 Propiedades estructurales del GaN	19
2.1.3 Propiedades eléctricas del GaN	21
2.1.4 Propiedades ópticas del GaN	23
2.1.5 Propiedades de GaN dopado.....	24
2.1.6 Recopilación de parámetros.....	25
2.1.7 Propiedades ópticas del InGaN.....	27
2.1.8 Propiedades estructurales de InGaN.....	28
2.1.9 Propiedades eléctricas de InGaN	30
2.2 Crecimiento epitaxial de III-Nitruros	31

	Pag.
2.2.1	Fundamentos para el crecimiento de películas epitaxiales. 31
2.2.2	Epitaxia en fase vapor de hidruros (HVPE)..... 35
2.2.3	Epitaxia por haz molecular (MBE)..... 36
2.2.4	Depósito químico en fase vapor con compuestos metalorgánicos (MOCVD)..... 38
3	Crecimiento de películas de GaN, GaN:Si, GaN:Mg y InGaN 40
3.1	Sistema MOCVD..... 40
3.2	Procedimiento experimental 45
3.2.1	Limpieza del sustrato 46
3.2.2	Crecimiento epitaxial de GaN..... 47
3.2.3	Crecimiento de la capas de GaN dopadas con silicio (GaN:Si) y magnesio (GaN:Mg)..... 50
3.2.4	Crecimiento de la capa InGaN..... 51
4	Caracterización de las películas GaN, GaN:Si, GaN:Mg y In_xGa_{1-x}N 53
4.1	Técnicas de Caracterización 53
4.1.1	Difracción de Rayos-X 54
4.1.2	Fotoluminiscencia..... 55
4.1.3	Elipsometría..... 56
4.1.4	Espectroscopía Raman..... 57
4.1.5	Absorción Óptica 58
4.1.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... 59
4.2	Análisis de resultados 60
4.3	Discusión de resultados 78
4.4	Conclusiones 82
Apéndice	Obtención de la concentración de indio a partir de XDR..... 85
Apéndice	Energía Solar Fotovoltaica..... 88
Referencias 93

Lista de figuras

Figura	Pag.
1.1 Fenómenos básicos presentes dentro de una celda solar de homounión en polarización directa[10].	7
1.2 Comparación entre los espectros solares AM0 y AM2 (donde AM0 corresponde al espectro antes de verse alterado por la atmosfera y AM2 corresponde al espectro después de la absorción) [10].	8
1.3 Eficiencia vs Costo para cada una de las 3 generaciones de celdas solares[11].	9
1.4 Circuito equivalente correspondiente al modelo del doble diodo.	11
1.5 Curva I-V característica de una celda solar	12
1.6 (a)Estructura de la celda solar InGaN/GaN; (b)diseño de contactos[16].	15
2.1 Estructura cristalina hexagonal (Fase α). Los círculos oscuros hacen referencia a átomos de N, mientras que los claros representan a los átomos de Ga.	20
2.2 Estructura cristalina cubica (fase β). Los círculos oscuros hacen referencia a átomos de N, mientras que los claros representan a los átomos de Ga.	20
2.3 Movilidad electrónica vs Temperatura en una muestra de GaN involuntariamente impurificado a temperatura ambiente. La concentración de electrones es de $n=2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (U43A1) y $n=4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (U51A1)[47].	22
2.4 Espectro de absorción del GaN a temperatura ambiente[27].	23
2.5 Espectro de fotoluminiscencia para muestras de InGaN crecidas a diferentes temperaturas[59].	28

Figura	Pag.
2.6 Patrón de difracción de películas de InGaN crecidas a diferentes temperaturas[59].	30
2.7 Representación esquemática de los tres modos de nucleación en el crecimiento de películas delgadas[68].	32
2.8 Representación esquemática de estructuras obtenidas apartir del crecimiento ho- moepitaxial y heteroepitaxial[68].	33
2.9 Esquema de los pasos involucrados en el proceso de crecimiento epitaxial que ocurren en la superficie del sustrato[68].	35
2.10 Representación esquemática del crecimiento de GaN utilizando la técnica HVPE.	36
2.11 Esquema general de un sistema MBE.[71].	37
3.1 Representación esquemática del reactor LP-MOCVD.	41
3.2 Cámara de reacción del sistema LP-MOCVD.	43
3.3 Lámparas infrarrojas sobre soporte metálico reflector con sistema de enfriamiento.	44
3.4 Bomba de vacío.	45
3.5 Representación esquemática del proceso de crecimiento de la capa principal de GaN. Todo el proceso se realizó a 100 Torr.	48
3.6 Diagrama esquemático en sección transversal que muestra el proceso de creci- miento de GaN sobre una capa buffer AlN[77].	49
3.7 Representación esquemática del proceso de crecimiento de las capas de GaN:Si y GaN:Mg.	50
4.1 Representación esquemática de la condición de Bragg para la difracción [80].	54
4.2 Esquema básico de un equipo de fotoluminiscencia.	55
4.3 Configuración de un elipsómetro.	57

Figura	Pag.
4.4 Representación esquemática de la emisión de electrones, rayos-X y de fotones por la interacción de un haz incidente de electrones con la muestra[84].	60
4.5 Patrón de difracción de rayos-X de la capa de GaN crecida sobre zafiro (Al_2O_3).	61
4.6 Patrón de difracción de rayos-X de las capas de GaN impurificadas con silicio y crecidas sobre zafiro variando el tiempo de crecimiento: a)30, b)20 y c)10 min. .	62
4.7 Patrón de difracción de rayos-X de las capas de GaN impurificadas con magnesio y crecidas sobre zafiro variando el tiempo de crecimiento: a) 30, b) 20 y c) 10 min.	62
4.8 Patrón de difracción de rayos-X de las películas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidas sobre GaN a una temperatura de 600°C usando H_2 como gas portador	63
4.9 Patrón de difracción de rayos-X de las películas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidas sobre GaN a una temperatura de 600°C usando una mezcla de $\text{H}_2 + \text{N}_2$ como gas portador.	64
4.10 Espectro de fotoluminiscencia obtenido a temperatura ambiente de la capa de GaN crecida a una temperatura de 900°C sobre un sustrato de zafiro.	65
4.11 Espectro de fotoluminiscencia obtenido a baja temperatura (12K) de la capa de GaN crecida a una temperatura de 900°C sobre un sustrato de zafiro.	66
4.12 Espectro de fotoluminiscencia obtenido a temperatura ambiente de la capa GaN dopada con silicio y crecida sobre zafiro variando el tiempo de crecimiento: a)30, b)20 y c)10 min.	67
4.13 Espectro de fotoluminiscencia obtenido a temperatura ambiente de la capa GaN dopada con magnesio y crecida sobre zafiro variando el tiempo de crecimiento: a) 30, b)20 y c)10 min.	68
4.14 Espectro Raman de la película GaN sin impurificar	69
4.15 Espectro Raman de las películas de GaN:Si crecidas sobre un sustrato de zafiro a 900°C manteniendo un flujo constante de $\text{H}_2:\text{SiH}_4$ y variando únicamente el tiempo de depósito: a)30, b)20 y c)10 min.	70

Figura	Pag.
4.16 Espectro Raman de las películas GaN:Mg crecidas sobre un sustrato de zafiro a 900°C manteniendo un flujo constante de Cp ₂ Mg y variando únicamente el tiempo de depósito: a)30, b)20 y c)10 min.....	71
4.17 Absorbancia UV-Vis de la película de GaN crecida sobre un sustrato de zafiro a 900°C.	74
4.18 ($\alpha h\nu$) ² vs Energía ($h\nu$) de la película de GaN crecida sobre un sustrato de zafiro a 900°C.	75
4.19 Imagen SEM de la sección transversal de la muestra 1622.....	76
4.20 Análisis EDS de la muestra 1622.	77
A.1 Espesor crítico (t_c) de In _x Ga _{1-x} N crecido sobre GaN[85].	86
A.1 Participación estimada de energías renovables en la producción mundial de electricidad en 2014.	88
A.2 Nuevas inversiones globales de energías renovables por tecnología en 2014 (Miles de millones de USD).....	89
A.3 Capacidad de generación neta con energía solar fotovoltaica en 2014 (MW).....	90
A.4 Generación bruta con energía solar fotovoltaica en 2014 (GWh/año).	90
A.5 Participación de las energías renovables en la capacidad de generación, Junio 2015.	91
A.6 Capacidad efectiva instalada y generación bruta de centrales solares fotovoltaicas, 2005 - 2014 (MW y GWh/año).	92
A.7 Costo promedio de instalación de proyectos fotovoltaicos (Millones de pesos/MW).	92

Lista de tablas

Tabla	Pag.
2.1 Propiedades de GaN hexagonal[43].....	26
3.1 Condiciones de crecimiento de las películas InGaN.....	52
4.1 Concentraciones de In a partir de la posición del pico de difracción de la capa In _x Ga _{1-x} N.	64
4.2 Frecuencias Raman (cm ⁻¹) para películas GaN.	72
4.3 Frecuencias Raman (cm ⁻¹) de la capas GaN:Si.	72
4.4 Frecuencias Raman (cm ⁻¹) de la capas GaN:Mg.	72
4.5 Espesor e índice de refracción obtenidos para las películas de GaN.	73
4.6 Espesor e índices de refracción obtenidos para las películas de GaN:Si.	73
4.7 Espesor e índices de refracción obtenidos para las películas de GaN:Mg.	74

Capítulo 1

Introducción

Durante los últimos años el interés y la evolución de los semiconductores III-nitruros ha tenido un gran impacto. Además, a mediados de los 90's el desempeño de los dispositivos fabricados con nitruros habían mejorado notablemente. Diodos emisores de luz (LEDs) en las regiones del azul y verde se iniciaban a comercializar. Se logró la demostración de tiempos de vida de más de 6000 hrs en láseres. Los transistores de efecto de campo (FETs) mostraron un excelente desempeño en potencia y temperatura. Es por ello la necesidad de conocer las propiedades que hace a estos materiales tan atractivos para su aplicación en dispositivos semiconductores.

Existen muchas áreas en donde los semiconductores III-V convencionales no pueden ser usados, por ejemplo, la fabricación de diodos emisores de luz de longitud de onda corta para su aplicación en pantallas y/o monitores de alta resolución, impresoras láser, dispositivos de alta densidad de almacenamiento de información y para comunicaciones submarinas. De igual forma en la fabricación de transistores de alta potencia y temperatura de operación, que



son requeridos dentro de la industria automotriz, sistemas avanzados de distribución de potencia, desarrollo de vehículos eléctricos y sistemas aeronáuticos. Materiales como el silicio y semiconductores, que son considerados como III-V convencionales, no son aptos para el diseño y fabricación de dispositivos en la región del azul y ultravioleta del espectro electromagnético debido a que el ancho de banda prohibida de éstos no es lo suficientemente grande. Los dispositivos electrónicos basados en la tecnología del GaAs no pueden ser utilizados a altas temperaturas. Sin embargo, los materiales del grupo III-nitruros son particularmente viables para su aplicación en estas áreas donde se requiere dispositivos dentro de esa región de espectro.

Los materiales III-nitruros cuentan con un gran ancho de banda prohibida y además son semiconductores de banda directa. Los valores de ancho de banda son: 0.7 eV para InN, 3.4 eV para GaN y 6.2 eV para AlN. Como resultado de estos valores y de la fuerza de sus enlaces, los III-nitruros pueden ser usados para la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs) en el ultravioleta, azul y verde, además de transistores de alta potencia y temperatura. Además, el InN y AlN pueden formar aleaciones con el GaN. En éstas aleaciones es posible modular su ancho de banda y por lo tanto las longitudes de onda emitidas. Usando capas de AlGaIn o GaN como barreras o recubrimientos se pueden fabricar pozos cuánticos. Este tipo de heteroestructuras son de gran importancia en la fabricación de superredes para el desarrollo de dispositivos modernos. Por ejemplo, los pozos cuánticos de InGaIn son indispensables para los dispositivos emisores de luz debido a que la incorporación de In en la capa activa de GaN incrementa la eficiencia en la luminiscencia considerablemente.

El crecimiento de III-nitruros tuvo inicio con los múltiples intentos para sintetizar cristales de GaN durante el periodo de 1930-1960, el resultado fueron cristales de baja calidad cristalina. Para la década de 1960 fue reportado el crecimiento epitaxial de GaN mediante la técnica de



HVPE, mientras que el crecimiento de AlN fue logrado por el método de sublimación. Dentro del crecimiento de III-nitruros el principal problema para la obtención de un material de buena calidad es el desajuste de red, así como el desajuste de coeficiente de expansión térmica de estos con el substrato en el que son crecidos. Debido a este desajuste de red la obtención de capas epitaxiales de buena calidad cristalina se pudo lograr hasta finales de la década de 1980.

El interés en el crecimiento de capas epitaxiales de III-nitruros fue retomado por Amano, Hiramatsu, y colaboradores a finales de 1980 y principios de 1990, quienes mostraron que el crecimiento de GaN sobre un substrato de zafiro mediante la técnica de MOCVD era facilitado por el pre-depósito de una delgada capa buffer de AlN a baja temperatura [3]. Durante las últimas décadas, se ha logrado la publicación de un gran número de trabajos en lo que se refiere al crecimiento de III-nitruros y sus aleaciones a través de técnicas como MOCVD o MBE [3, 4, 5]. En la mayoría de los casos han sido zafiro (Al_2O_3) y 6H SiC los substratos más usados para el cumplimiento de dicho propósito.

El zafiro ha sido el substrato mayormente utilizado para el crecimiento de III-nitruros dada la posibilidad de obtenerlo con una buena calidad cristalina a bajo costo, es transparente y estable a altas temperaturas, lo que ha logrado su consolidación tecnológica dentro del crecimiento de este tipo de materiales. Las direcciones cristalográficas del zafiro y GaN (crecido normalmente sobre el plano c [0001] del zafiro) son paralelas, pero, la celda unitaria del GaN esta rotada 30° sobre el eje c con respecto a la celda unitaria del zafiro [6]. El desajuste de red del grupo III-nitruros y 6H SiC es apenas del 4% mientras que el desajuste de red entre GaN y zafiro es $\sim 15\%$ [7].

En el crecimiento mediante la técnica MBE los esfuerzos y el tamaño de grano de las películas crecidas sobre los planos c y a son similares. Sin embargo, en las capas epitaxiales



crecidas sobre el plano a cerca del 1% de la película se encuentra en fase cúbica [8]. Por otra parte, el crecimiento de III-nitruros usando MOCVD ha arrojado diferentes resultados. El crecimiento sobre el plano a de zafiro ha resultado en la obtención de películas de mejor calidad que las crecidas sobre el plano c . La calidad de las películas crecidas sobre el plano r ha resultado pobre. De forma general, la calidad de las películas crecidas sobre cualquier plano (sin hacer uso de una capa buffer) es pobre. La morfología de la superficie también es mala en la que se observa la formación de múltiples montes. La baja o mala calidad cristalina es resultado de un gran desajuste en las constantes de red y en los coeficientes de expansión térmica entre el GaN y zafiro. Mientras que la importancia del depósito de una capa buffer fue primeramente demostrada en el crecimiento por MOCVD, es también importante en el crecimiento por MBE. Las propiedades de las capas epitaxiales de GaN son fuertemente influenciadas por el espesor y temperatura de crecimiento de la capa buffer.

De igual forma, se han realizado estudios del crecimiento de III-nitruros sobre SiC dado que éste otorga grandes ventajas sobre los substratos de zafiros, dentro de éstas la más importante es que su desajuste de red con el GaN es únicamente de 3.5%, mientras que, respecto a AlN es muy pequeño. El SiC posee una buena conductividad eléctrica. Capas buffer de GaN o AlN también son crecidas sobre substratos de SiC antes de lograr el crecimiento final. Los esfuerzos en las películas crecidas sobre SiC es mucho menor que las crecidas sobre zafiro. El alto costo de las obleas de SiC es una de las razones por las cuales se sigue optando por utilizar zafiro como substrato a pesar de sus desventajas [7].

La obtención pues de películas de alta calidad cristalina de III-nitruros es de gran importancia para su aplicación en dispositivos electrónicos, de los cuáles, recientemente han llamado ampliamente la atención las celdas solares. Dentro de esta área, el mejoramiento en la eficiencia de conversión es el trabajo principal de la tecnología fotovoltaica de celdas



solares. Para esto, se han propuesto diversos diseños que buscan incrementar la potencia de conversión de los dispositivos fotovoltaicos. Mediante el uso de dos o más uniones p-n haciendo uso de diversos semiconductores se ha logrado hacer celdas solares denominadas "tandem". El diseño de estas permite una mejor compatibilidad con el espectro solar a diferencia de las celdas de una sola unión p-n, llegando a proveer hasta un 50% en la eficiencia de conversión resultado de una mayor absorción de la energía solar como consecuencia de las multiuniones presentes en la celda.

Con la corrección en el valor de ancho de banda del InN se tiene que el ancho de banda de la aleación $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ puede ser modulada entre 0.7 eV y 3.4 eV, lo cual abarca la mayor parte del espectro solar. Esto abre la posibilidad a la fabricación de celdas multi-unión de alta eficiencia basadas en el compuesto ternario InGaN. A pesar de que muchos de los sistemas basados en la tecnología de InGaN tienen muchos beneficios dentro de aplicaciones optoelectrónicas, tales como un alto coeficiente de absorción, banda directa, alta movilidad de los portadores, alta velocidad de arrastre, alta resistencia a la temperatura y radiación. Los dispositivos fotovoltaicos basados en InGaN actuales presentan una baja eficiencia de conversión, lo cual puede ser atribuido a la baja conductividad de la capa InGaN tipo p y la limitación del espesor crítico de la capa InGaN.

Con motivo de todo lo anterior resulta de gran interés el estudio y caracterización de películas epitaxiales de III-nitruros con la finalidad de dar solución y mejorar el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos.



1.1 Celda Solar

Las celdas solares son dispositivos semiconductores que tienen el propósito de convertir la radiación solar en energía eléctrica (efecto fotoeléctrico).

Los procesos internos del dispositivo que dan como resultado la generación de energía eléctrica, como consecuencia del efecto fotoeléctrico, comienzan con la absorción de la radiación solar incidente, generación y transporte de portadores de carga dentro del material semiconductor, separación de cargas por efecto del campo eléctrico formado en la unión p-n, recolección de dichas cargas en los contactos para generar una corriente eléctrica en el circuito externo y finalmente el almacenamiento de la energía para su uso posterior (figura 1.1).

La luz solar está compuesta por fotones con diferentes cantidades de energía según sea su longitud de onda dentro del espectro solar. Cuando uno de estos fotones incide sobre la superficie de la celda solar se pueden llegar a presentar 3 fenómenos, reflexión, absorción o transmisión del fotón. Para lograr un funcionamiento óptimo de la celda solar el fenómeno debe ser puramente de absorción, dado que los otros dos fenómenos resultan en pérdidas, afectando directamente parámetros como la eficiencia de conversión. Lograr una buena absorción de radiación solar dependerá en gran medida del ancho de banda del material semiconductor, éste valor será la energía a partir de la cual se podrán realizar los procesos internos, es decir, los fotones de igual energía que la del ancho de banda del material darán como resultado la generación de energía eléctrica.

Siendo el sol la principal fuente de energía para el planeta es de esperar que el desarrollo de la vida al igual que muchos de los procesos naturales dependan en gran medida de este suministro de energía. A pesar de que en el universo existen muchas fuentes de energía

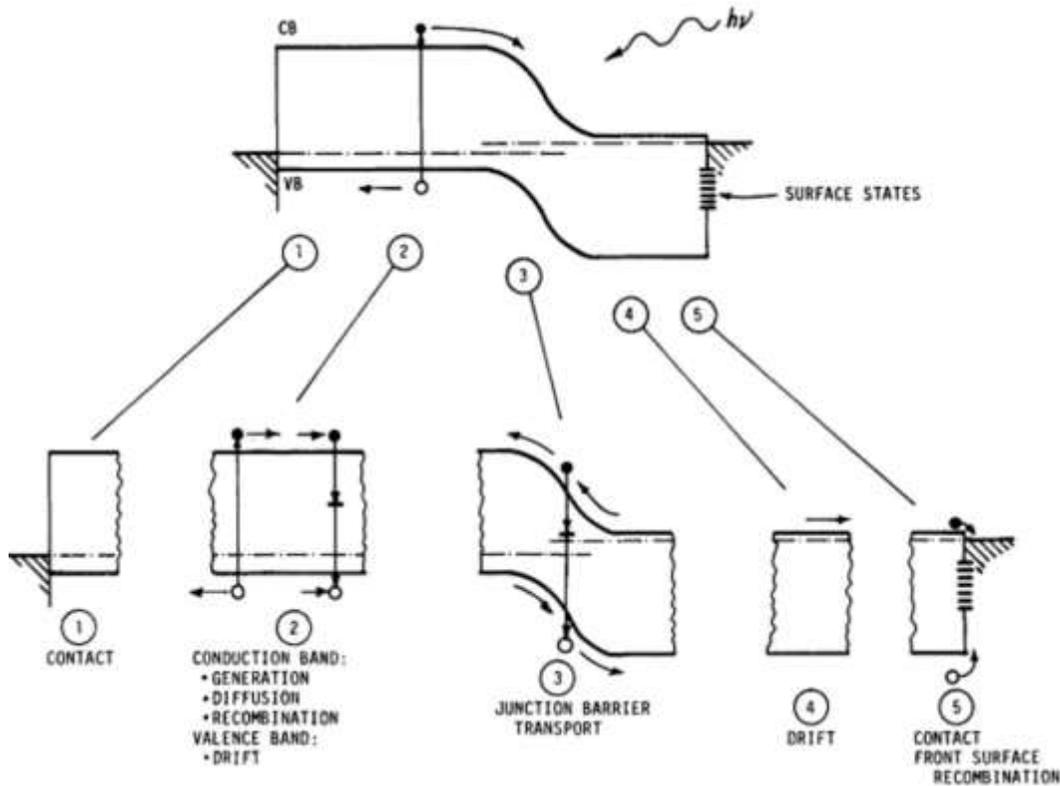


Figura 1.1 Fenómenos básicos presentes dentro de una celda solar de homounión en polarización directa[10].

parecidas a la que existe en nuestro sistema solar, la energía emitida por la mayoría de ellas es en forma de ondas de radio y rayos-X, mientras que de la energía emitida por el sol una porción corresponde a luz visible, las componentes restantes que completan el espectro solar son: radiación ultravioleta e infrarroja. A cada porción que conforma el espectro solar se le asocia un nivel de energía, por ejemplo, dentro de la luz visible el nivel más bajo de energía es el rojo mientras que el más alto es el violeta.

La eficiencia solar de los sistemas fotovoltaicos depende en gran medida de la distribución espectral de la radiación proveniente del sol. Cada segundo, el sol emite una gran cantidad de



radiación hacia el sistema solar, de la cual nuestro planeta recibe una cantidad muy pequeña donde cada metro cuadrado en la superficie terrestre recibe un total de 1397 W. La atmósfera absorbe una parte de la radiación solar mientras que la restante es reflejada, incluyendo en su mayoría radiación ultravioleta y rayos-X (figura 1.2). Aun así, la cantidad de energía que toca la tierra cada minuto es mucho mayor que el consumo total de energía de toda la población en el mundo en un año[10].

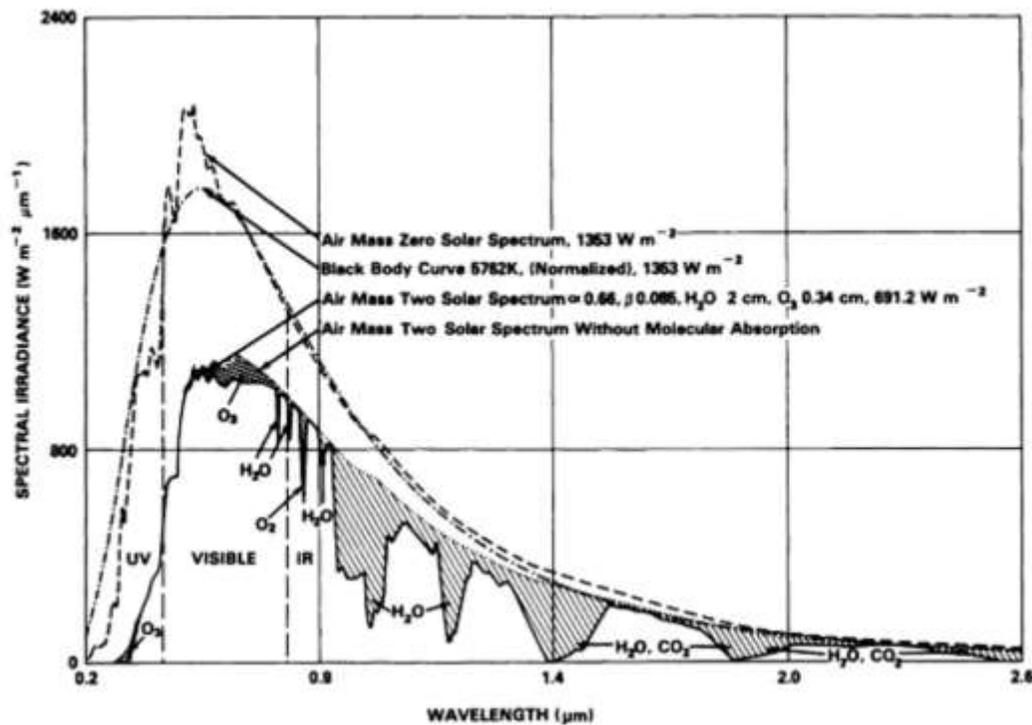


Figura 1.2 Comparación entre los espectros solares AM0 y AM2 (donde AM0 corresponde al espectro antes de verse alterado por la atmósfera y AM2 corresponde al espectro después de la absorción) [10].



1.1.1 Generaciones de Celdas Solares

El amplio estudio de materiales considerados aptos para la fabricación de este tipo de dispositivos ha dado lugar a 3 generaciones de celdas solares, la primera corresponde a celdas solares de obleas de silicio y/o GaAs, la segunda a celdas solares de película delgada y la tercera esta conformada por celdas solares multi unión ("tandem"), que como es de esperar, cada generación es una mejora de la anterior en cuanto a costo, eficiencia o tiempo de vida (figura 1.3).

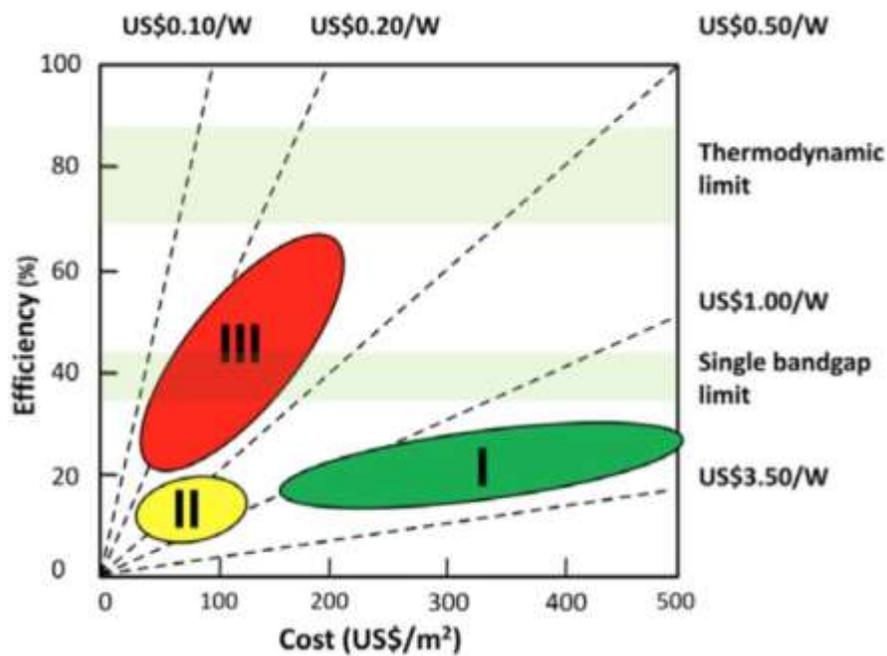


Figura 1.3 Eficiencia vs Costo para cada una de las 3 generaciones de celdas solares[11].

La primera generación de celdas solares suele tener una baja eficiencia de conversión y su proceso de fabricación es relativamente complejo. Dentro de esta categoría se encuentra la tecnología más estudiada y usada para la fabricación de celdas cristalinas y policristalinas



que actualmente se comercializan a nivel mundial y para las cuales sus eficiencias de conversión aunque son bajas se consideran relativamente buenas ($>10\%$). La tecnología consiste principalmente en el uso de obleas de materiales semiconductores, por ejemplo silicio, donde cada una de estas obleas puede entregar de 2 a 3 watts y para aplicaciones que requieran más potencia el diseño de arreglos fotovoltaicos que contengan muchas obleas puede ser la solución. Las celdas cristalinas tienen la gran ventaja de altas eficiencias en comparación con las policristalinas, pero, los procesos de producción son mucho más elevados, mientras que las celdas policristalinas, las cuales sacrifican eficiencia de conversión por un proceso de producción más fácil y rápido, son de menor costo debido a la gran cantidad de defectos cristalinos presentes en los materiales.

La segunda generación cuenta con celdas de eficiencia aún menor que las de primera generación pero una de sus ventajas es que su costo de producción por watt es mucho menor. La tecnología que soporta esta generación de celdas solares se basa en elaboración de películas delgadas semiconductoras sobre un sustrato, el cual puede ser elegido según la orientación cristalográfica deseada en el material activo del dispositivo lo que abre un amplio panorama a la hora de seleccionar el sustrato en busca de una mayor eficiencia de conversión final. Hablar, por lo tanto, de películas delgadas implica que la cantidad de material utilizado es mínimo si se compara con el gasto hecho en la primera generación, de ahí que su costo por watt sea menor. Una de las ventajas de esta generación es su área de crecimiento que puede llegar hasta los 6 m^2 , sin embargo, el área de la primera generación está limitada por las dimensiones que tiene la oblea sobre la cual se fabrica el dispositivo.

Finalmente, la tercera generación (películas delgadas avanzadas) de celdas solares se usa para describir aquellas celdas de muy alta eficiencia y en donde la mayor parte de la tecnología involucrada en ellas aún tiene un amplio margen de investigación por delante, razón



por la cual, la producción de estas para uso comercial aun es indefinida. Un ejemplo claro de este tipo de celda es aquellas denominadas como "*tandem*", este tipo de celdas son dispositivos de múltiples capas activas donde cada una de ellas busca aprovechar una parte del espectro solar, logrando de esta forma, captar de manera más eficiente la radiación y, por lo tanto, aumentar la eficiencia de conversión[13].

1.1.2 Parámetros de una celda solar

Los parámetros más importantes que determinan el funcionamiento de una celda solar pueden ser obtenidos a partir del modelo del doble diodo. Este modelo tiene el problema que no se puede adaptar a celdas solares complejas, como lo son las de tercera generación, pero sigue funcionando de forma adecuada para las generaciones restantes. El circuito equivalente de una celda solar y sus parámetros se observan en la figura 1.4 y 1.5.

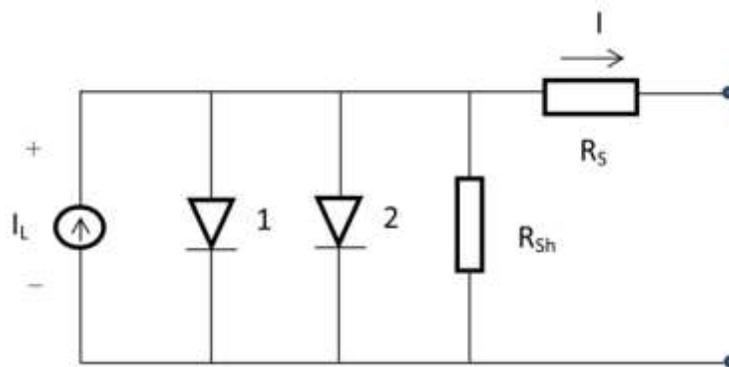


Figura 1.4 Circuito equivalente correspondiente al modelo del doble diodo.

La corriente en el circuito externo I puede ser escrita como

$$I = I_L - I_D \quad (1.1)$$

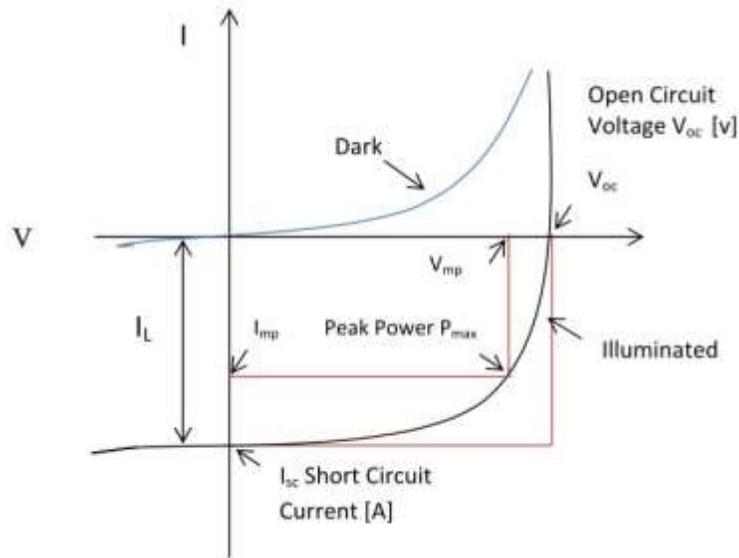


Figura 1.5 Curva I-V característica de una celda solar.

donde I_L es la fotocorriente e I_D es la corriente del diodo (en oscuridad) y la corriente total está dada como

$$I_t = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_L \quad (1.2)$$

donde I_0 es la corriente de saturación en oscuridad, es decir, la fuga de corriente del diodo en ausencia de luz; V es el voltaje aplicado a través de las terminales del diodo; q es la carga del electrón; k es Boltzmann; y T es la temperatura (K).

Para la corriente de corto circuito ($V=0$)

$$I_{sc} = -I_L \quad (1.3)$$



Para obtener un valor grande de I_{SC} se necesitan cumplir tres condiciones: reflexión superficial mínima, pérdidas por transmisión pequeñas y una recombinación mínima en la superficie y el volumen.

Para el voltaje de circuito abierto ($I=0$)

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln(I_L/I_0 + 1) \quad (1.4)$$

Por lo tanto, para tener un valor alto de voltaje V_{OC} (implica baja corriente de circuito abierto), se debe cumplir que: exista una alta densidad de impurezas, velocidades bajas de recombinación superficial y grandes longitudes de difusión.

El factor de llenado (FF) refleja la calidad total de una celda solar:

$$FF = (I_{MP}V_{MP})/(I_{SC}V_{OC}) \quad (1.5)$$

donde I_{MP} y V_{MP} es el punto de máxima potencia.

Para obtener un valor alto de FF, las resistencias en serie deberán ser pequeñas y la resistencia *shunt* muy alta, lo cual produce menor corriente de disipación como parte de las pérdidas internas. El factor de llenado aumenta con el incremento del ancho de banda del semiconductor y para que una celda solar sea considerada de buena calidad FF deberá ser mayor a 80%.

La eficiencia solar (η) es la relación de la potencia eléctrica generada (P_{max}) y la potencia de luz incidente (P_I) [14]:



$$\eta = P_{\max}/P_1 \quad (1.6)$$

donde

$$P_{\max} = I_{MP} V_{MP}$$

1.1.3 Estado del arte

Han sido varios los grupos de investigación que se han encargado de estudiar y desarrollar celdas solares a partir de III-nitruros como una alternativa para la obtención de dispositivos con mejores eficiencias de conversión solar. Lo anterior se debe en gran medida a las propiedades de estos materiales como: alta movilidad de portadores, grandes coeficientes de absorción, masas efectivas de los portadores de carga pequeñas y, alta resistencia a la radiación [15]. Neufeld et al. [16] reportaron celdas fotovoltaicas de III-nitruros con una eficiencia cuántica externa de 63% usando una estructura $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ tipo p-i-n de doble heterounión obtenida por MOCVD (figura 1.6) con $x_{\text{In}} = 12\%$ para la cual se obtuvo un factor de llenado (FF) de 75%, una densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de 4.2 mA/cm^2 y 1.81 V de voltaje de circuito abierto (V_{oc}).

Siguiendo la misma línea de investigación, Matioli et al. [17] demostraron una alta eficiencia cuántica externa e interna en celdas solares InGaN/GaN fabricadas por MOCVD llegando a obtener 97% de eficiencia cuántica interna y 72% externa, $\text{FF}=79\%$, $J_{sc}=1.06 \text{ mA}/\text{cm}^2$ y $V_{oc}=1.89 \text{ V}$.

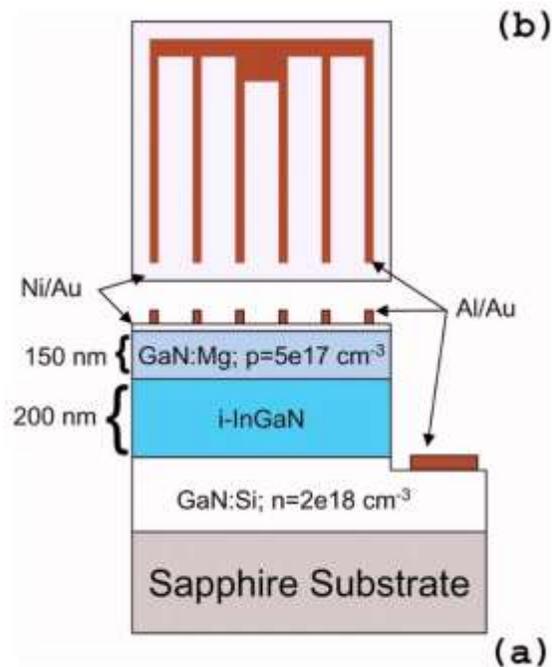


Figura 1.6 (a) Estructura de la celda solar InGaN/GaN; (b) diseño de contactos [16].

Durante la última década diversos grupos de investigación han estudiado el desempeño de celdas solares InGaN/GaN con estructuras de pozos cuánticos. Yamamoto et al. [18] investigaron las características fotovoltaicas de una celda solar InGaN/GaN a base de pozos cuánticos obteniendo 1.9 V de voltaje de circuito abierto, 510 mA/cm² de densidad de corriente de corto circuito y un factor de llenado de 70% dando como resultado una eficiencia de conversión de 3.4%.

Más recientemente, Liu et al. [19] demostraron dispositivos con eficiencias record utilizando una estructura con pozos cuánticos In_{0.23}Ga_{0.77}N/GaN de 20 periodos crecidas sobre un sustrato de zafiro. Las características fotovoltaicas reportadas son V_{oc}=1.89V, J_{sc}=3.92 mA/cm², FF=50.96% y η =3.77%.



1.2 Objetivos Generales de la Tesis

Objetivo General

- Crecimiento y caracterización de películas de alta calidad del grupo de semiconductores III-nitruros mediante la técnica LP-MOCVD para su posible aplicación en Celdas Solares.

Objetivos particulares

- Crecimiento y caracterización de la película GaN.
- Crecimiento y caracterización de películas GaN dopadas con silicio y magnesio.
- Crecimiento y caracterización de películas InGaN.
- Identificar la concentración de In presente en la aleación InGaN.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Se ha elegido el compuesto GaN y la aleación InGaN como la base principal para la elaboración de celdas solares a base de III-nitruros, por lo cual, dentro de éste capítulo se hablarán de sus propiedades y características más importantes que hacen posible su aplicación en dispositivos electrónicos, así como de las técnicas de crecimiento utilizadas para la obtención de los mismos.

2.1 Nitruro de galio

La longitud de onda de la radiación emitida por el grupo de semiconductores III-nitruros basados en GaN puede ser modulada o ajustada sobre un amplio rango del espectro solar, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, mediante aleaciones y formación de heteroestructuras con otros nitruros (AlN, InN) de las cuales la que ha tomado mayor interés como nuevo material para desarrollo de celdas solares es la aleación InGaN como consecuencia de su posible modulación en la energía de ancho de banda (variable desde 0.7 a 3.4 eV cubriendo la mayor parte del espectro solar) [21]. A diferencia de la mayoría de semiconductores de la



familia III-V, en la familia de los III-nitruros las dislocaciones presentes no degradan fuertemente sus propiedades ópticas y eléctricas[22], razón por la cual recientemente ha retomado mucha importancia en aplicaciones como diodos emisores de luz[23] y especialmente en celdas solares[24].

2.1.1 Propiedades químicas del GaN

La estabilidad térmica combinada con su amplio ancho de banda de éste compuesto lo convierten en un material altamente atractivo para la operación de dispositivos a altas temperaturas y ambientes cáusticos, aunque, su principal interés se encuentra orientado hacia aplicaciones de dispositivos semiconductores. A pesar de las ventajas proporcionadas por su alta estabilidad química el GaN presenta retos tecnológicos importantes debido a su alta resistencia de ataque húmedo que es de gran importancia dentro de las técnicas convencionales para el procesamiento de semiconductores.

Solo dos grupos de investigación han descrito las características de ataques químicos de alta calidad conocidos para procesos que involucren GaN. Maruska y Tietjen [27] reportaron que el GaN es insoluble en H_2O , ácidos o bases a temperatura ambiente, pero, éste sí es soluble en soluciones alcalinas a altas temperaturas y velocidades relativamente lentas. Posteriormente Pankove [28] fue incapaz de atacar al GaN con NaOH debido a la formación de una capa de GaOH sobre la superficie, por lo que una alternativa fue el uso de técnicas de ataque electrolítico, obteniendo buenos resultados. De forma opuesta, GaN de baja calidad cristalina ha respondido favorablemente, a los ataques con NaOH[29], H_2SO_4 [30] y H_3PO_4 [31]. La importancia de estos ataques, que son efectivos únicamente en GaN de baja



calidad cristalina, es su utilidad para identificar defectos y lograr una estimación de la densidad de los mismos en películas de GaN.

Estudios mediante técnicas de caracterización como Auger electron spectroscopy (AES)[32], X-ray photoemission spectroscopy (XPS)[33] y electron energy-loss spectroscopy (EELS)[34] han permitido a la comunidad científica estudiar la superficie química, estabilidad térmica y disociación del GaN.

2.1.2 Propiedades estructurales del GaN

En contraste a los semiconductores III-V cúbicos como GaAs que poseen una estructura zincblenda, la fase termodinámicamente estable (fase α) del GaN es la estructura wurzita (Figura2.1). Existe también una fase metaestable β (Figura2.2). Debido a que las fases α y β del GaN solamente difieren en la secuencia de ordenamiento de los átomos de Ga y N, es posible la coexistencia de ambas fases (hexagonal y cúbica) dentro de las capas epitaxiales del material[35]. Bajo la condición de alta presión se puede presentar una transición estructural hacia una estructura denominada *Rocksalt* que para GaN ésta se obtendría a una presión 47 GPa [36] lo cual es favorecido por su alta ionicidad[37].

Los primeros en reportar las constantes de red del nitruro de galio en su estructura hexagonal fueron Juza y Hahn con $a=3.18 \text{ \AA}$ y $c=5.16 \text{ \AA}$ [38]. Pero después de muchas otras mediciones para la obtención de las mismas la comunidad científica estableció como definitivas las obtenidas y reportadas por Maruska y Tietjen [27] con valores de $a=3.189 \text{ \AA}$ y $c=5.185 \text{ \AA}$. El valor de constante de red calculado para la estructura zincblenda es de $a=4.503 \text{ \AA}$ basado en la medición de la distancia del enlace Ga-N en la estructura WZ-GaN, mientras que los valores medidos se encuentran en el rango de $a = 4.49 - 4.55 \text{ \AA}$ [39].

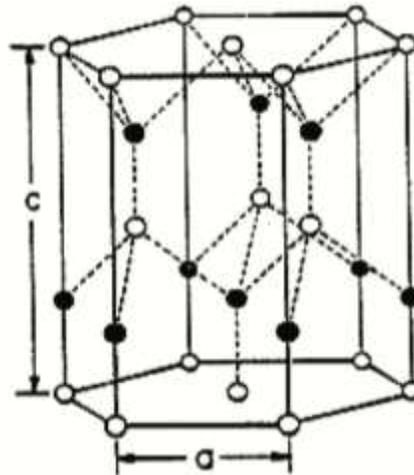


Figura 2.1 Estructura cristalina hexagonal (Fase α). Los círculos oscuros hacen referencia a átomos de N, mientras que los claros representan a los átomos de Ga.

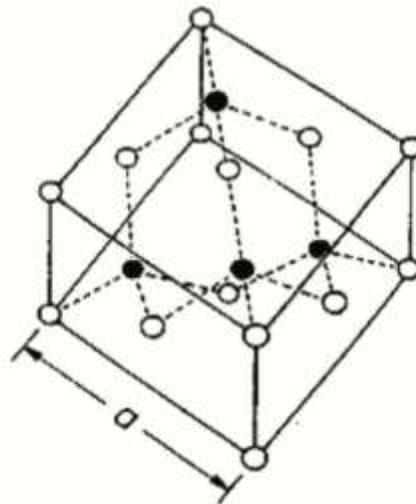


Figura 2.2 Estructura cristalina cubica (fase β). Los círculos oscuros hacen referencia a átomos de N, mientras que los claros representan a los átomos de Ga.

En diversos estudios se han observado variaciones en las constantes de red de GaN a partir de las condiciones de crecimiento, concentración de impurezas y la estequiometría de las películas. Tres grupos de investigación [[40],[41],[42]] han reportado una constante de



red más grande de GaN cuando existe una alta velocidad de crecimiento probablemente como resultado del incremento en el número de defectos intersticiales. Lagerstedt y Monemar [41] observaron una expansión de la constante de red al tener una alta concentración de impurezas de Zn mientras que Maruska [40] observó lo mismo pero con Mg. Una posible explicación es que a altas concentraciones, los elementos del grupo II comienzan a ocupar sitios en la red cristalina muchos más pequeños que los átomos de nitrógeno lo cual provoca dicha expansión[43].

2.1.3 Propiedades eléctricas del GaN

El adecuado control de las propiedades eléctricas se ha mantenido como el obstáculo principal que dificulta el funcionamiento en los dispositivos electrónicos. Se ha observado que las películas epitaxiales de GaN dan como resultado un material tipo n con una concentración intrínseca de electrones de $n \sim 4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ debido a los defectos nativos propios del material [44]. El primer intento por dar respuesta a la conductividad tipo n del GaN fue realizado por Perlín et al.[45] quienes observaron que las vacancias de nitrógeno llegaban a actuar como donores, dando como resultado una conductividad tipo n en las capas epitaxiales. La energía requerida para la formación de vacancias de nitrógeno es mucho menor que la de los átomos intersticiales de galio.

Posteriormente, Neugebauer y Van de Walle[46] reportaron que la energía para la formación de vacancias de nitrógeno es de 4 eV y por tanto a temperatura ambiente la cantidad de vacancias presentes no sería suficiente para explicar la alta concentración de electrones. De esta forma se demuestra que la energía de formación de vacancias de Ga dentro de GaN también es baja. Los niveles de energía de dichos defectos forman estados aceptores profundos dando como resultado una banda amarilla, la cuál puede ser suprimida bajo la condición de alta concentración de Ga. Diversos estudios sugieren que los átomos de oxígeno actúan



de igual forma como donores en el compuesto GaN, y que, junto con impurezas residuales (Si, Ge, O) son responsables por la conductividad tipo n dentro del GaN y que dan origen también a la banda amarilla.

Un gran número de investigadores han estudiado y reportado las características eléctricas de GaN mismas que reflejan directamente la calidad del cristal y la pureza del material. Las movilidades más altas han sido reportadas por Nakamura[44], $\mu_n \sim 600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 300 K y $\mu_n \sim 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 77 K para una concentración de electrones de $n=4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y $n=8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. La dependencia de la movilidad con respecto a la temperatura se ilustra en la figura 2.3.

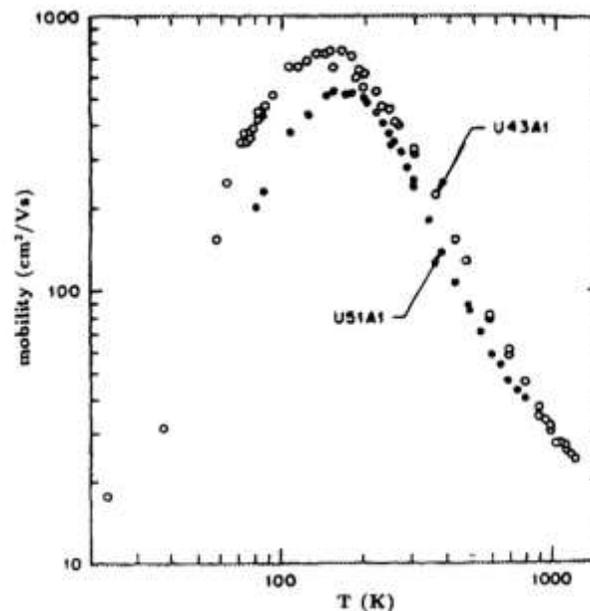


Figura 2.3 Movilidad electrónica vs Temperatura en una muestra de GaN involuntariamente impurificado a temperatura ambiente. La concentración de electrones es de $n=2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (U43A1) y $n=4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (U51A1)[47].



2.1.4 Propiedades ópticas del GaN

Una de las mayores atracciones de este compuesto es su enorme potencial para lograr la emisión de luz azul y ultravioleta. Siguiendo esta línea de investigación la comunidad científica ha dedicado gran parte al estudio de las propiedades ópticas del GaN.

Maruska y Tietjen [27] fueron los primeros en medir de manera precisa la energía del ancho de banda reportando un valor de 3.39 eV (figura 2.4).

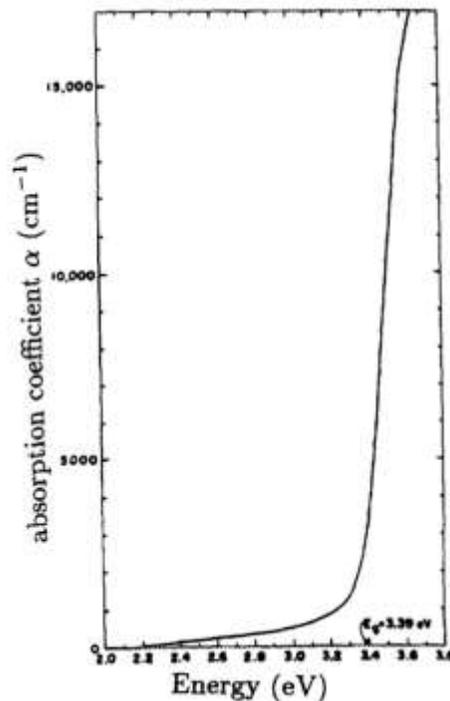


Figura 2.4 Espectro de absorción del GaN a temperatura ambiente[27].

Más tarde, Pankove et al.[48] obtuvieron un espectro de fotoluminiscencia para GaN a 1.6 K en el que se observa una fuerte emisión a 3.477 eV. Para dar continuidad Dingle et al.[49] elaboraron un análisis detallado de un espectro óptico a baja temperatura (2 K) para



muestras de GaN de alta calidad cristalina, de estas mediciones se observó la presencia de tres excitones a $3.474 \pm 0.002 \text{ eV}$, $3.480 \pm 0.002 \text{ eV}$ y $3.49 \pm 0.01 \text{ eV}$. La dependencia que existe entre la polarización y las transiciones es consistente con la simetría de la banda de valencia de los semiconductores tipo wurzita como el GaN.

Se han realizado una gran cantidad de mediciones con el objetivo de obtener las propiedades ópticas del GaN. Ejder[50] obtuvo el índice de refracción a partir de mediciones de transmisión y absorción obteniendo valores de $n(3.38 \text{ eV})=2.67$ y $n(1.0 \text{ eV})=2.33$. Matsubara y Takagi[51] obtuvieron la constante dieléctrica para GaN de $\epsilon_0=8.9$ utilizando reflectividad óptica para ello. Kosicki et al.[52] reportaron el coeficiente de absorción con un valor de $\alpha(E_g) \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Pankove y Schade[53] midieron la afinidad electrónica a partir de la técnica de fotoemisión reportando valores de $4.1 \text{ eV} \geq x \geq 2.1 \text{ eV}$.

2.1.5 Propiedades de GaN dopado

Los parámetros ópticos (coeficiente de absorción, eficiencia radiativa) y eléctricos (movilidad) están asociados directamente a los procesos de dispersión de los portadores, por ejemplo, las impurezas presentes dentro de un cristal podrían reducir la movilidad actuando como centros de dispersión, o bien, creando estados electrónicos dentro de la banda prohibida permitiendo de esta forma la recombinación no-radiativa de pares electrón-hueco.

2.1.5.1 GaN:Si

El silicio se ha convertido en el material más utilizado para dopar películas de GaN dado que éste introduce un nivel donador superficial con una energía de ionización de 30 meV [54]. La dependencia que existen entre las propiedades ópticas y estructurales del GaN en base al nivel de impurificación de Si han sido estudiadas por diversos grupos de investigación.



Ruvimov et al.[55] reportaron que para concentraciones de Si del orden de $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ la calidad cristalina de las películas de GaN aumenta debido a la disminución de dislocaciones de $5 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ a $2 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$. Por su parte, Lee et al.[56] observó la formación de defectos durante el proceso de enfriamiento inducidos por el dopaje con Si. Otros resultados indican que los esfuerzos de tensión son despreciables para concentraciones superiores a $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

En lo que respecta a las propiedades ópticas, existe un desplazamiento hacia valores menores de energía de ancho de banda óptico cuando el nivel de dopaje incrementa, lo cual se atribuye a esfuerzos de tensión en la red cristalina[55].

2.1.5.2 GaN:Mg

Es bien sabido que el magnesio es el único material que permite tener reproducibilidad en la obtención de GaN tipo *p*. Debido a la alta energía de ionización del magnesio se necesitan niveles de impurificación del orden de 10^{17}cm^{-3} para alcanzar una densidad de huecos cercana a 10^{17}cm^{-3} . Sin embargo, existe evidencia de que a esos altos niveles de magnesio la pasivación de éste último a causa del hidrógeno no es el único problema que limita la conducción tipo *p*[57]. El dopaje de GaN con magnesio crea un nivel aceptor con una energía de activación cercana a 0.19 eV e introduce también centros de luminiscencia azul en el este tipo de material[58].

2.1.6 Recopilación de parámetros

En virtud de todo lo expuesto anteriormente se explica el gran impacto que ha logrado el nitruro de galio y que ha interesado a la comunidad científica por sus propiedades físicas tan atractivas que pueden ser aprovechadas para el desarrollo de un gran número de aplicaciones y lograr de esta forma la máxima explotación de las características de este material.



En la siguiente tabla se destacan las principales propiedades del material en su estructura hexagonal.

Tabla 2.1 Propiedades de GaN hexagonal[43].

Energía de ancho de banda	$E_g(300\text{ K}) = 3.39\text{ eV}$ $E_g(1.6\text{ K}) = 3.50\text{ eV}$
Coefficiente de temperatura de E_g (T=180 K)	$dE_g/(dT) = -6.0 \times 10^{-4}\text{ eV/K}$
Coefficiente de presión de E_g (T=300 K)	$dE_g/(dP) = 4.2 \times 10^{-3}\text{ eV/kbar}$
Constante de red (T=300 K)	$a = 3.189\text{ \AA}$
	$c = 5.185\text{ \AA}$
	$\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6}/\text{K}$
Coefficiente de expansión térmica (T=300K)	$\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6}/\text{K}$
	$\kappa = 1.3\text{ W/cm K}$
Conductividad térmica	
Indice de refracción	$n(1\text{ eV}) = 2.33$
	$n(3.39\text{ eV}) = 2.67$
Constantes dieléctricas	$\epsilon_0 = 8.9$
	$\epsilon_0 = 9.5$
Masa efectiva de electrones	$m_e = 0.20 \pm 0.02 m_0$
Modos fononicos	$A_1(\text{TO}) = 532\text{ cm}^{-1}$
	$E_1(\text{TO}) = 560\text{ cm}^{-1}$
	$E_2 = 144, 569\text{ cm}^{-1}$
	$A_1(\text{LO}) = 710\text{ cm}^{-1}$
	$E_1(\text{LO}) = 741\text{ cm}^{-1}$



2.1.7 Propiedades ópticas del InGaN

Las propiedades ópticas de este material están influenciadas por factores como: la concentración molar de indio, la velocidad y temperaturas de crecimiento, así como el espesor final de la película. Para el crecimiento de InGaN mediante la técnica MOCVD, se ha observado que la incorporación de indio incrementa con la disminución de la temperatura. Para muestras crecidas a altas temperaturas ($T_c \geq 750^\circ\text{C}$) se ha observado principalmente la presencia de la transición banda a banda mientras que en muestras crecidas a bajas temperaturas ($T_c \leq 700^\circ\text{C}$) la transición a partir de un nivel profundo o impureza tiende a ser dominante en la aleación[59]. En la figura 2.5 se ilustra un espectro típico de fotoluminiscencia (PL) para muestras de InGaN crecidas a diferentes temperaturas con diferente composición de indio. En el espectro se observa que la intensidad de la emisión banda a banda disminuye con el incremento de la concentración de indio. De forma opuesta, el ancho medio del pico de luminiscencia de dicha transición se incrementa a medida que aumenta la concentración de indio.

La velocidad de crecimiento es uno de los parámetros importantes al momento de determinar las propiedades ópticas y la calidad de las capas de InGaN. Para velocidades de crecimiento altas se logra una mayor incorporación de indio. La disminución de la calidad óptica con altas concentraciones de indio debido al incremento de la velocidad de crecimiento puede ser atribuido a la reducción de la movilidad lateral efectiva de los átomos de indio lo cual produce la formación de fluctuaciones de composición dentro de la aleación[60].

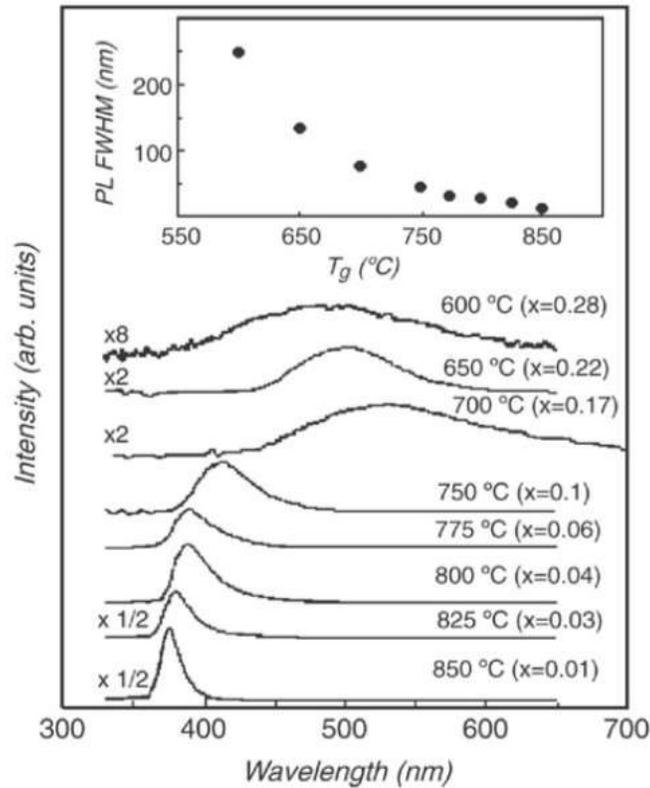


Figura 2.5 Espectro de fotoluminiscencia para muestras de InGaN crecidas a diferentes temperaturas[59].

2.1.8 Propiedades estructurales de InGaN

Las propiedades estructurales de InGaN juegan también un papel importante al determinar el desempeño de dispositivos emisores de luz como: la potencia de salida y la eficiencia externa de los diodos laser. Estas características son afectadas principalmente por la formación de defectos inducidos por esfuerzos en la capa activa de InGaN como resultado del desajuste de red y coeficiente de expansión térmica entre las capas InGaN y GaN[61].



El crecimiento de películas de InGaN de alta calidad cristalina por MOCVD ha sido siempre una tarea difícil dado la inestabilidad térmica del compuesto InN para temperaturas arriba de 500°C y la baja eficiencia en la descomposición de la molécula de amoníaco por debajo de los 1000°C . El crecimiento a alta temperatura (800°C) resulta en una alta calidad cristalina, sin embargo, se tiene una baja cantidad de In en la aleación. Por otro lado, un alto contenido de In se puede lograr con bajas temperaturas de crecimiento (500°C) sacrificando la calidad cristalina de la película[62].

Nakamura [63] realizó el crecimiento de películas InGaN con una composición de indio de hasta $x=0.33$ con temperaturas entre 720 y 850°C . Cuando se disminuyó la temperatura, la velocidad de crecimiento de las películas tuvo que reducirse drásticamente con el propósito de obtener películas de alta calidad. Existe entonces una relación entre la calidad de las películas y la cantidad de In incorporado en la aleación como efecto de la variación de la temperatura. En la figura 2.6 se observan los patrones de difracción de rayos-X de películas de InGaN crecidas a diferentes temperaturas. Usualmente, en el crecimiento de GaN a baja temperatura, los átomos adsorbidos poseen una baja movilidad superficial lo que resulta en una superficie de mala calidad. Las capas de InGaN son crecidas normalmente con velocidades de crecimiento mucho más bajas comparadas con las capas de GaN y se ha encontrado que en estas condiciones se logra minimizar la formación de defectos estructurales en el cristal[64].

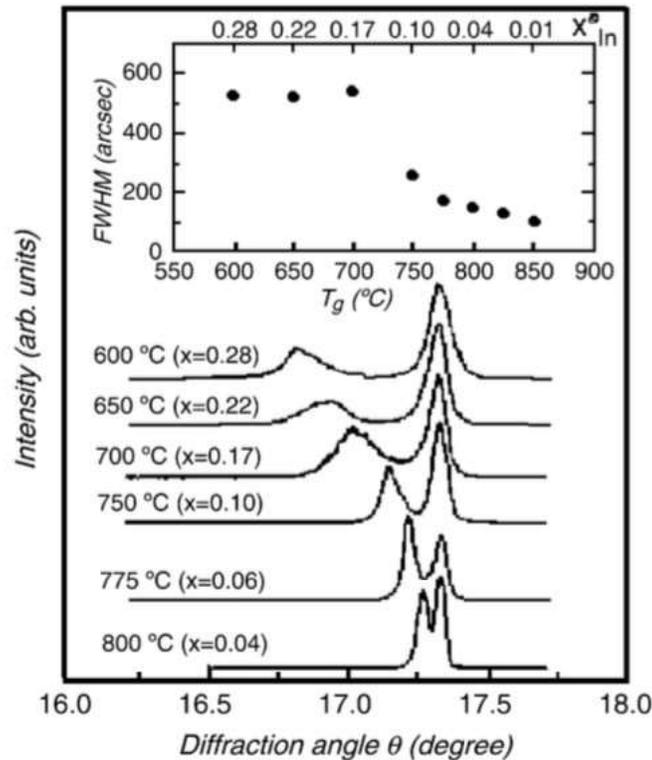


Figura 2.6 Patrón de difracción de películas de InGaN crecidas a diferentes temperaturas[59].

2.1.9 Propiedades eléctricas de InGaN

Las propiedades eléctricas de este material no han sido estudiadas tan ampliamente como las ópticas y estructurales. Kumakura y colaboradores estudiaron las propiedades eléctricas de películas InGaN dopadas con magnesio y crecidas por MOCVD con una concentración molar de indio de 0.2, demostrando de esta forma que la energía de activación de los aceptores productos del dopaje con magnesio de las capas InGaN disminuye a medida que se incrementa el contenido de indio. Como resultado, se obtuvieron capas de InGaN:Mg ($x < 0.2$) con una alta concentración de huecos a temperatura ambiente[65]. Chen et al. [66] estudiaron la concentración de huecos y sus movilidades en películas de InGaN:Mg para diferentes



concentraciones de indio (desde $x=0$ hasta $x=0.4$) obteniendo concentraciones de hueco del orden de $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ con movilidades de $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y a medida que el contenido de indio incrementa la concentración de huecos también aumenta, lo que está de acuerdo con el estudio realizado por Kumakura [65].

Continuando con el estudio de las propiedades eléctricas, Nagamoto et al.[67] investigaron la resistividad de películas de InGaN crecidas sobre sustratos a diferentes temperaturas. Resistividades extremadamente altas (10^9 - $10^{11} \Omega \text{ cm}$) se observaron a temperaturas por debajo de los 620°C , sin embargo, la resistividad de esta aleación disminuye drásticamente cuando la temperatura de crecimiento se eleva por encima de los 620°C .

2.2 Crecimiento epitaxial de III-Nitruros

Nuestra intención no es explicar de forma detallada la gran variedad de técnicas existentes para el crecimiento de cristales que son utilizadas en la preparación de materiales III-nitruros, por lo que en este apartado se da una breve descripción de los procesos epitaxiales comúnmente utilizados como MBE, HVPE y MOCVD.

2.2.1 Fundamentos para el crecimiento de películas epitaxiales.

El crecimiento de películas delgadas involucra procesos de nucleación sobre un sustrato. Estos procesos tienen un papel muy importante que determina la cristalinidad y estructura de la película. En la práctica, la interacción entre los materiales precursores y el sustrato resulta muy importante al determinar la nucleación inicial y el posterior crecimiento de la película delgada. Tres tipos de nucleación son conocidos, siendo estos:

- Crecimiento Volmer-Weber



- Crecimiento Frank-van der Merwe
- Crecimiento Stranski-Krasnotov

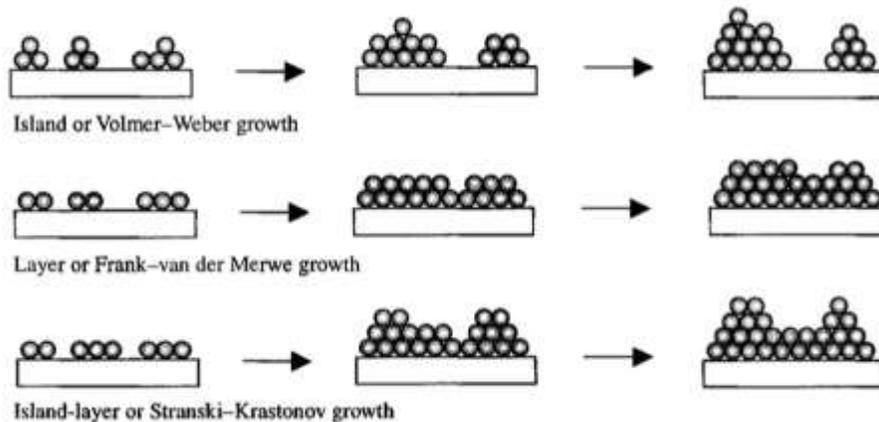


Figura 2.7 Representación esquemática de los tres modos de nucleación en el crecimiento de películas delgadas[68].

La figura 2.7 ilustra los tres tipos de nucleación involucrados dentro del crecimiento de películas delgadas. El crecimiento de islas o Volmer-Weber, ocurre cuando el enlace entre las moléculas del material fuente es más fuerte entre ellas que con el sustrato. Lo anterior se ha observado ampliamente en el depósito de metales sobre sustratos aislantes. A medida que transcurre el crecimiento la coalescencia de estas islas formara finalmente la monocapa deseada.

El crecimiento por capas o Frank-van der Merwe es la contra parte del crecimiento por islas, donde las moléculas del material fuente tienen la misma fuerza de enlace entre ellas y el sustrato. La formación de una monocapa debe completarse para que se pueda continuar con la siguiente capa y así sucesivamente. El crecimiento epitaxial de cristales es el ejemplo



más claro de este tipo de nucleación. Finalmente, el crecimiento Stranski-Krasnotov es una combinación de los anteriores.

Ahora bien, epitaxia se refiere a la formación o crecimiento de un cristal sobre un substrato cristalino. El crecimiento epitaxial puede ser dividido en dos: homoepitaxia y heteroepitaxia. Homoepitaxia implica el crecimiento de una película delgada sobre un substrato, donde el material de ambos es el mismo. Heteroepitaxia se refiere al caso en que la película y el substrato son de diferente material. La figura 2.8 ilustra ambos tipos de epitaxia[68].

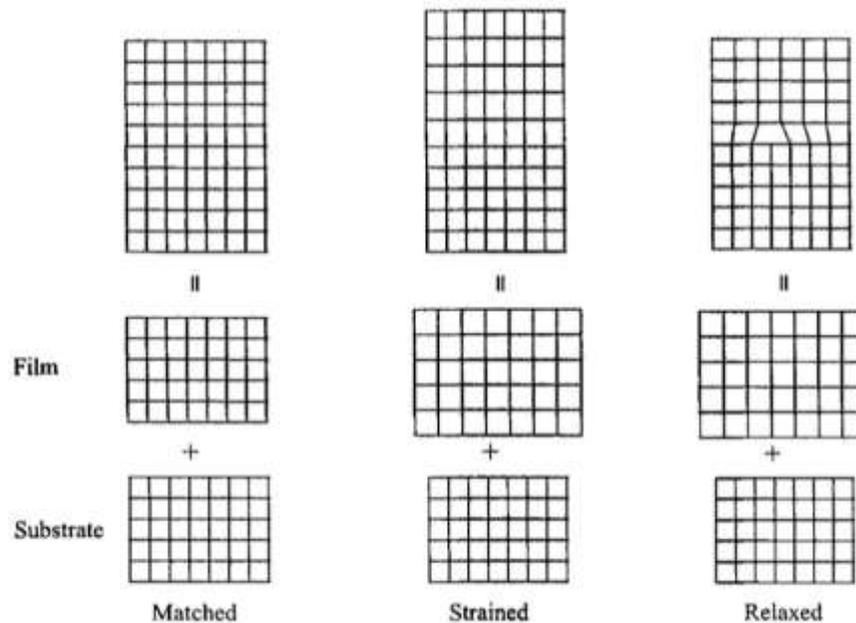


Figura 2.8 Representación esquemática de estructuras obtenidas a partir del crecimiento homoepitaxial y heteroepitaxial[68].



El crecimiento de películas cristalinas puede generalmente ser considerado como una reacción heterogénea y su procedimiento comúnmente está definido de la siguiente forma (figura2.9):

1. Difusión de los átomos del material fuente hacia el sustrato.
2. Adsorción o desorción de los átomos del material fuente sobre el sustrato. Este proceso puede limitar la velocidad de crecimiento si la concentración de átomos del material es baja.
3. Difusión en la superficie del sustrato de los átomos adsorbidos. Durante la difusión, el átomo adsorbido puede incorporarse a la red contribuyendo al crecimiento o puede escapar de la superficie del sustrato.
4. Crecimiento del cristal debido a la irreversible incorporación de los átomos adsorbidos dentro de la estructura cristalina.
5. Durante el crecimiento se forman compuestos secundarios sobre la superficie del sustrato los cuáles tienden a escapar de la superficie para dar lugar a que más átomos del material fuente sean adsorbidos y contribuyan al crecimiento.
6. Difusión de compuestos secundarios fuera de la superficie del sustrato para su posterior evacuación.

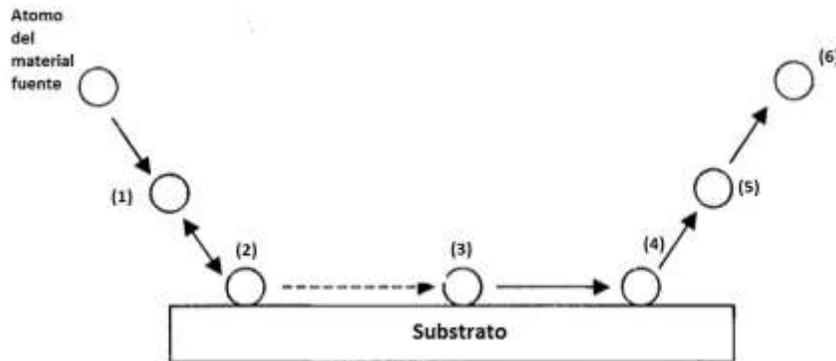


Figura 2.9 Esquema de los pasos involucrados en el proceso de crecimiento epitaxial que ocurren en la superficie del sustrato[68].

2.2.2 Epitaxia en fase vapor de hidruros (HVPE)

En contraste a la forma en la cual todos los dispositivos a base de silicio son desarrollados, los dispositivos semiconductores III-V siempre se han desarrollado mediante el crecimiento epitaxial de películas delgadas de muy alta calidad cristalina sobre un sustrato.

En este método de crecimiento (HVPE), las paredes del reactor de cuarzo de alta pureza son calentadas a fin de asegurar la estabilidad de los precursores del elemento del grupo III. Estos precursores son cloruros formados por el flujo de ácido clorhídrico gaseoso sobre una fuente de un metal líquido contenido en un tubo de cuarzo. Los precursores del elemento del grupo V son hidruros introducidos en la cámara de reacción por una línea de cuarzo separada.

De esta forma, el establecimiento de la tecnología a partir de GaAs en 1960 se basó principalmente en el crecimiento epitaxial de películas delgadas sobre un sustrato volumétrico de GaAs empleando la técnica de HVPE.



En ese mismo sentido se hicieron algunos intentos para obtener películas cristalinas de GaN (figura 2.10) a principios de 1970 pero debido a la falta de cloruros de nitrógeno los investigadores se vieron obligados a usar amoníaco como sustituto. La reacción del HCl con el galio líquido produce monocloruro de galio (GaCl) el cuál es transportado al substrato donde éste reacciona con el amoníaco para después formar GaN. Dado que el enlace de los átomos en la molécula NH_3 es más fuerte que la de AsCl_3 se requieren temperaturas más elevadas de crecimiento, las cuales son típicamente de $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ [69].

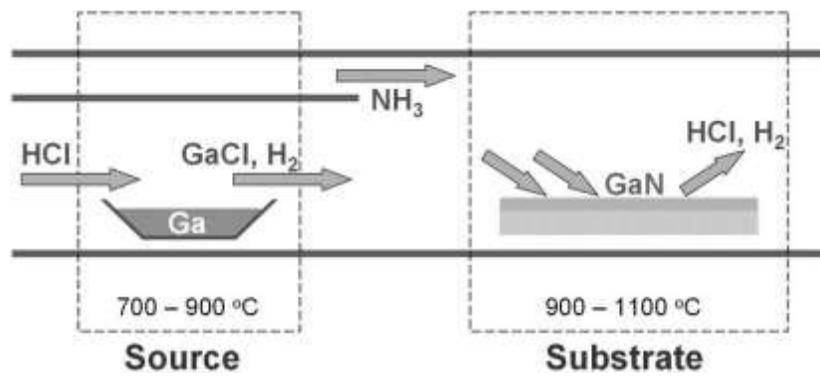


Figura 2.10 Representación esquemática del crecimiento de GaN utilizando la técnica HVPE.

2.2.3 Epitaxia por haz molecular (MBE)

El crecimiento de cristales por MBE tiene un control de crecimiento mucho más preciso comparado con otras técnicas y en la actualidad éste forma parte importante de la base del desarrollo de la mayoría de los dispositivos avanzados de física del estado sólido, electrónica y optoelectrónica.

En términos generales MBE es una cristalización por condensación o reacción en fase vapor realizada en ultra alto vacío (UHV). El ambiente de ultra alto vacío, sin embargo, tiene consecuencias importantes. La primera de ellas es el crecimiento controlado de cristales de



muy alta pureza. Segundo, el crecimiento cristalino ocurre a partir de la reacción y condensación de las moléculas que llegan al sustrato, las moléculas no colisionan entre sí en el trayecto que siguen hasta llegar al sustrato y las moléculas que se pierden o se van del él son evacuadas inmediatamente. Como resultado se tienen estructuras que pueden ser crecidas monocapa por monocapa con interfaces extremadamente abruptas. Y finalmente la posibilidad de llevar acabo el análisis en tiempo real de la superficie utilizando técnicas como RHEED que es usada para monitorear la estructura o microestructura de la superficie del cristal, REMS y MBMS usados para monitorear la química de la superficie, y RDS usado para determinar la composición y propiedades ópticas de la superficie en crecimiento.

Generalmente, las velocidades de crecimiento empleadas es de una o tres monocapas por segundo, aproximadamente $0.3 - 1 \mu\text{m/h}$, pudiendo alcanzar velocidades más altas[70].

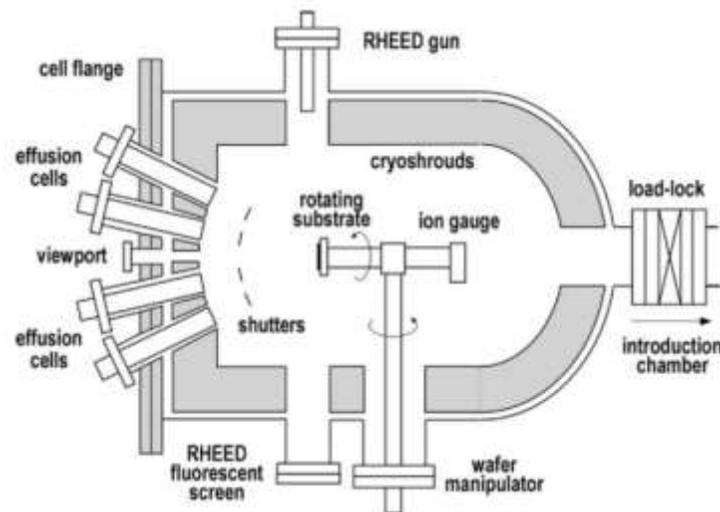


Figura 2.11 Esquema general de un sistema MBE.[71]



Se han implementado varias modificaciones al método MBE convencional para el crecimiento de III-nitruros, entre ellos se encuentra el plasma de resonancia electrónica de ciclotrón (ECR) o de radiofrecuencia (RF), empleados para activar a las especies de nitrógeno. Para los metales se usan fuentes elementales sólidas o compuestos metalorgánicos.

2.2.4 Depósito químico en fase vapor con compuestos metalorgánicos (MOCVD)

La técnica MOCVD es un proceso químico en fase vapor para el crecimiento epitaxial de películas delgadas de semiconductores sobre un sustrato del mismo (homoepitaxia) o diferente material (heteroepitaxia). El uso de esta técnica para el crecimiento epitaxial ha demostrado tener excelentes resultados al obtenerse películas de alta calidad cristalina y alta pureza.

El crecimiento por MOCVD hace uso de materiales metalorgánicos, tales como trimetilgalio (TMGa) para Ga, trimetilaluminio (TMAI) para Al y trimetilindio (TMIn) para In, los cuales pertenecen al grupo III. Mientras que el elemento del grupo V usado comúnmente es el amoníaco (NH_3). Típicamente, el amoníaco y los materiales metalorgánicos reaccionan dentro de una cámara en un ambiente de hidrógeno. Bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, se logran producir las moléculas apropiadas para que después éstas sean adsorbidas sobre la superficie del sustrato formando una capa epitaxial del semiconductor deseado.

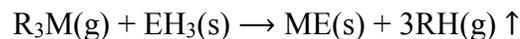
Existen muchos nombres para el depósito químico en fase vapor con compuestos metalorgánicos (MOCVD) usados en la literatura, incluyendo depósito de vapores químicos organometálicos (OMCVD), epitaxia en fase vapor organometálico (OMVPE), en donde el crecimiento epitaxial se refiere específicamente al caso en el que la orientación cristalográfica



del sustrato continúa en la capa creciente.

Las fuentes más usadas en un proceso MOCVD son alquilos simples, MR_3 , en donde M es el metal y $R=CH_3, C_2H_5...$ estos compuestos generalmente son líquidos o sólidos con presión de vapor variable. El gas que los transporta, generalmente H_2 o N_2 , es burbujeadado a través del líquido o sólido que ya saturado con el metalorgánico volátil es transportado al reactor. Los gases fluyen de forma laminar encima del sustrato que se encuentra sobre un susceptor de grafito que es calentado con radiación infrarroja. La presión de vapor del precursor es una importante consideración en MOCVD, ya que ésta determina la concentración del material en el reactor y así como la velocidad de crecimiento.

La naturaleza detallada de las reacciones químicas que ocurren en MOCVD ya son conocidas. La cinética específica de la reacción y la termodinámica son funciones directas entre los precursores y del sustrato utilizado, también como de la presión, temperatura, gas portador y geometría del reactor. Estas complicaciones se han sumado a la carencia general de un entendimiento detallado del proceso. Sin embargo, se puede decir que las reacciones para el crecimiento de los compuestos binarios III-V son generalmente reacciones pirolíticas de la forma:



donde M es un átomo de metal de la columna III: Ga, Al o In; R es un radical orgánico, generalmente CH_3 o C_2H_5 y E es un átomo de la columna V: As, P, o N.

Capítulo 3

Crecimiento de películas de GaN, GaN:Si, GaN:Mg y InGaN

En este capítulo se describe el proceso experimental realizado para la obtención de las películas de GaN, GaN:Si, GaN:Mg y InGaN las cuáles fueron crecidas epitaxialmente sobre un substrato de zafiro (Al_2O_3) en un reactor LP-MOCVD.

3.1 Sistema MOCVD

El crecimiento epitaxial de las películas GaN, GaN:Si, GaN:Mg y InGaN se realizó utilizando la técnica de depósito químico en fase vapor a baja presión con materiales metalorgánicos. La configuración del reactor LP-MOCVD (figura 3.1) es del tipo horizontal diseñado por V. M. Sánchez[72]. El crecimiento de las películas se logra mediante la introducción de los materiales fuente dentro de la cámara de reacción, formada por dos tubos de cuarzo, que contiene un substrato colocado sobre un suscepter.

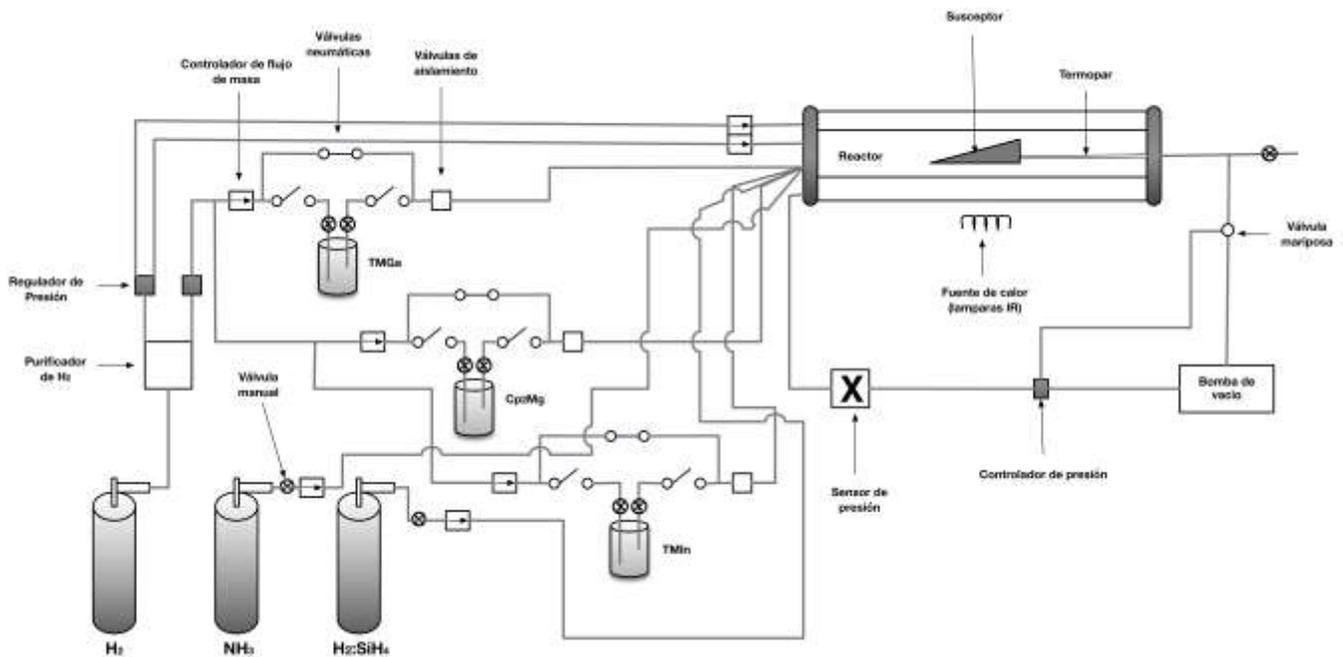


Figura 3.1 Representación esquemática del reactor LP-MOCVD.

El susceptor, el cual es sensible a la radiación, está hecho de grafito y cuenta con un recubrimiento de carburo de silicio el cual tiene 2 propósitos 1) protegerlo de las reacciones químicas de los gases prolongando su tiempo de uso y 2) evitar la interacción directa de los materiales fuente con el grafito resultando en el desprendimiento de partículas contaminantes que puedan adherirse al sustrato y que actúen como centros de nucleación alterando homogeneidad de la película. Como fuente de calor se utilizan lámparas de radiación infrarroja las cuales se encargan de calentar al susceptor hasta la temperatura deseada.

El control de temperatura se hace mediante la medición de la misma por medio de un termopar tipo K colocado dentro del susceptor. El susceptor caliente tiene un efecto catalítico



sobre la descomposición de los gases de los materiales fuente los cuales tienden a depositarse sobre la superficie del substrato caliente.

Las ventajas de un sistema MOCVD a baja presión (LP-MOCVD) son [73]:

- Eliminación de nucleación parásita en la fase gaseosa.
- Reducción de dopaje involuntario, es decir, dopaje de la capa epitaxial a partir de partículas producidas por el substrato.
- Mejora en la formación de interfaces abruptas y perfiles de impurezas.
- Espesor uniforme
- Homogeneidad en la composición de la película.
- Eliminación del efecto de memoria ¹.

El sistema LP-MOCVD puede ser descrito en 4 bloques:

1. El sistema encargado de manejar, controlar y transportar los gases de los materiales fuentes y está compuesto por una serie de válvulas y controladores de flujo de masa encargados de manipular el flujo y mezclar de forma homogénea de los gases. Con la finalidad de obtener capas epitaxiales de alta calidad este sistema necesita estar limpio y libre de fugas. Toda la tubería es de acero inoxidable. Los materiales metalorgánicos comúnmente se encuentran dentro de cilindros de acero inoxidable y su presión parcial

¹La presencia de vórtices pueden actuar como fuentes indeseadas de material que no puede ser removido fácilmente. Así que durante el crecimiento epitaxial el material acumulado en estos vórtices puede interactuar con los materiales introducidos para el proceso y cambiar la composición química del flujo principal. A esto se le conoce como el efecto de memoria. Este efecto puede ser eliminado mediante la rápida evacuación de los gases lo que es logrado en reactores que trabajan a baja presión con ayuda de la bomba de vacío.



de vapor puede ser regulada mediante el preciso control de la temperatura del material, lo cual se hace con ayuda de baños térmicos capaces de variar la temperatura en un rango de -30 a $+100^{\circ}\text{C}$. Por su parte, los controladores de flujo de masa proporcionan un flujo de los gases confiable mediante el control de la cantidad exacta del gas portador (H_2) que fluye a través del cilindro. Estos están específicamente diseñados para operar sobre cualquier gas del cual sea conocido su calor molar específico. En conjunto son los encargados de transportar de forma precisa cantidades controladas de gases hacia la cámara de reacción.

2. La cámara de reacción está formada por un tubo de cuarzo de sección transversal rectangular dentro de un tubo de sección transversal circular. El tubo de corte transversal rectangular, en el cuál se introduce el susceptor, es el más importante ya que en éste es donde ocurren las reacciones químicas de los gases que dan origen al crecimiento de los compuestos. El diseño del doble tubo de cuarzo tiene la finalidad de que al término del proceso el tubo rectangular utilizado sea sustituido por uno limpio y se inicie un nuevo crecimiento, fig. 3.2.



Figura 3.2 Cámara de reacción del sistema LP-MOCVD.



3. El sistema de calentamiento, diseñado para obtener un perfil abrupto de temperatura justo en la zona donde se encuentra el susceptor, está compuesto por un conjunto de 7 lámparas de halógeno infrarrojas de cuarzo colocadas sobre un soporte metálico recubierto con una capa de oro, ésta última brinda un carácter reflectivo, aprovechando de esta forma al máximo la energía de las lámparas, resultando en una mejor descomposición de los gases. Debido a las altas temperaturas alcanzadas durante el crecimiento (1000°C) se hace circular a través del soporte una corriente de agua constante para evitar sobrecalentamiento y desprendimiento de la capa de oro.



Figura 3.3 Lámparas infrarrojas sobre soporte metálico reflector con sistema de enfriamiento.

4. El sistema de evacuación de gases y residuos secundarios que se forman durante el crecimiento se hace con la ayuda de una bomba de vacío TRIVAC y que se muestra en la figura 3.4. La bomba de vacío también tiene el propósito de garantizar un flujo laminar de los gases hacia el sustrato y, además, es la encargada de proporcionar la característica de baja presión al reactor.



Figura 3.4 Bomba de vacío.

3.2 Procedimiento experimental

Durante muchos años se ha escogido al zafiro como la opción más viable dentro de una gran variedad de sustratos para lograr el crecimiento epitaxial de GaN debido a su costo moderado, buena calidad cristalina y estabilidad térmica. Sin embargo, muchas son las desventajas que se afrontan al utilizar zafiro como sustrato. Estas desventajas incluyen el gran desajuste de red que existe entre zafiro y GaN (16%), y el desajuste en el coeficiente de expansión térmica (32%) que resulta en la obtención de epicapas de GaN con una densidad de dislocaciones del orden de $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [74, 75].

El método más estudiado para la disminución de dichos defectos ha sido la incorporación de una capa buffer AlN entre el sustrato y la capa de GaN. La selección del compuesto AlN para el depósito de la capa buffer se ha hecho en base al menor desajuste de red que existe entre ésta y la capa de GaN (3%) produciendo una menor cantidad de defectos y logrando epicapas de mayor calidad cristalina[74].



Una de las formas para la obtención de la capa AlN es mediante la nitridación de la superficie del sustrato de zafiro (Al_2O_3) a partir de un flujo constante de amoníaco (NH_3). La nitridación se realiza a una temperatura cercana o igual a la utilizada para el crecimiento epitaxial de GaN (900°C) dado que la deshidrogenación del amoníaco toma lugar a temperaturas arriba de los 500°C y donde la mayor contribución ocurre a partir de los 700°C que es donde ocurren los procesos de difusión, adsorción, desorción y reconstrucción en la superficie del nitrógeno proveniente de la descomposición del amoníaco [74].

El proceso llevado a cabo sobre la superficie del zafiro como consecuencia de la nitridación con amoníaco fue descrito por Uchida, et al. [76]: primero el amoníaco NH_3 reacciona con la capa superficial del sustrato reemplazando los átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno. Después de que los átomos de nitrógeno se han difundido internamente éstos forman una capa amorfa de $\text{AlN}_x\text{O}_{1-x}$ en la superficie del zafiro. Esta capa amorfa sufre un proceso de recristalización debido a las temperaturas utilizadas en el proceso de nitridación o también por la difusión de los átomos de N o O hacia las capas cristalinas.

3.2.1 Limpieza del sustrato

La limpieza del sustrato es uno de los puntos claves para lograr la obtención de películas de alta calidad, es por esta razón que antes de colocarlo dentro del reactor es necesario remover de su superficie cualquier contaminante, tales como óxidos o grasas, que puedan alterar el crecimiento epitaxial de los materiales. Existe en la actualidad un procedimiento de limpieza a base de ácidos, principalmente, para cada uno de los sustratos comúnmente usados en el depósito de materiales. El sustrato utilizado para el desarrollo del presente trabajo fue zafiro plano *c* (0001) para el cual su procedimiento de limpieza se describe a continuación:



1. Sumergir en una solución de tricloroetileno (CH_2Cl_2) a 100°C por 5 min. Posteriormente colocar en ultrasonido por 5 min.
2. Sumergir en acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) durante 5 min en ultrasonido.
3. Sumergir en metanol (CH_3OH) durante 5 min en ultrasonido.
4. Sumergir en agua de-ionizada por 5 min en ultrasonido.
5. Sumergir en una solución caliente (3:1) de ácido sulfúrico y ácido fosfórico ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$) por 10 min. Después de esto, agitar durante 5 minutos.
6. Enjuagar el sustrato de 3 a 5 minutos en agua de-ionizada.

3.2.2 Crecimiento epitaxial de GaN

El proceso inicia con un decapado térmico de la superficie del sustrato a 900°C durante 15 min para eliminar cualquier residuo que pudiera haber permanecido después de la limpieza química del mismo. La velocidad de flujos de hidrógeno es de 3.5 slm para la cámara interna y 5.5 slm para la cámara externa, mismos que permanecen constantes durante todo el proceso. La segunda etapa consiste en la nitridación de la superficie de zafiro (Al_2O_3) durante 15 min usando amoníaco con una velocidad de flujo de 0.5 slm y manteniendo la temperatura. A continuación, se disminuye la temperatura hasta 520°C para hacer el crecimiento a baja temperatura de la capa buffer de GaN sobre la superficie nitridada para lo cual el precursor de Ga usado fue Trimetilgalio (TMGa) a una temperatura de -14.8°C y obtener así una fracción molar de $8.80 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$. Las velocidades de flujo para NH_3 y H_2 se mantuvieron en 0.5 slm y 3.5 slm, respectivamente. La presión del reactor fue de 100 Torr y el tiempo de crecimiento de la capa fue de 15 min.



Posterior al crecimiento de la capa buffer de GaN se elevó la temperatura nuevamente hasta los 900°C permitiendo la recrystalización de ésta durante 15 min bajo un flujo de amoníaco. Esta recrystalización involucra el crecimiento lateral de las islas trapezoidales cuya orientación es el plano (0001) como se ha explicado anteriormente. Con esto se logra la supresión de defectos tales como las dislocaciones columnares justo en la interfaz entre GaN y AlN[77]. El crecimiento de la capa principal del GaN se obtuvo usando la misma fracción molar de TMGa de la capa buffer manteniendo la temperatura de crecimiento en 900°C durante 45 min.

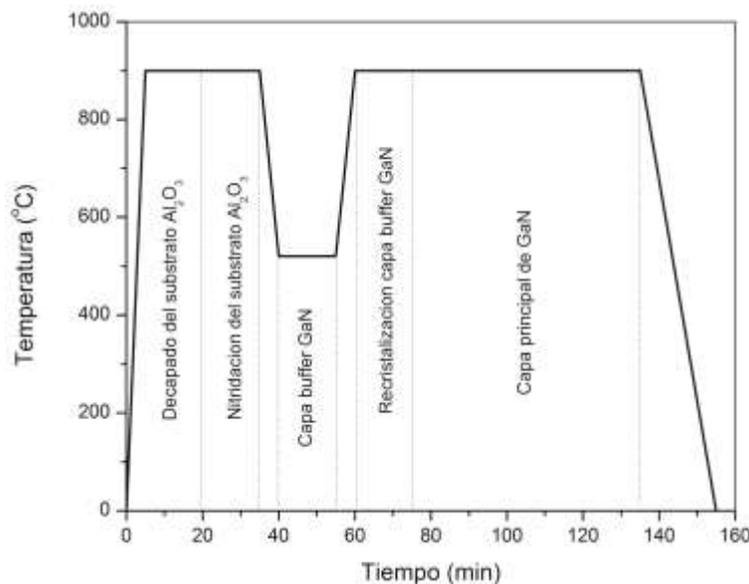


Figura 3.5 Representación esquemática del proceso de crecimiento de la capa principal de GaN. Todo el proceso se realizó a 100 Torr.

El procedimiento anterior es la preparación típica para lograr el crecimiento de GaN con alta calidad cristalina. Este proceso, mismo que se conoce como crecimiento epitaxial de GaN de dos etapas, ha sido estudiado y explicado por Hiramatsu, et al.[77]. La capa de AlN obtenida por nitración proporciona sitios de nucleación los cuales sirven para el crecimiento



de la capa buffer de GaN. Cada cristal de GaN depositado en estos sitios comienza su crecimiento a lo largo del eje c en forma de columna formando posteriormente islas trapezoidales. En virtud del crecimiento lateral característico de estas islas se logra la coalescencia de la capa buffer la cual sirve como base para el crecimiento de la capa principal de GaN (figura 3.6).

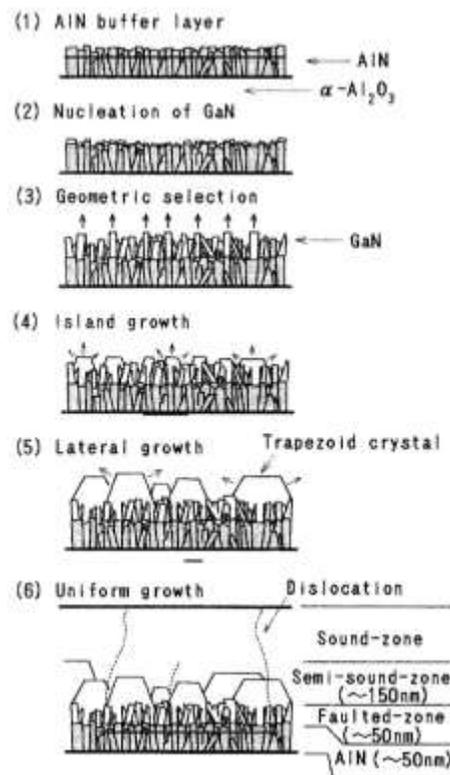


Figura 3.6 Diagrama esquemático en sección transversal que muestra el proceso de crecimiento de GaN sobre una capa buffer AlN[77].



3.2.3 Crecimiento de la capas de GaN dopadas con silicio (GaN:Si) y magnesio (GaN:Mg)

Las capas de GaN:Si y GaN:Mg fueron crecidas sobre la capa principal de GaN, previamente descritas, usando $H_2:SiH_4$ como dopante para lograr la obtención de GaN tipo *n* y Cp_2Mg como dopante para obtener GaN tipo *p*.

Se realizó el crecimiento de películas de GaN:Si y GaN:Mg, variando únicamente el tiempo de crecimiento de la misma (30, 20 y 10 min) y usando una fracción molar para TMGa de 8.80×10^{-6} mol/min, un flujo de H_2 de 3.5 slm y NH_3 de 0.5 slm. La presión del reactor se mantuvo también en 100 Torr. La fracción molar de la mezcla de silano utilizada fue de $23.1 \mu\text{mol/mol}$. La fracción molar de Cp_2Mg fue de 3.92×10^{-7} mol/min.

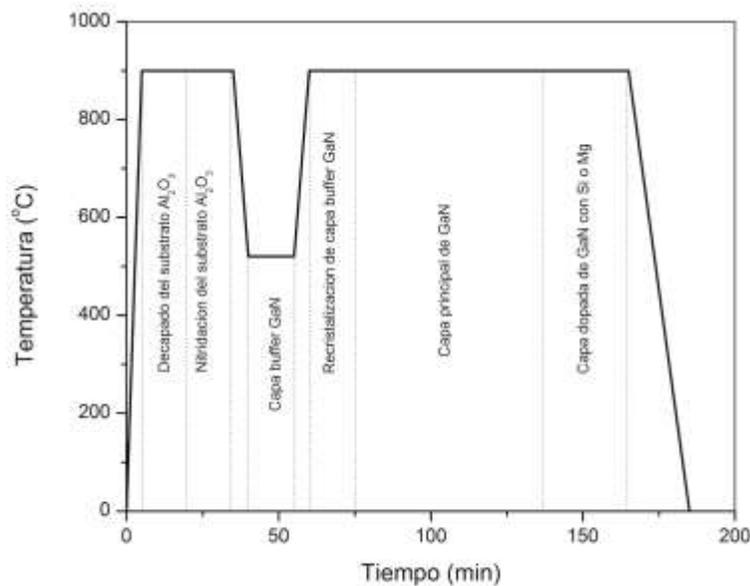


Figura 3.7 Representación esquemática del proceso de crecimiento de las capas de GaN:Si y GaN:Mg.



3.2.4 Crecimiento de la capa InGaN

El crecimiento de películas de InGaN con una alta concentración de indio ha sido de gran interés recientemente para su aplicación en celdas solares. Sin embargo, existen algunos problemas para lograr el depósito de capas epitaxiales InGaN por medio de MOCVD, especialmente, con una alta concentración de indio. Estas complicaciones pueden ser resumidas principalmente en 3 puntos. Primero, el crecimiento de capas InGaN con un alto contenido de indio es complicado por el simple hecho de que la fracción molar de indio no está en función directa de los flujos de TMGa y TMIIn. Segundo, el gran desajuste de red entre los compuestos binarios InN y GaN resulta en la formación de un ancho de banda variable provocando la separación de fases en la película. Tercero, la descomposición térmica del enlace In-N y su re-evaporación de la superficie conlleva a una segregación de indio de la aleación InGaN[78].

Con la finalidad de observar el comportamiento de la incorporación de indio se realizó el crecimiento de películas InGaN usando H_2 y una mezcla de $H_2 + N_2$ como gas portador, como se ha hecho en otros estudios[79]. De todos los crecimientos realizados se han elegido 6 muestras, de las cuales, 3 fueron bajo un flujo de H_2 y las otras 3 con una mezcla de $H_2 + N_2$.

La capa de InGaN fue crecida sobre una capa de GaN. El crecimiento de esta capa de GaN fue similar al descrito anteriormente con modificaciones en el proceso, éstas se encuentran especificadas en la tabla 3.1. Estas modificaciones fueron un mayor tiempo en el crecimiento de la capa buffer (8 min) y una menor presión en la cámara de reacción (70 Torr), estas se efectuaron para lograr un mayor espesor en las capas y mejores características eléctricas y ópticas.



Una vez realizado el crecimiento de la capa GaN se prosiguió con el crecimiento de la capa de InGaN. Esta se realizó a una temperatura de 600°C por un tiempo de 15 min. La presión de la cámara de reacción también se varió entre 30 y 50 Torr. La fracción molar de TMIn fue de $1.15 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$, $1.67 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$, $3.35 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$ para unas velocidades de flujo de 3, 5 y 10 sccm, respectivamente.

Tabla 3.1 Condiciones de crecimiento de las películas InGaN.

Muestra	1617	1618	1619	1621	1622	1627
NH_3 (slm)	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5	1.0
TMGa (sccm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMIn (sccm)	3.0	3.0	3.0	5.0	10.0	10.0
Temperatura	600°C	600°C	600°C	600°C	600°C	600°C
Tiempo de crecimiento	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min
Presión	40 torr	30 torr	40 torr	50 torr	50 torr	50 torr
Gas portador (slm)	3.5 H ₂	3.5 H ₂	3.5 H ₂	3.0 + 1.0 (H ₂ +N ₂)	2.0 + 3.0 (H ₂ +N ₂)	2.0 + 3.0 (H ₂ +N ₂)

Capítulo 4

Caracterización de las películas GaN, GaN:Si, GaN:Mg y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

La caracterización de cada una de las películas obtenidas por el crecimiento epitaxial en un reactor LP-MOCVD, se ha hecho con el propósito de conocer los parámetros ópticos, eléctricos y estructurales. El resultado de este estudio es la selección de las películas que muestren las mejores características para su posible aplicación en celdas solares, asegurando un dispositivo funcional.

4.1 Técnicas de Caracterización

Se da una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas únicamente para el desarrollo de este trabajo. Después de la revisión de cada una de éstas se presenta el análisis de los resultados obtenidos para cada una de las películas.



4.1.1 Difracción de Rayos-X

Esta es una técnica no destructiva para el estudio de materiales que permite conocer su estructura. El fenómeno de difracción de rayos-X es causado por las dispersiones de los electrones de los átomos sin cambio en su longitud de onda. Un rayo difractado es un producto de la dispersión solo cuando ciertas condiciones geométricas se cumplen, lo cual es expresado por la ley de Bragg ($n=2d\sin\theta$). Esta ley describe la condición de interferencia constructiva a partir de varios planos cristalográficos de una red cristalina separados por una distancia d . El patrón de difracción obtenido comprende tanto la posición como la intensidad de los picos de difracción los cuales en base a la propiedad física de cada material en particular permite identificar la estructura del mismo.

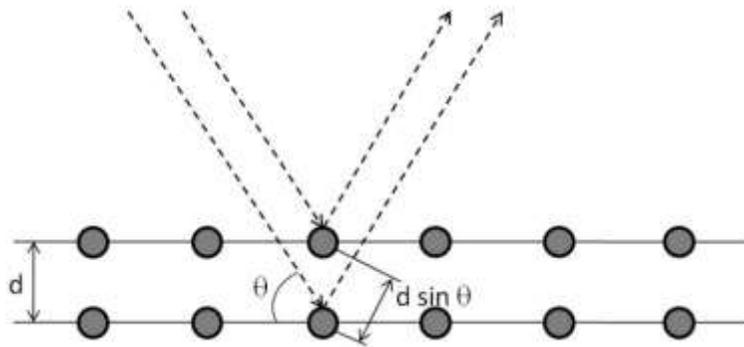


Figura 4.1 Representación esquemática de la condición de Bragg para la difracción [80].

Se realizó el estudio de cada una de las películas por medio de esta técnica con el fin de conocer la estructura cristalina de las mismas, así como el efecto de los dopantes al ser introducidos en la red cristalina. En la figura 4.5 se muestra el difractograma de rayos-X para la muestra correspondiente a la película de GaN crecida a 900°C sin dopar. Las mediciones se obtuvieron haciendo uso de un difractómetro Panalytical X-pert Pro MRD operado con un blanco de Cu, 40 kV y 20 mA.



4.1.2 Fotoluminiscencia

Fotoluminiscencia (PL) es la emisión espontánea de luz de un material semiconductor como resultado de una excitación óptica. La intensidad y energía de excitación son elegidas para estudiar diferentes regiones en la muestra. Cuando luz con la suficiente energía incide sobre el material los fotones son absorbidos creando estados electrónicos. Eventualmente, los electrones pierden la energía adquirida y regresan a su estado base. Si dicha energía es radiativa, entonces, la luz emitida es lo que se conoce como fotoluminiscencia. El espectro PL obtenido proporciona las transiciones de energía las cuáles pueden ser usadas para determinar los niveles electrónicos de energía dentro del material. La intensidad del espectro se relaciona directamente con las velocidades de recombinación radiativas y no-radiativas[81].

Una de las ventajas de esta técnica es su carácter no destructivo. La figura 4.2 ilustra el esquema básico de un equipo de fotoluminiscencia.

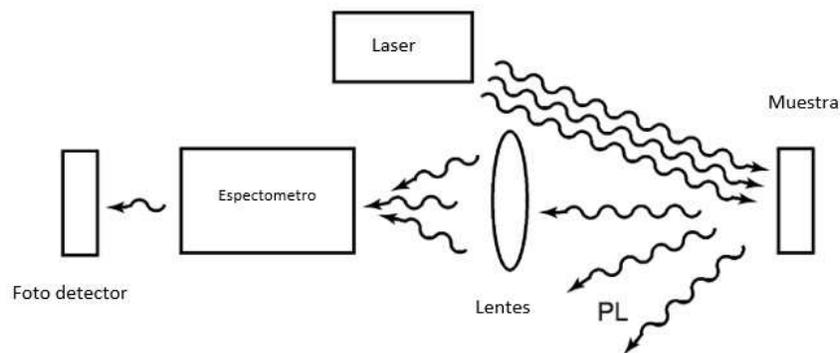


Figura 4.2 Esquema básico de un equipo de fotoluminiscencia.



Las mediciones de fotoluminiscencia fueron realizadas a temperatura ambiente y baja temperatura (12K) en el rango de 350 nm a 600 nm, en un espectómetro 1404 Double Spectrometer con 0.85 m de longitud focal. La fuente de excitación es un láser He-Cd con longitud de onda de 325 nm.

4.1.3 Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica para la caracterización de superficies basada en la medida del cambio de la polarización de la luz al ser reflejada o transmitida por la superficie y es utilizada para obtener el cociente de los coeficientes de reflexión complejos de Fresnel. La medición de los parámetros elipsométricos puede tener un alto grado de exactitud, repetitividad y reproducibilidad. Esto permite obtener el cambio en la fase y la amplitud del campo eléctrico tras la reflexión en el medio con gran exactitud. Esta es la razón de que la elipsometría tenga una alta sensibilidad a la presencia de capas delgadas. Los coeficientes de Fresnel y, por tanto, los ángulos elipsométricos, dependen del ángulo de incidencia, del índice de refracción complejo del material y del espesor de cada una de las capas. El análisis de las medidas elipsométricas se basa en el cálculo de los coeficientes de reflexión Fresnel. Las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3 que relacionan los parámetros elipsométricos permiten obtener el valor del índice de refracción y espesor[82].

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (4.1)$$

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (4.2)$$

$$\Delta = \phi_p - \phi_s \quad (4.3)$$

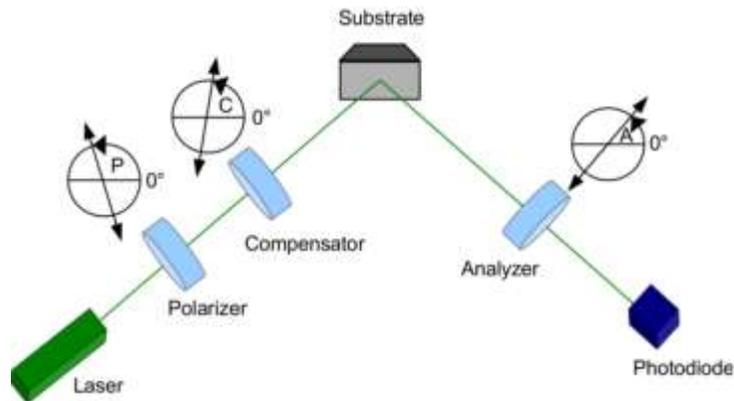


Figura 4.3 Configuración de un elipsómetro.

Para conocer el espesor y el índice de refracción de las películas GaN, GaN:Si y GaN:Mg, se realizaron mediciones en un Elipsómetro de ángulo variable L2W16S633 (Gaertner Scientific & Co.) cuya fuente de luz es un láser He-Ne y un diodo láser, con 632.8 nm y 824.3 nm de longitud de onda, respectivamente. Dicho equipo tiene la capacidad de medir en un rango que va desde 80° hasta 45° del ángulo de incidencia. El uso de ambas longitudes de onda para la medición de los parámetros ópticos se hace con la finalidad de lograr una mayor precisión de dichos parámetros y que resultan de suma importancia para la obtención del espesor (d) e índice de refracción (n).

4.1.4 Espectroscopía Raman

Esta técnica de caracterización se basa en la dispersión inelástica de luz monocromática usualmente proveniente de un láser. La dispersión inelástica se refiere al cambio de frecuencia de los fotones provenientes del láser como resultado de su interacción con el material de interés. Los fotones son absorbidos por la muestra para ser reemitidos después. La frecuencia de los fotones reemitidos sufre un cambio hacia valores mayores o menores con respecto a su frecuencia original, lo que es conocido como efecto Raman. Este cambio proporciona



información acerca de la vibración, rotación o frecuencia de las moléculas del material. Esta técnica es ideal para el estudio de semiconductores. La eficiencia de la dispersión es más alta en cristales con enlaces covalentes que en cristales iónicos, porque los electrones de valencia están menos localizados y la fluctuación mayor de la polarizabilidad puede ser inducida por la vibración de la red. Desde este punto de vista, los semiconductores III-nitruros son aptos para estudios de dispersión Raman, ya que el enlace químico es una mezcla de enlace covalente y enlace químico.

Normalmente el compuesto GaN cristaliza en la estructura hexagonal (grupo espacial $C_{6v}^4 - P6_3mc$) con cuatro átomos dentro de su celda unitaria. En el punto $k=0$ la teoría de grupos predice los siguientes 8 modos de vibración: $2A_1+2B_1+2E_1+2E_2$ de los cuales uno de A_1 , uno de E_1 y dos de E_2 se consideran modos activos Raman. Un conjunto formado por A_1 y B_1 corresponden a fonones acústicos. Los modos B_1 son denominados silenciosos. Los modos A_1 y B_1 que son activos en Raman también son activos en IR (modos polares) y por ende muestran una dispersión angular, es decir, que las energías de estos modos depende de la dirección de propagación que es relativa al eje óptico[83].

Los espectros Raman de cada una de las películas fueron obtenidos a temperatura ambiente usando un láser He-Ne de 632.8 nm (Horiba Jobin Yvon HR800).

4.1.5 Absorción Óptica

Los materiales semiconductores se comportan como transparentes para aquellos fotones con energías por debajo de su ancho de banda y como altamente absorbentes con los fotones que exceden el valor de energía de ancho de banda. La absorción banda a banda involucra el desprendimiento de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción resultando en la creación de un par electrón-hueco. En otras palabras, rompe el enlace liberando



al electrón que a su vez se moverá a través del cristal. El espectro de absorción óptica proporciona información acerca de la energía del ancho de banda y la densidad de estados dentro del material.

La caracterización de absorbancia UV-Visible se realizó en el rango de longitud de onda de 200 - 1200 nm a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro UV-Vis V-670 de doble haz para las películas de GaN, GaN:Si, GaN:Mg.

4.1.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido se generan imágenes aprovechando la emisión de electrones (electrones secundarios) de una muestra cuando en ella se hace incidir un haz enfocado de electrones de alta energía. La muestra puede entonces emitir rayos-X, los cuales pueden ser analizados para obtener información acerca de la composición del material. Cada señal del SEM es captada con un detector apropiado (figura 4.4).

La emisión de electrones y de rayos-X de la muestra se produce por las colisiones de electrones del haz incidente con los electrones de los átomos del material de la muestra. Algunas de las colisiones son elásticas de modo que algunos de los electrones del haz primario pueden salir de la superficie de la muestra sin pérdida importante de energía y estos se les conoce como electrones reflejados. Pero la mayoría de las colisiones son inelásticas y, entre otros efectos, originan emisión de electrones de baja energía conocidos como electrones secundarios. El estudio de superficies, estructura cristalina, composición química y comportamiento eléctrico es uno de los usos más comunes de la microscopía electrónica de barrido a partir de la detección de electrones secundarios[84].

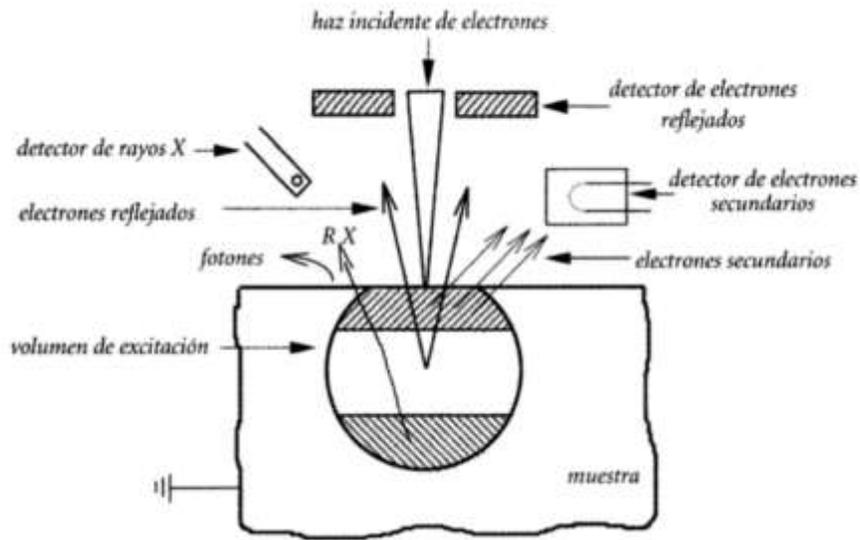


Figura 4.4 Representación esquemática de la emisión de electrones, rayos-X y de fotones por la interacción de un haz incidente de electrones con la muestra[84].

4.2 Análisis de resultados

Rayos-X

El espectro resultante indica que el pico de mayor intensidad se encuentra en el ángulo de difracción 34.49° seguido de otro con menor intensidad en 70.85° y que corresponden a las direcciones (0002) y (0004), respectivamente. De lo anterior se puede relacionar directamente que la estructura presente en la película es hexagonal que corresponde a la fase estable de GaN. Sobre los espectros también se registran los picos correspondientes al sustrato de zafiro ubicados en los ángulos 41.7° y 90.7° . Además, en virtud de que los picos de difracción están bien definidos y no existen reflexiones en otras direcciones o planos cristalográficos, se infiere de esta forma la buena calidad cristalina del material.

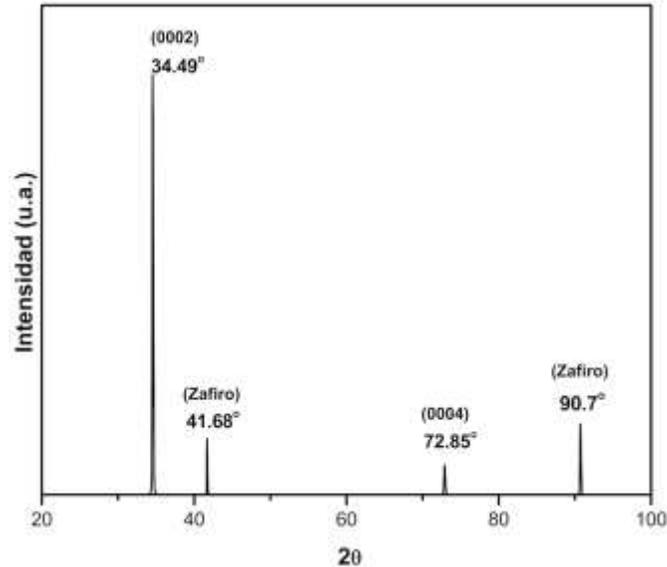


Figura 4.5 Patrón de difracción de rayos-X de la capa de GaN crecida sobre zafiro (Al_2O_3).

Los patrones de difracción de rayos-X que corresponden a las películas GaN:Si se muestran en la figura 4.6. Estas muestras presentan un pico ubicado en 34.54° que corresponde a la dirección (0002) y otro en 72.8° de la dirección (0004). La figura 4.7 muestra de igual forma el resultado del estudio de rayos-X para las películas GaN:Mg que presentan un pico en 34.54° y otro pico en 72.9° . La intensidad y posición de los picos es comparable con los de la película de GaN sin dopar manteniendo así una buena calidad cristalina en las películas a pesar de los dopantes.

En las figuras 4.8 y 4.9 se observan los difractogramas de rayos-X para las películas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidas usando H_2 y una mezcla de H_2 y N_2 como gas portador. Estos difractogramas fueron obtenidos en el mismo rango (2θ) que los correspondientes a las películas de GaN, GaN:Si y GaN:Mg pero que a diferencia de los anteriores en estos se realizó acercamiento cerca del pico 34.56° con la finalidad de apreciar de forma clara la presencia de

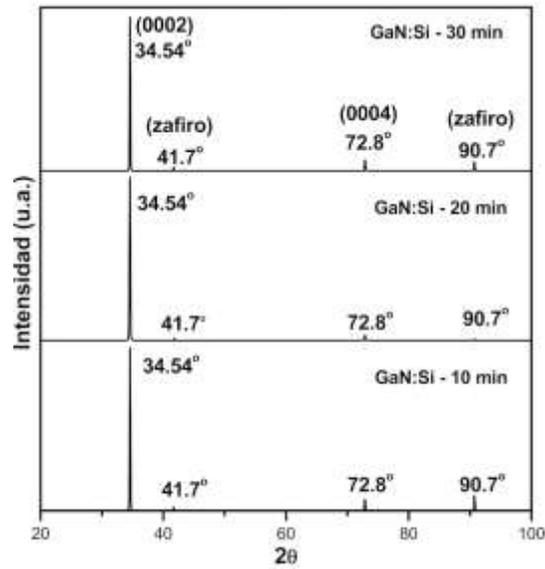


Figura 4.6 Patrón de difracción de rayos-X de las capas de GaN impurificadas con silicio y crecidas sobre zafiro variando el tiempo de crecimiento: a)30, b)20 y c)10min.

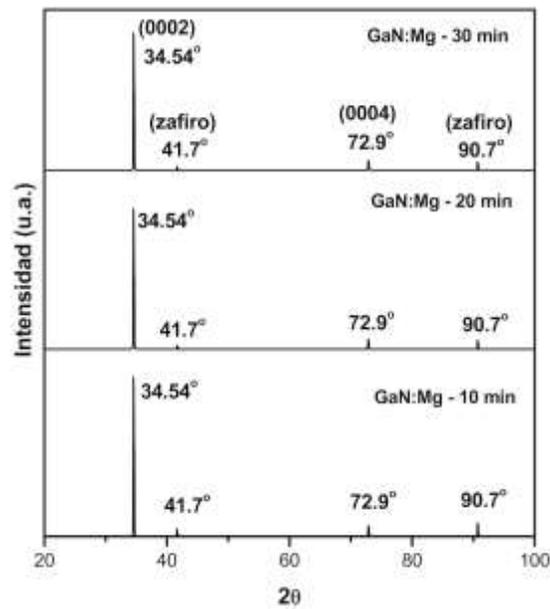


Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos-X de las capas de GaN impurificadas con magnesio y crecidas sobre zafiro variando el tiempo de crecimiento: a) 30, b) 20 y c) 10 min.



la capa $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. En ellos se observa los picos correspondientes a la difracción de In en la dirección (101) y GaN (0002) ubicados en 32.9° y 34.56° , respectivamente, los cuáles se mantienen constantes en las 6 muestras. A partir de la ubicación del pico de difracción de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, mismo que es variable, se puede conocer la concentración de indio usando para ello una aproximación de la ley de Vegard[85]. La relación de la posición del pico con la concentración se muestran en la tabla 4.1.

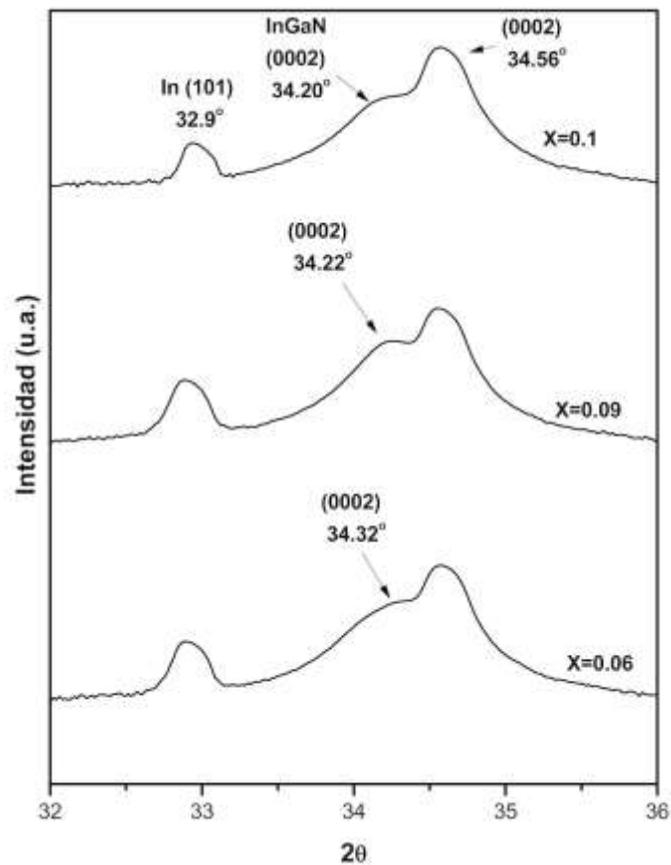


Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos-X de las películas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidas sobre GaN a una temperatura de 600°C usando H_2 como gas portador.

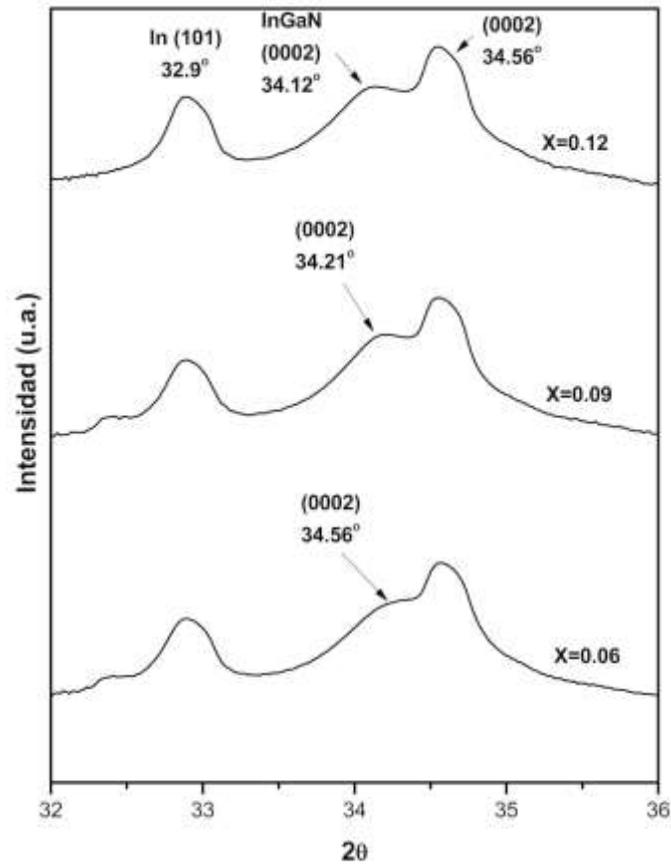


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos-X de las películas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidas sobre GaN a una temperatura de 600°C usando una mezcla de $\text{H}_2 + \text{N}_2$ como gas portador.

Tabla 4.1 Concentraciones de In a partir de la posición del pico de difracción de la capa $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Muestra	1617	1618	1619	1621	1622	1627
x	0.09	0.1	0.07	0.06	0.09	0.12
2θ	34.22	34.20	34.32	34.34	34.21	34.12



Fotoluminiscencia

La figura 4.10 muestra el espectro de la capa de GaN sin dopar crecida a una temperatura de 900°C con una presión de 100 Torr. El pico de luminiscencia ubicado en 363.5 nm (3.41 eV) corresponde a la transición banda a banda del material. La banda amarilla que es característica de este material se encuentra en 575.5 nm (2.15 eV) y se atribuye principalmente a vacancias de galio [86]. En el espectro se identifican también diferentes picos en las longitudes de onda de 472, 444.5 y 416 nm.

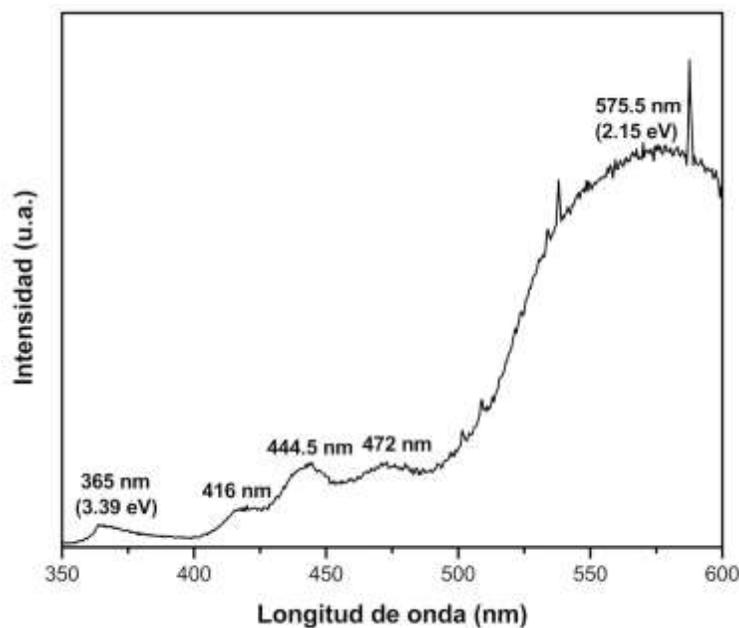


Figura 4.10 Espectro de fotoluminiscencia obtenido a temperatura ambiente de la capa de GaN crecida a una temperatura de 900°C sobre un sustrato de zafiro.

Se realizó la obtención del espectro de fotoluminiscencia a baja temperatura (12K) para la película de GaN sin dopar con el propósito de verificar si la contribución de los picos ubicados 416, 444.5 y 472 nm que fueron obtenidos a temperatura ambiente corresponden a alguna transición o son resultado de las condiciones propias de la medición. Dado que en el

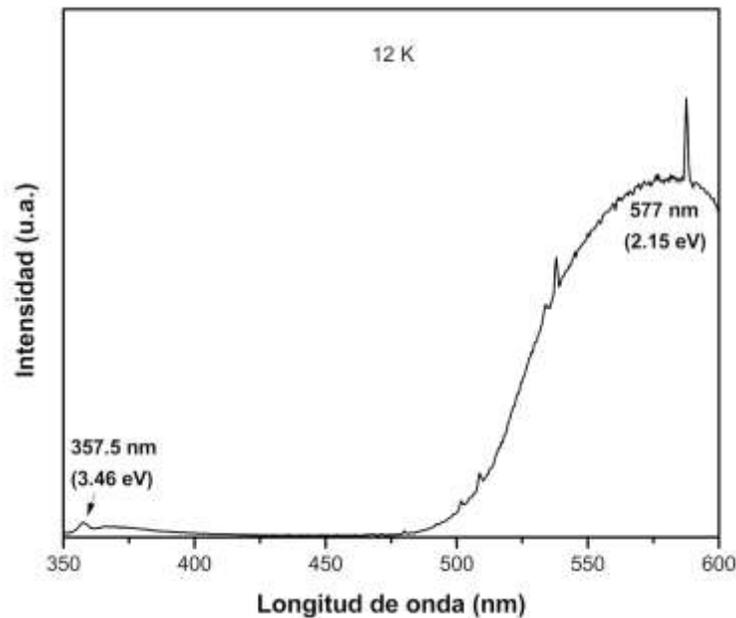


Figura 4.11 Espectro de fotoluminiscencia obtenido a baja temperatura (12K) de la capa de GaN crecida a una temperatura de 900°C sobre un sustrato de zafiro.

espectro obtenido (figura 4.11) los picos han desaparecido se comprueba que no corresponden a transiciones dentro del material. El valor correspondiente a la transición banda a banda y banda amarilla se han desplazado hacia menores longitudes de onda como efecto de la baja temperatura, ubicándose para la transición banda a banda en 357.5 nm.

En la figura 4.12 se observan los espectros de fotoluminiscencia para cada una de las capas de GaN:Si donde se aprecian dos picos de luminiscencia ubicados en 365 y 565 nm. El silicio introduce un nivel donador superficial (~ 30 meV) dentro de la banda prohibida de GaN produciendo una transición desde nivel donador hacia la banda de valencia[54]. Esta transición tiene un valor de energía (~ 3.36 eV) muy cercano al de la transición banda a banda (~ 3.39 eV) lo que explica el ensanchamiento del pico de luminiscencia ubicado en 365 nm, el cual contiene ambas transiciones.

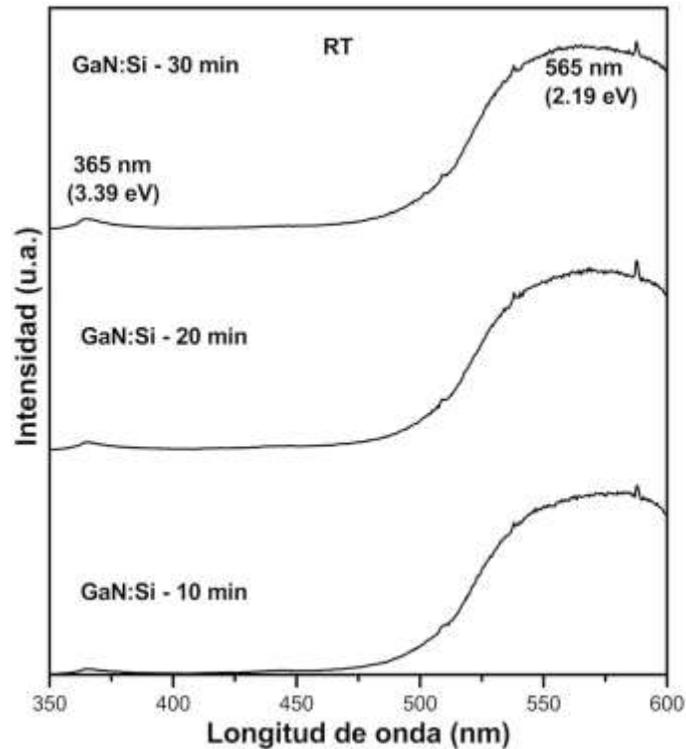


Figura 4.12 Espectro de fotoluminiscencia obtenido a temperatura ambiente de la capa GaN dopada con silicio y crecida sobre zafiro variando el tiempo de crecimiento: a)30, b)20 y c)10 min.

El resultado del estudio de las capas de GaN:Mg mediante fotoluminiscencia se muestran en los espectros de la figura 4.13. El pico de luminiscencia ubicado en 427 nm (2.9 eV) se atribuye al nivel aceptor introducido por el magnesio dentro de la banda prohibida de GaN y que es responsable de la luminiscencia azul del material.

De acuerdo a Z. Zhong et al. [87] el magnesio introduce un nivel aceptor de energía cercano a 200 meV, lo que resulta en un pico de luminiscencia azul ubicado en ~ 3.2 eV a temperatura ambiente. S.S. Liu et al. [88] han observado un desplazamiento de esta emisión azul hacia valores menores de energía (~ 2.9 eV) que se atribuye a la generación de niveles

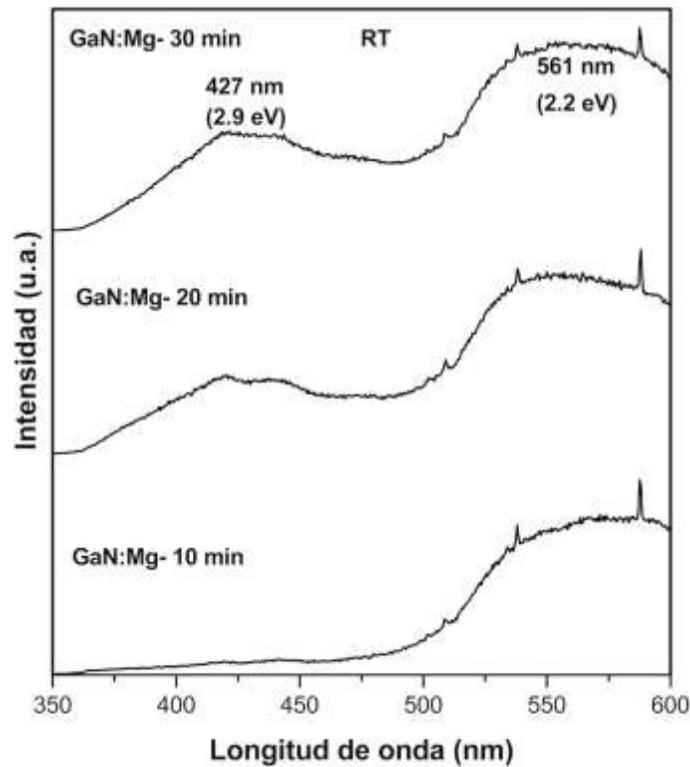


Figura 4.13 Espectro de fotoluminiscencia obtenido a temperatura ambiente de la capa GaN dopada con magnesio y crecida sobre zafiro variando el tiempo de crecimiento: a) 30, b)20 y c)10 min.

profundos dentro de GaN resultado de la incorporación de magnesio.

Espectroscopía Raman

En el espectro Raman para la película de GaN sin impurificar se identifican los picos ubicados en 143.5, 533, 558, 568.5 y 746 cm^{-1} y que corresponden a los modos de vibración $E_2(\text{bajo})$, $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{alto})$, $E_1(\text{LO})$, respectivamente. Los picos ubicados en 416 y 657 cm^{-1} han sido atribuidos al sustrato de zafiro[90].

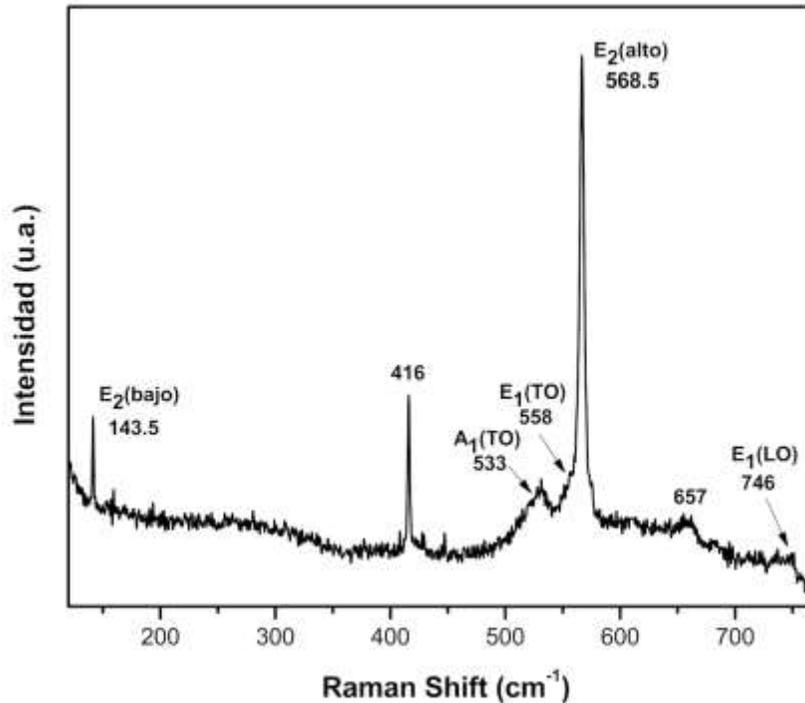


Figura 4.14 Espectro Raman de la película GaN sin impurificar.

En la tabla 4.2 se presentan los modos de vibración Raman que han sido reportados en la literatura para películas GaN de estructura hexagonal y se hace una comparación con los obtenidos experimentalmente en este trabajo. Es importante señalar que el estudio por esta técnica no ha demostrado tener valores precisos para cada uno de los modos Raman de GaN y que la configuración experimental al momento de hacer la medición puede ser la responsable de esta incertidumbre sumado a la calidad cristalina y esfuerzos de las películas.

Las figuras 4.15 y 4.16 muestran los espectros Raman que corresponden a las películas de GaN impurificadas con silicio y magnesio, respectivamente. Los resultados muestran la aparición de los mismos modos de vibración presentados por la capa de GaN sin impurificar (tabla 4.2) a excepción del modo E₁(LO), el cual se pierde en las películas impurificadas y

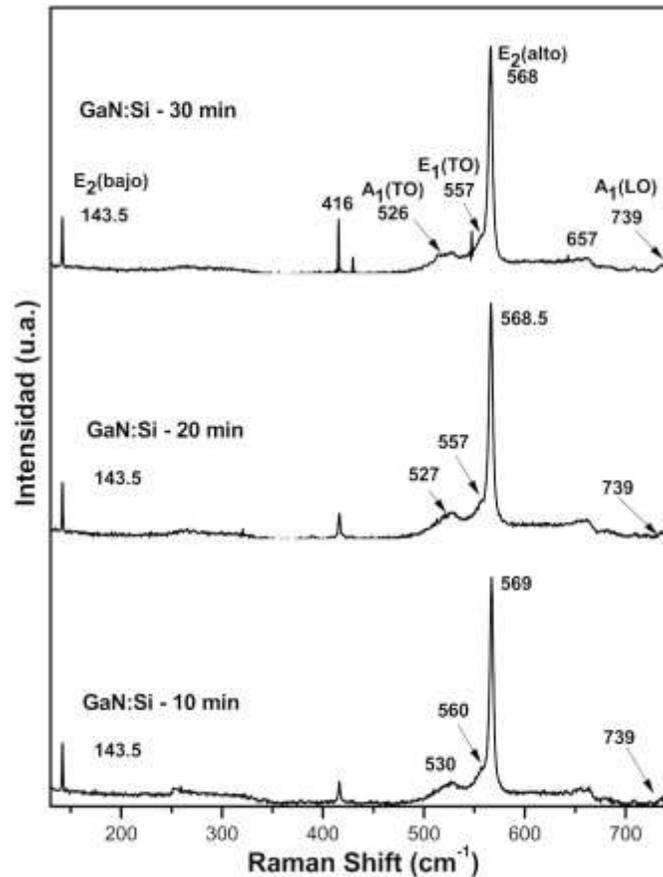


Figura 4.15 Espectro Raman de las películas de GaN:Si crecidas sobre un sustrato de zafiro a 900°C manteniendo un flujo constante de $H_2:SiH_4$ y variando únicamente el tiempo de depósito: a)30, b)20 y c)10 min.

en su lugar aparece el modo $A_1(LO)$. La tabla 4.4 muestra los resultados de los modos de vibración para las películas de GaN impurificadas.

De acuerdo con L. Tung y colaboradores la espectroscopía Raman es considerada como una poderosa técnica para examinar la calidad cristalina y monitorear los esfuerzos residuales presentes en las capas de GaN. El ancho del pico que corresponde al modo $E_2(alto)$ se utiliza

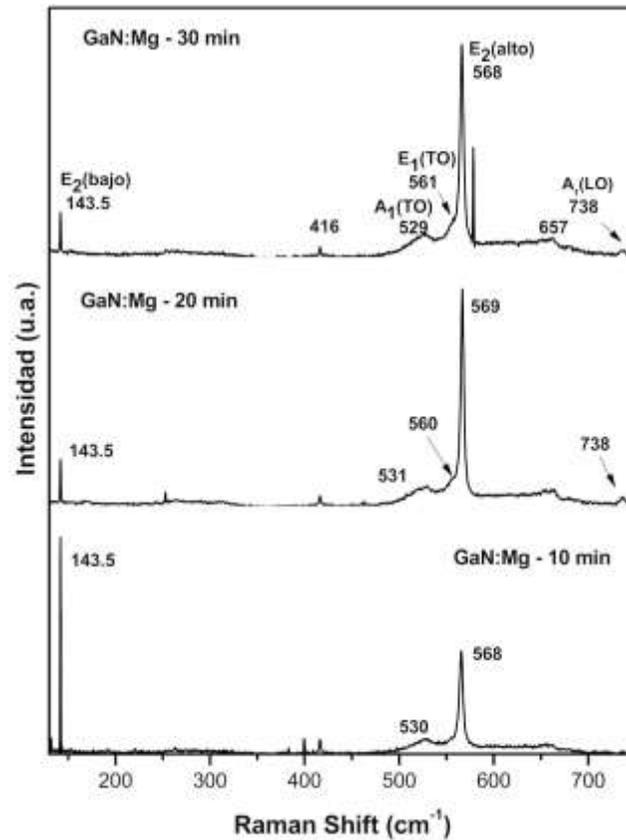


Figura 4.16 Espectro Raman de las películas GaN:Mg crecidas sobre un sustrato de zafiro a 900°C manteniendo un flujo constante de Cp₂Mg y variando únicamente el tiempo de depósito: a)30, b)20 y c)10 min.

para analizar los defectos presentes en la red cristalina, mientras que su desplazamiento sirve para monitorear el esfuerzo de la película que es resultado del desajuste de red y desajuste del coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y la película, afectando de forma directa las propiedades ópticas y eléctricas del material [94].

Para una película de GaN sin esfuerzos el valor del modo de vibración E₂(alto) ha sido reportado en 567.6 cm⁻¹ a temperatura ambiente[95]. El desplazamiento de este pico hacia



Tabla 4.2 Frecuencias Raman (cm^{-1}) para películas GaN.

E ₂ (bajo)	144	145	143	144	143.5
A ₁ (TO)	531.8	533	533	533	533
E ₁ (TO)	558.8	559	559	561	558
E ₂ (alto)	567.6	568	568	569	568.5
A ₁ (LO)	734			735	
E ₁ (LO)	741		726	743	746
Ref.	[89]	[91]	[92]	[93]	GaN

Tabla 4.3 Frecuencias Raman (cm^{-1}) de la capas GaN:Si.

E ₂ (bajo)	143.5	143.5	143.5
A ₁ (TO)	526	527	530
E ₁ (TO)	557	557	560
E ₂ (alto)	568	568.5	569
A ₁ (LO)	739	739	739
	GaN:Si(30 min)	GaN:Si(20 min)	GaN:Si(10 min)

Tabla 4.4 Frecuencias Raman (cm^{-1}) de la capas GaN:Mg.

E ₂ (bajo)	143.5	143.5	143.5
A ₁ (TO)	529	531	530
E ₁ (TO)	561	560	
E ₂ (alto)	568	569	568
A ₁ (LO)	738	738	
	GaN:Mg(30 min)	GaN:Mg(20 min)	GaN:Mg(10 min)



valores de frecuencia más altos corresponde a un esfuerzo de compresión en la película mientras que de forma opuesta corresponde a un esfuerzo de tensión.

En base a lo anterior se explica el desplazamiento hacia valores de frecuencia más altos que 567.6 cm^{-1} para las películas GaN, GaN:Si y GaN:Mg, como se muestra en las tablas 4.2 y 4.4, lo que indica que existe un esfuerzo de compresión en las películas producto de haber usado zafiro (plano c) como sustrato. Por otro lado, el ancho del pico del modo $E_2(\text{alto})$ resultó estar muy definido para cada uno de los espectros Raman lo que se atribuye a la buena calidad cristalina de las películas.

Elipsometría

Las tablas 4.5, 4.6 y 4.7 recopilan los resultados obtenidos por esta técnica para cada una de las películas.

Tabla 4.5 Espesor e índice de refracción obtenidos para las películas de GaN.

Muestra	Espesor (nm)	$n_1(632.8\text{nm})$	$n_2(824.3\text{nm})$	Ángulos de medición
GaN	731.54	2.29	2.33	$80^\circ \rightarrow 45^\circ$

Tabla 4.6 Espesor e índices de refracción obtenidos para las películas de GaN:Si.

Muestra	Espesor (nm)	$n_1(632.8\text{nm})$	$n_2(824.3\text{nm})$	Ángulos de medición
GaN:Si (30min)	1168.2	2.33	2.28	$80^\circ \rightarrow 55^\circ$
GaN:Si (20min)	1074.6	2.20	2.43	$80^\circ \rightarrow 55^\circ$
GaN:Si (10min)	741.7	2.26	2.34	$80^\circ \rightarrow 55^\circ$



Tabla 4.7 Espesor e índices de refracción obtenidos para las películas de GaN:Mg.

Muestra	Espesor (nm)	$n_1(632.8\text{nm})$	$n_2(824.3\text{nm})$	Ángulos de medición
GaN:Mg (30min)	1165.5	2.34	2.27	$80^\circ \rightarrow 60^\circ$
GaN:Mg (20min)	1082.9	2.19	2.41	$80^\circ \rightarrow 50^\circ$
GaN:Mg (10min)	740.4	2.27	2.34	$80^\circ \rightarrow 55^\circ$

Absorbancia

Mediante esta técnica fue posible conocer el ancho de banda óptico de las películas GaN, GaN:Si y GaN:Mg crecidas en el reactor LP-MOCVD. El resultado obtenido fue de 3.40 eV como se aprecia en la figura 4.17 mismo que es comparable con el reportado por Maruska y Tietjen [27] de 3.39 eV.

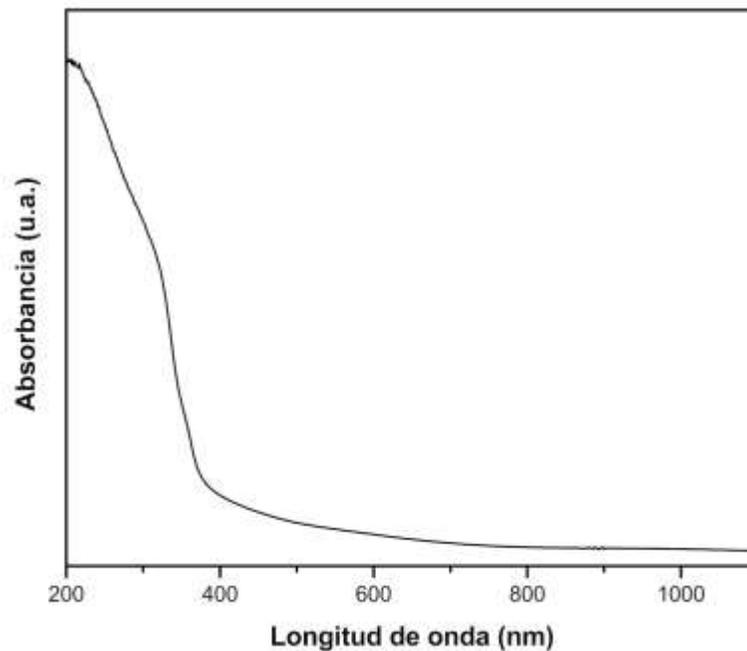


Figura 4.17 Absorbancia UV-Vis de la película de GaN crecida sobre un sustrato de zafiro a 900°C .



Este valor experimental de ancho de banda prohibida fue calculado mediante la extrapolación de la pendiente en la gráficas $(\alpha h\nu)^2$ vs energía $(h\nu)$ (fig.4.18), donde el punto de intersección entre la recta y el eje energía corresponderá al valor del ancho de banda óptico[96, 97]. Los resultados de las mediciones respecto a las muestras impurificadas con Si y Mg nos dan resultados similares en el valor del ancho de banda de la muestra de GaN, es decir, un valor de 3.39 eV.

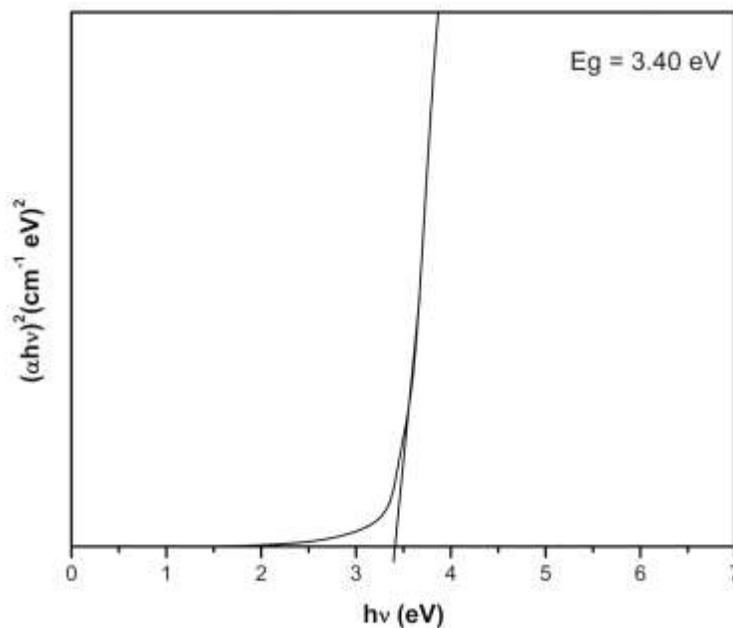


Figura 4.18 $(\alpha h\nu)^2$ vs Energía $(h\nu)$ de la película de GaN crecida sobre un substrato de zafiro a 900°C .



Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido en un Scanning Electron Microscope Auriga Gemini para la muestra 1622 en la que se creció una película de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a 600°C sobre GaN usando una mezcla de H_2+N_2 como gas portador.

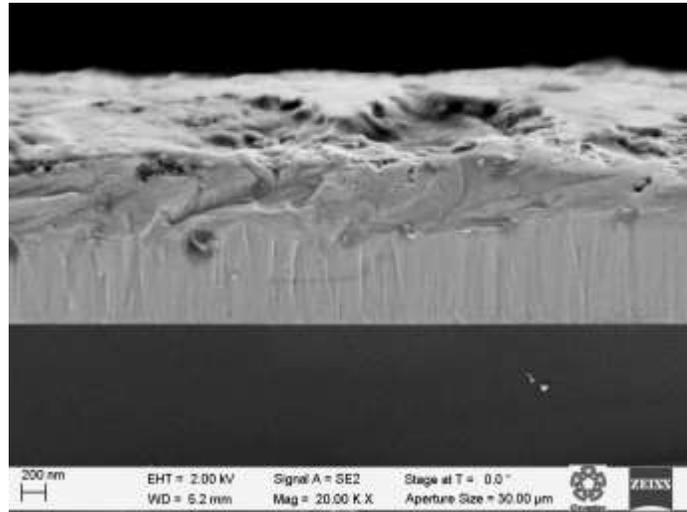


Figura 4.19 Imagen SEM de la sección transversal de la muestra 1622.

En la figura 4.19 se observa la sección transversal de la muestra 1622 que corresponde a la película de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecida a 600°C entre dos capas de GaN. El corte transversal se realizó mediante un disco con punta de diamante generando daños en la muestra por lo que es difícil identificar cada una de las capas. A continuación, se buscó la zona con menos daños y se realizó un análisis por EDS con el propósito de identificar las capas de la estructura, así como su composición química.

En el análisis por EDS, como se puede observar en la imagen 4.20, se demuestra la presencia de las capas GaN y InGaN, donde la segunda es identificada en la zona de color rojo



lo cual se atribuye a la presencia de indio en esa región, mientras que el color amarillo indica la presencia de galio.

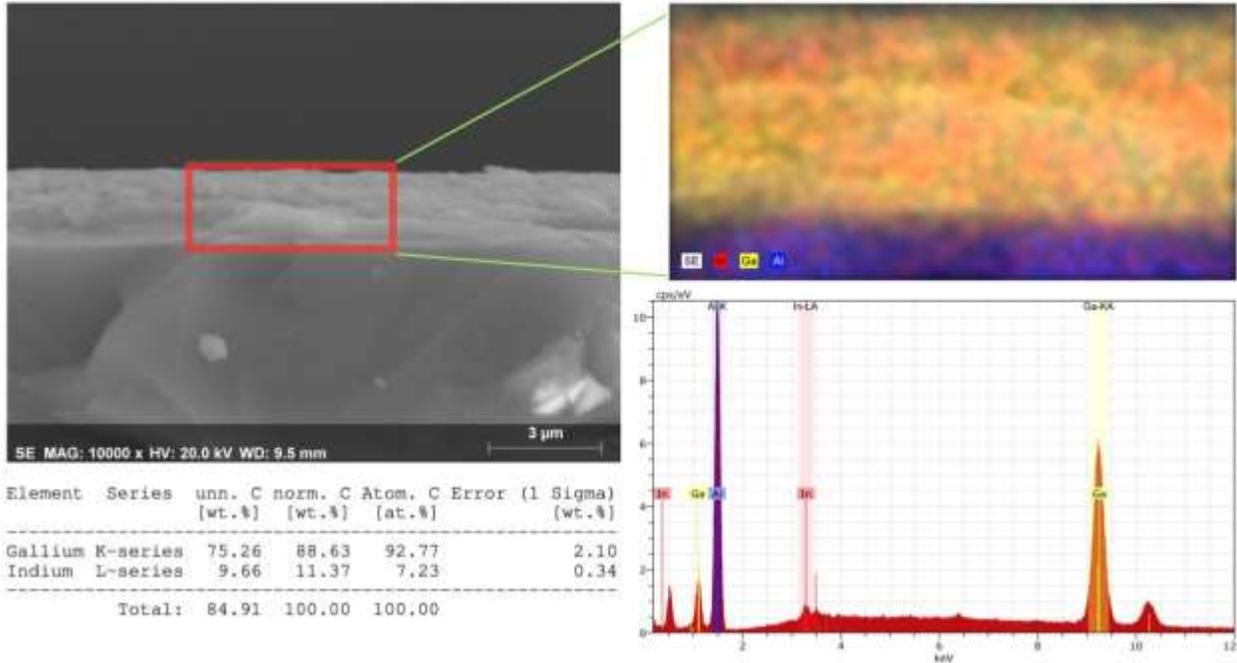


Figura 4.20 Análisis EDS de la muestra 1622.



4.3 Discusión de resultados

A partir de la caracterización de las películas de GaN, GaN:Si, GaN:Mg y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, se comprobó que las condiciones de crecimiento seleccionadas han sido bastante buenas dado que se obtuvieron capas de alta calidad cristalina. Lo anterior se corrobora a través de los difractogramas obtenidos de la técnica de rayos-X y en los cuáles se observa que el pico más intenso se encuentra ubicado en 34.49° para la capa de GaN y 34.54° para las capas de GaN dopadas con silicio y magnesio. Este pico corresponde a la dirección (0002) del material. También existe la presencia de otro pico, de menor intensidad, ubicado en 72.85° para la capa de GaN y 72.9° para las capas GaN:Si y GaN:Mg, que corresponde a la dirección (0004). En virtud de que en los difractogramas no existe contribución de otros picos correspondientes a otras direcciones de crecimiento se atribuye la alta calidad cristalina de las películas. La fase identificada es hexagonal, que corresponde a la fase estable del compuesto y la dirección de crecimiento se realiza a lo largo del plano c .

Con el propósito de confirmar la estructura hexagonal del compuesto se realizaron mediciones usando la técnica de espectroscopía Raman para cada una de las películas. Los resultados obtenidos han sido mostrados y comparados con los reportados en la literatura en las tablas 4.2 y 4.4. Para compuestos GaN con estructura hexagonal la teoría de grupos predice los siguientes 8 modos de vibración: $2A_1+2B_1+2E_1+2E_2$ de los cuales uno de A_1 , uno de E_1 y dos de E_2 se consideran modos activos Raman[83]. En base a lo anterior se puede comprobar mediante los modos activos Raman presentes en las películas GaN, GaN:Si y GaN:Mg que la fase es hexagonal como se había observado en los resultados obtenidos por rayos-X.



Fue posible conocer el tipo de esfuerzo presente en las películas mediante los resultados de espectroscopia Raman y el modo activo $E_2(\text{alto})$. El ancho del pico se atribuye directamente a la calidad cristalina del compuesto y su desplazamiento hacia menores o mayores valores indica un esfuerzo de tensión o compresión, respectivamente, y que es resultado del desajuste de red y coeficiente de expansión térmica entre sustrato y película. Se ha demostrado que para una película de GaN sin esfuerzos la ubicación de este pico es 567.6cm^{-1} a temperatura ambiente[94, 95]. En las figuras 4.14, 4.15 y 4.16, se muestran los espectros Raman de las películas GaN, GaN:Si y GaN:Mg. En estos se identifica un desplazamiento del pico $E_2(\text{alto})$ hacia valores mayores lo que indica que las películas se encuentran en compresión, lo cual es de esperarse dado que el sustrato utilizado fue zafiro. Lo anterior se confirma con los picos ubicados en 416 y 657cm^{-1} que han sido atribuidos al zafiro[90]. La contribución del sustrato de zafiro también se observa en los difractogramas de rayos-X a través de los picos ubicados en 41.7° y 90.7° .

El ancho de banda prohibido del material se observa en los espectros de fotoluminiscencia en las cuales se identifica un pico ubicado en 365nm (3.39eV) que es atribuido a la transición banda a banda del material como se observa en las figuras 4.10 y 4.12[86]. Lo anterior se pudo confirmar haciendo uso de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs Energía ($h\nu$) (figura 4.18) la cual fue obtenida a partir del espectro de absorbancia (figura 4.18) dando un valor de 3.40eV que es comparable con el obtenido por fotoluminiscencia y con el reportado en la literatura[27].

Por medio de fotoluminiscencia se ha podido conocer la contribución de impurezas y defectos dentro del material. El pico de fotoluminiscencia ubicado en 575.5nm (2.15eV) para la capa de GaN (figura 4.10) corresponde a la banda amarilla que es característica de este compuesto y que es atribuida principalmente a vacancias de galio[86]. Los picos de fotoluminiscencia ubicados en 416 , 444.5 y 472nm se atribuyen a las condiciones en que fue



realizada la medición y también al substrato utilizado. Lo anterior fue comprobado con la obtención del espectro de fotoluminiscencia a baja temperatura (12K) en donde la contribución de estos picos desapareció, los cuales de haber correspondido a alguna transición dentro del material se habrían mantenido únicamente sufriendo un ligero desplazamiento hacia menores longitudes de onda.

El espesor e índice de refracción de cada una de las películas fue obtenido con ayuda de la técnica de elipsometría. Para la película de GaN se obtuvo un valor de 2.29 de índice de refracción el cuál es bastante aceptable comparado con el valor reportado en la literatura para este compuesto que es de 2.3. Las variaciones en el índice de refracción de las películas de GaN:Si y GaN:Mg se atribuye al efecto de la incorporación de los átomos de silicio y magnesio en la estructura cristalina del GaN.

Otra forma en que se pudo observar el efecto del silicio y magnesio en las películas fue a través de mediciones de fotoluminiscencia. La figura 4.12 muestra los espectros correspondientes a las capas GaN:Si y en ellos se observa la presencia de la banda amarilla ubicada en 565 nm y la transición banda a banda en 365 nm. Dado que el silicio introduce un nivel donador muy superficial en GaN ($\sim 30\text{meV}$) su valor de energía es tan cercano al de la transición banda a banda que no se distingue. En la figura 4.13 se observan los espectros de las películas GaN:Mg en los cuáles se identifica nuevamente la banda amarilla ubicada en 561 nm. La contribución del magnesio se identifica únicamente en las capas de 20 y 30 min ubicándose en 427 nm (2.9 eV), es decir, un nivel aceptor profundo de $\sim 400\text{meV}$. La generación de niveles profundos como consecuencia de la incorporación de magnesio ya ha sido explicado anteriormente. La desaparición del pico de luminiscencia del magnesio en la capa de 10 min se atribuye a que el espesor de la capa es pequeño que lo que se detecta en el



espectómetro es solamente el daño estructural presente en la interfaz de GaN:Mg/GaN.

Por otra parte, en los difractogramas de rayos-X de las películas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se puede observar la contribución de la capa GaN con el pico ubicado en 34.56° que corresponde a la dirección (0002) lo que es de esperarse dado que la aleación ha sido crecida sobre una capa de GaN. El pico ubicado en 32.9° corresponde a la dirección (101) del indio y su aparición se atribuye a la formación de pequeñas gotas de indio en la superficie de la capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ lo que es causado por la descomposición del enlace In-N y la posterior nucleación del indio[78]. La posición del pico de difracción que corresponde a la dirección (0002) de la capa $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ estará relacionada directamente con la concentración de indio la cual se puede obtener mediante una aproximación de la ley de Vegard y las constantes de red de los compuestos binarios y ternario (Anexo A). Para las muestras crecidas bajo un flujo de H_2 como gas portador la concentración de indio fue más alta (10%) en la muestra 1618 crecida a menor presión, mientras que la concentración fue menor cuando la presión fue más alta y además se aumentó el flujo de amoníaco (muestra 1619). En las muestras crecidas con una mezcla de $\text{H}_2 + \text{N}_2$ como gas portador se observó que al usar un flujo mayor de N_2 con respecto al de H_2 favoreció la obtención de películas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con mayor concentración de indio. Otras condiciones que atribuyeron a la obtención de mayor concentración de indio fue el aumento del flujo de TMIIn y el flujo de amoníaco, con lo que se pudo obtener películas con hasta 12% de indio.

El estudio de cada una de las capas de III-nitruros crecidas por medio de la técnica LP-MOCVD permite conocer que condiciones de crecimiento son las adecuadas para la obtención de capas epitaxiales de alta calidad para ser aplicadas en la fabricación de celdas solares. Estudios recientes, fuera de este trabajo de tesis, han mostrado como eliminar la capa de indio presente en las películas.



4.4 Conclusiones

La presente tesis tuvo como principal objetivo el crecimiento de películas delgadas de alta calidad del grupo de semiconductores III-nitruros mediante la técnica LP-MOCVD, además de su caracterización óptica, estructural y eléctrica, con la finalidad de obtener uniones P-N o PIN para su posible aplicación en celdas solares.

La técnica LP-MOCVD fue empleada para la síntesis de las películas estudiadas en este trabajo, debido a que actualmente es una de las opciones más viables para la transferencia tecnológica a la industria de celdas solares de semiconductores III-nitruros, ya que es posible crecer estructuras abruptas aunado a velocidades de crecimiento elevadas, además que es posible el crecimiento en obleas de manera simultánea. El reactor utilizado está debidamente estructurado y optimizado para el crecimiento de III-nitruros.

En este trabajo se han estudiado las principales características ópticas, estructurales y eléctricas de películas de GaN, GaN-n y GaN-p, además del ternario de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecidas sobre un substrato de zafiro plano c usando la técnica de depósito químico LP-MOCVD.

Los resultados de rayos X nos muestran películas epitaxiales de alta calidad cristalina. Las constantes de la red de GaN obtenidas están en concordancia con los resultados que han sido publicados por otros estudios, los anchos medios de los difractogramas son una excelente señal de la alta calidad cristalina y esto es posible a la fase de nitridación en los crecimientos de las películas. Además pudimos identificar la fase hexagonal del GaN y del ternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, la cual es debida en su totalidad a la temperatura de crecimiento. En cuanto al ternario, se logró obtener una incorporación de indio de alrededor del 12%, calculado por medio de los difractogramas y la ley de Vegard. Estos resultados comparados



con los ya reportados nos dan la certeza de que es posible crecer h-GaN de alta calidad cristalina con lo que es posible la fabricación de diodos laser y de celdas solares.

La concentración y movilidad de portadores, así como espesores e índices de refracción se determinaron mediante el efecto Hall y por la técnica de elipsometría, para las películas dopadas con silicio y para las películas dopadas con magnesio, para obtener una conductividad tipo n y tipo p, respectivamente, con una concentración de 1.39×10^{19} y $2.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, valores que oscilan en el mismo orden de magnitud comparable a los obtenidos por otros autores.

Como es bien sabido, la espectroscopia Raman en las materiales III-nitruros se ha convertido en una herramienta muy importante de caracterización óptica para determinar el dopaje y las condiciones de estrés de las muestras; nuestras muestras se encuentran sometidas a esfuerzos por compresión, lo cual era de esperarse, ya que este tipo de esfuerzo se debe principalmente a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica en la estructura del Ga sobre el zafiro es mayor respecto a la película delgada del GaN-h, así como también, debido al desajuste de red entre el sustrato y la película. Además de que las medidas de Raman fueron medidas en diferentes puntos mostrando la homogeneidad de la película en muestras de 1 cm x 1 cm.

El análisis por fotoluminiscencia de las muestras nos permitió hacer una evaluación comparativa de la calidad del material de las películas y el efecto del dopaje, obteniendo un ancho de banda óptico de 3.40 eV que concuerda con lo medido por absorbancia y que son resultados que concuerdan con la literatura, además las muestras analizadas son muy homogéneas y que concuerdan con los resultados obtenidos con Raman.



Con la ayuda de la microscopía electrónica de barrido logramos corroborar la presencia de la película del ternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dentro de la estructura PIN.

De esta manera se puede concluir que es posible crecer películas delgadas de GaN sobre zafiro además de estructuras tipo PN NP o PIN de alta calidad para su posible aplicación en celdas solares.



Apéndice

Obtención de la concentración de indio a partir de XDR

La concentración de indio en las películas $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ se ha obtenido frecuentemente a partir de mediciones XDR. La concentración derivada de estas mediciones dependerá de la interpretación de las constantes de red. Además, ésta técnica es usada directamente para medir los parámetros estructurales los cuáles determinan de manera indirecta la composición de indio. Es por ello que la presencia de esfuerzos en las capas puede resultar en mediciones erróneas.

El desajuste de red entre GaN y InN es cerca del 10% razón por la cuál el crecimiento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sobre GaN puede resultar en esfuerzos al interior de la capa $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Cuando el espesor de la capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es menor al espesor crítico la capa se encontrará sometida a esfuerzos, es decir, la constante de red de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ buscará coincidir con la de la capa GaN. Sin embargo, cuando se excede el espesor crítico ocurre una compresión de la capa $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a través de la inducción de defectos.

Se ha observado a través de valores experimentales que la fracción molar de InN es independiente del espesor crítico. En la figura A.1 se muestra el espesor crítico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$



sobre GaN, comparando datos experimentales con los obtenidos a partir de los modelos M-B (Mathews-Blakeslee) y Fischer.

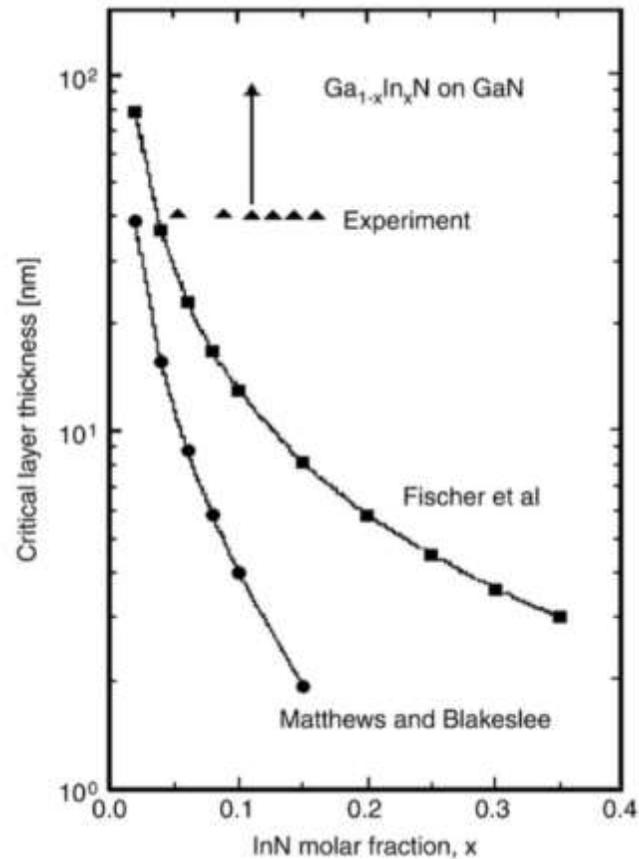


Figura A.1 Espesor crítico (t_c) de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecido sobre GaN[85].

Dentro de una celda unitaria hexagonal, la distancia interplanar, d , del plano (hkl) está dada por

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{4h^2 + k^2 + l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (\text{A.1})$$



donde a y c son los parámetros de las constantes de red. Las reflexiones simétricas del plano (0001) en el crecimiento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ permiten medir la constante de red, c , la cuál se puede conocer a partir de la ley de Bragg

$$c = \lambda(2 \sin \theta) \quad (\text{A.2})$$

Esta constante de red se puede usar para determinar la concentración de indio aplicando la ley de Vegard, para lo cuál existen dos aproximaciones.

En la primera se supone que el espesor de la capa $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es mayor al espesor crítico resultando en una capa totalmente en compresión. Por lo tanto, en ausencia de tensiones al interior de la capa $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, la constante de red corresponderá al valor medido $c_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = c_0$. Asumiendo que la concentración de indio es lineal, la ley de Vegard queda como

$$c_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xc_{\text{InN}} + (1 - x)c_{\text{GaN}} \quad (\text{A.3})$$

a partir de la cuál se puede determinar x

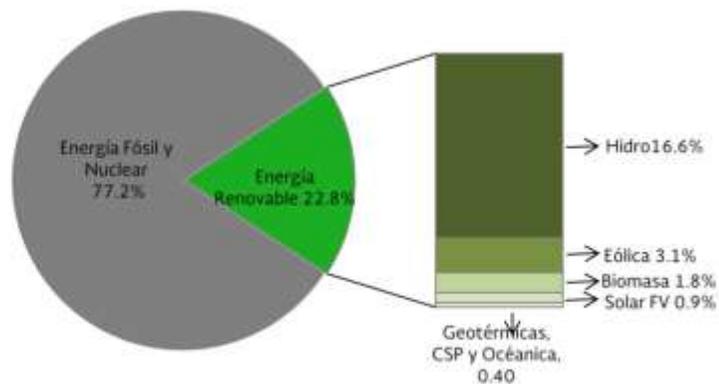
$$x = \frac{(c_0 - c_{\text{GaN}})}{(c_{\text{InN}} - c_{\text{GaN}})} \quad (\text{A.4})$$

Para la segunda aproximación, la capa $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es menor que el espesor crítico se asume que $a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = a_{\text{GaN}}$. Esto usualmente se da para el caso de una capa muy delgada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con un espesor menor a 75 nm[78].



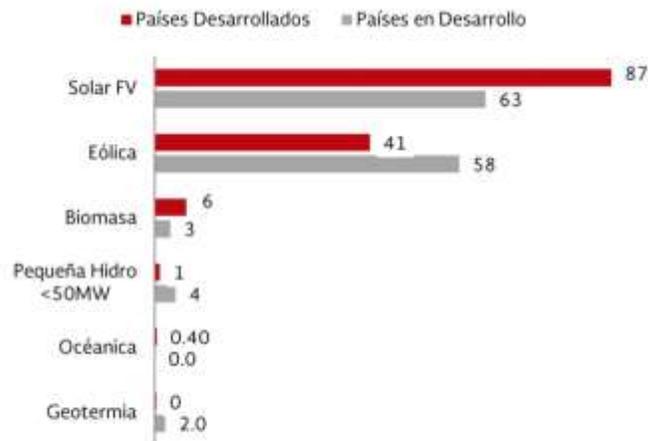
Apéndice Energía Solar Fotovoltaica

En el año 2014 la capacidad instalada para generar electricidad a partir de fuentes renovables llegó al 22.8% de la capacidad total, dentro de la cual la energía hidroeléctrica mantiene un 16.6% de la capacidad instalada, lo que representa un 72.8% de las energías renovables. La energía solar fotovoltaica, a pesar de su pequeña aportación, representa las mayores inversiones durante 2014 y es la de mayor crecimiento a nivel mundial (figuras A.1 y A.2).



Fuente: REN21 Renewables 2015 Global Status Report.

Figura A.1 Participación estimada de energías renovables en la producción mundial de electricidad en 2014.



Fuente: REN21 Renewables 2015 Global Status Report

Figura A.2 Nuevas inversiones globales de energías renovables por tecnología en 2014 (Miles de millones de USD).

La capacidad de generación solar fotovoltaica en 2014 fue de 177, 890 MW, concentrándose principalmente en países como Alemania, China, Japón, Estados Unidos e Italia, con un 74.2% que representan casi tres cuartas partes del total mundial (figura A.3).

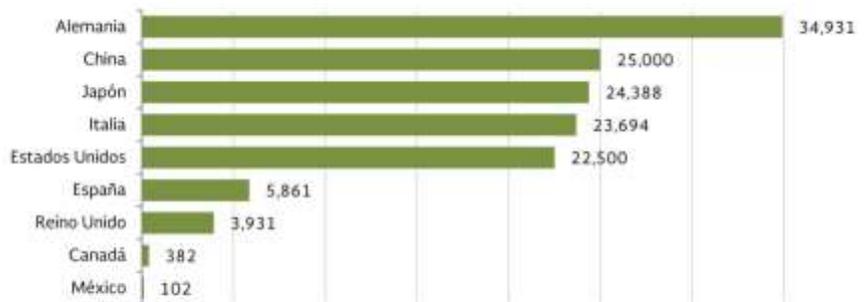
En cuanto a la generación de energía solar fotovoltaica para el mismo año fue de 200,000 GWh, siendo los mismos países los que acaparan la generación de las dos terceras partes de del total mundial. En México la generación fotovoltaica es relativamente reciente y por lo mismo representa menos del 0,05 % de la generación mundial (figura A.4). Teniendo en cuenta la posición geográfica de México, fácilmente lograría ser potencia mundial en cuanto a energía solar se refiere. Por esta razón es necesario impulsar y motivar de forma importante la generación de energía de este tipo.



País/Región	Capacidad	Participación/Capacidad de Generación Total
Alemania	37,396	21.0%
China	32,904	18.5%
Japón	25,017	14.1%
Estados Unidos	18,357	10.3%
Italia	18,258	10.3%
Francia	5,635	3.2%
Reino Unido	5,115	2.9%
Australia	4,050	2.3%
Bélgica	2,894	1.6%
México	118	0.07%
MUNDO	177,890	100.0%

Fuente: Bloomberg New Energy Finance, 2015. Dato para México, Informe sobre la participación de las Energías Renovables en la generación de electricidad en México, al 31 de diciembre de 2014, CRE

Figura A.3 Capacidad de generación neta con energía solar fotovoltaica en 2014 (MW).



Fuente: International Energy Agency Statistics, Renewables Information, 2015. Dato para México, Informe sobre la participación de las Energías Renovables en la generación de electricidad en México, al 31 de diciembre de 2014. Datos para Mundo y China, REN21, Renewables 2015, Global Status Report

Figura A.4 Generación bruta con energía solar fotovoltaica en 2014 (GWh/año).

Hasta el mes de junio de 2015 la capacidad de generación mediante energías renovables en México sumó 16,953.2 MW, que representa el 25.3% de la capacidad de generación total. La mayor parte de la capacidad en operación renovable continúa dominada por la generación hidroeléctrica, que contribuye con el 18.6%, seguida de las centrales eólicas, con 4.1%. La generación solar fotovoltaica en México cuenta con una capacidad de 113.7 MW lo que representa un 0.2% (figura A.5).



Tecnología	Capacidad MW	Capacidad %
Hidroeléctrica	12,453.8	18.6
Bagazo	208.4	0.3
Biogás	62.1	0.1
Geotermia	898.8	1.3
Fotovoltaica ¹	113.7	0.2
Eólica	2,760.3	4.1
Sistemas Híbridos ²	0.1	<0.1
Cogeneración Eficiente	442.6	0.7
Sistemas rurales no interconectados ³	13.4	<0.1
SUBTOTAL DE CAPACIDAD A PARTIR DE RENOVABLES	16,953.2	25.3
Centrales eléctricas legadas y Centrales externas legadas no renovables	41,240.0	61.7
Contratos de interconexión legados no renovables	8,671.7	13.0
SUBTOTAL DE CAPACIDAD A PARTIR DE NO RENOVABLES	49,911.7	74.7
TOTAL DE CAPACIDAD DE GENERACIÓN ELÉCTRICA	66,864.9	100

¹ Incluye Contrato de Interconexión Legado en Baja California Sur
² Sistemas combinados solar-eólico
³ Generación eléctrica por biogás a partir de excretas animales
 Fuente: Informe Semestral de Energías Renovables de junio 2015

Figura A.5 Participación de las energías renovables en la capacidad de generación, Junio 2015.

En México la capacidad instalada y generación de energía eléctrica a partir de energía solar se incrementó de 18.53 MW y 19.46 GWh en el año 2007 a 118 MW y 102.86 GWh en el año 2014 (figura A.6).

Hacia el año 2030 se prevé que el costo de capital de la tecnología solar fotovoltaica seguirá decreciendo principalmente atribuido a los avances tecnológicos en la fabricación de celdas solares. En la figura A.7 se muestra la situación actual a nivel internacional y la proyección de costos para la tecnología solar fotovoltaica en México en el año 2030[9].

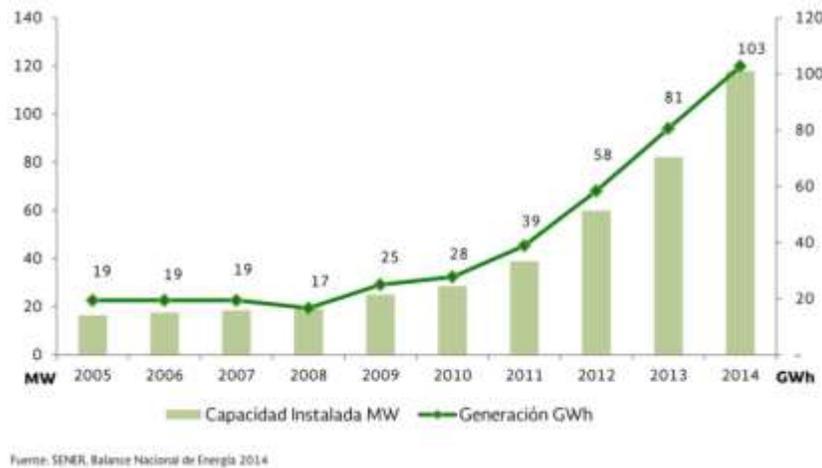


Figura A.6 Capacidad efectiva instalada y generación bruta de centrales solares fotovoltaicas, 2005 - 2014 (MW y GWh/año).

País	Actual (Prospectivo a 2030)
China	12.1
Dinamarca	24.5
Panamá	24.0
Estados Unidos	25.0
Uruguay	28.0
Chile	28.0
Guatemala	29.0
Brasil	31.0 (21.4)
MÉXICO	33.0 (16.2)
Honduras	35.9
Perú	36.0
Canadá	36.0
Ecuador	41.0
República Dominicana	47.0
Argentina	52.0

Fuente: IEA, BNEF

Figura A.7 Costo promedio de instalación de proyectos fotovoltaicos (Millones de pesos/MW).



Referencias

- [1] Kodigala, S. (2016). Surface studies and photoluminescence of GaN epitaxial layers grown by MOCVD technique for applications of solar cells and light emitting devices. *Journal of Alloys and Compounds*, 674, pp.435-446.
- [2] Sayad, Y. (2016). Photovoltaic potential of III-nitride based tandem solar cells. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1(3), pp.379-381.
- [3] I. Akasaki and H. Amano, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* 96, 231 (1996).
- [4] F. A. Ponce, *III-V Nitrides*, edited by T. D. Moustakas, I. Akasaki, and B. A. Monemar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 449 (1997).
- [5] Several interesting papers on III-nitride materials and devices are contained in the February 1997 special issue of *MRS Bull.* 22, (1997).
- [6] S. D. Hersee, J. C. Ramer, and K. J. Malloy, *MRS Bull.* July, Vol. 22, 45 (1997).
- [7] C. R. Abernathy, in *GaN and Related Materials*, edited by S. J. Pearton (Gordon and Breach, New York, 1997), pp. 11-51.
- [8] G. Popovici, H. Morkoc, and S. Noor Mohammad, in *Ref. 8*, pp. 19-69.
- [9] SENER, (2015). *Prospectiva de Energías Renovables 2015-2029*. México, pp.50-57.
- [10] Fahrenbruch Alan, Bube Richard. (1983). *Survey of Basic Concepts, Fundamentals of Solar Cells* (pp. 1-22). London: Academic Press.
- [11] Kuang, Y., Vece, M., Rath, J., Dijk, L. and Schropp, R. (2013). Elongated nanostructures for radial junction solar cells. *Rep. Prog. Phys.*, 76(10), p.106502.



- [12] Cook Gary, Billman Lynn, Adcock Rick. The Photovoltaic Effect. In: Pitchford Paula, Jones James, Glenn Barbara, editors. Photovoltaic Fundamentals. US: National Renewable Energy Laboratory; 1995. P.8-17.
- [13] Tawheed Kibria, M., et al. (2014). A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology. Proceedings of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh. pp. 51-53. Bangladesh: University of Dhak.
- [14] Dhankhar, M. et al. (2014) Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 40, 214-223.
- [15] Ghosh, B., Zainal, S., Saad, I. and Mohamad, K. (2014). Performance Analysis Based on Different Indium Content for InGaN/Si Hetero-Junction Solar Cell. 3rd IET International Conference on Clean Energy and Technology (CEAT) 2014.
- [16] Neufeld, C., Toledo, N., Cruz, S., Iza, M., DenBaars, S. and Mishra, U. (2008). High quantum efficiency InGaN/GaN solar cells with 2.95 eV band gap. Appl. Phys. Lett., 93(14), p.143502.
- [17] Matioli, E., Neufeld, C., Iza, M., Cruz, S., Al-Heji, A., Chen, X., Farrell, R., Keller, S., DenBaars, S., Mishra, U., Nakamura, S., Speck, J. and Weisbuch, C. (2011). High internal and external quantum efficiency InGaN/GaN solar cells. Appl. Phys. Lett., 98(2), p.021102.
- [18] Yamamoto, S., Mori, M., Kuwahara, Y., Fujii, T., Nakao, T., Kondo, S., Iwaya, M., Takeuchi, T., Kamiyama, S., Akasaki, I. and Amano, H. (2012). Properties of nitride-based photovoltaic cells under concentrated light illumination. Phys. Status Solidi RRL, 6(4), pp.145-147.
- [19] Liu, S., Xiao, H., Wang, Q., Yan, J., Zhan, X., Gong, J., Wang, X. and Wang, Z. (2015). InGaN/GaN Multiple Quantum Well Solar Cells with Conversion Efficiency of 3.77%. Chinese Physics Letters, 32(8), p.088401.
- [20] Tabla de eficiencias de conversión del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) recuperada del url: http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg
- [21] R. Dahal, B. Pantha, J. Li, J. Y. Lin y H. X. Jiang (2009). InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with long operating wavelengths. APPLIED PHYSICS LETTERS, 94.



- [22] L.Liu, J.H. Edgar, Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) pp. 61.
- [23] Horng, R., Shen, K., Yin, C., Huang, C. and Wu, D. (2013). High performance of Ga-doped ZnO transparent conductive layers using MOCVD for GaN LED applications. *Opt. Express*, 21(12), p.14452.
- [24] Young, N., Perl, E., Farrell, R., Iza, M., Keller, S., Bowers, J., Nakamura, S., DenBaars, S. and Speck, J. (2014). High-performance broadband optical coatings on InGaN/GaN solar cells for multijunction device integration. *Appl. Phys. Lett.*, 104(16), p.163902.
- [25] W. C. Johnson, J. B. Parsons and M. C. Crew: *J. Phys. Chem. Solids* 36, 2561 (1932).
- [26] Nakamura, S. y Krames, M. (2013). History of Gallium-Nitride-Based Light-Emitting Diodes for Illumination. *Proceedings of the IEEE*. 10. 2211-2220.
- [27] Maruska, H. P. Tietjen, J. J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN. *Appl. Phys. Lett.* 15, 327-329 (1969).
- [28] J. I. Pankove, *J. Electrochem. Soc.* 119, 1110 (1972).
- [29] T. L. Chu, *J. Electrochem. Soc.* 118, 1200 (1971).
- [30] Y. Morimoto, *J. Electrochem. Soc.* 121, 1383 (1974).
- [31] K. Itoh, H. Amano, K. Hiramatsu y I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 1604 (1991); K. Ito, K. Hiramatsu, H. Amano y I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* 104, 533 (1990).
- [32] K. Matsushita, Y. Matsuno, T. Hariu y Y. Shibata, *Thin Solid Films* 80, 243 (1981).
- [33] J. E. Andrews and M. A. Littlejohn, *J. Electrochem. Soc.* 122, 1273 (1975).
- [34] A. Berger, D. Troost and W. Monch, *Vacuum* 41, 669 (1990).
- [35] O. Ambacher, *J. Phys. Appl. Phys.* 31, 2653 (1998).
- [36] P. Perlin, C. Jauberthie-Corillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Gorczyca, and A. Polian, *Phys. Rev. B* 45, 83 (1992).
- [37] A. Garcia and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 47, 4215, 4221 (1993).
- [38] R. Juza and H. Hahn, *Zeitschr. Anorgan. Allgem. Chem.* 239, 282 (1938).
- [39] F. Benkabou, P. Becker, M. Certier, and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 209, 223 (1998).



- [40] H. P. Maruska, L. J. Anderson, and D. A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* 121, 1202 (1974).
- [41] O. Lagerstedt and B. Monemar, *Phys. Rev. B* 19, 3064 (1979).
- [42] W. Seifert, H.G. Bruhl, and G. Fitzl, *Phys. Status Solidi A* 61, 463 (1980).
- [43] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 10, No. 4, 1237 (1992).
- [44] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1705 (1991).
- [45] P. Perlin et al., *Phys. Rev. Lett.* 75, 296 (1995).
- [46] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 339, 687 (1994).
- [47] M. Ilegems and H. C. Montgomery, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 885 (1973).
- [48] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, H. P. Maruska, and J. Wittke, *Solid State Commun.* 8, 1051 (1970).
- [49] R. Dingle and M. Ilegems, *Solid State Commun.* 9, 175 (1971).
- [50] E. Ejder, *Phys. Status Solidi A* 6, 445 (1971).
- [51] K. Matsubara and T. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22, 511 (1982).
- [52] B. B. Kosicki, R.I. Powell, and J. C. Burgiel, *Phys. Rev. Lett.* 24, 1421 (1970).
- [53] J. I. Pankove and H. Schade, *Appl. Phys. Lett.* 25, 53 (1974).
- [54] W. Gotz, N.M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3144 (1996).
- [55] S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, T. Suski, J.W. Ager III, J. Wasburn, J. Krueger, C. Kiselowski, E.R. Weber, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* 69, 990 (1996).
- [56] I.H. Lee, I.H. Choi, C.R. Lee, and S.K. Noh, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1359 (1997).
- [57] Kaufmann, U., Kunzer, M., Maier, M., Obloh, H., Ramakrishnan, A., Santic, B. and Schlotter, P. (1998). Nature of the 2.8 eV photoluminescence band in Mg doped GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 72(11), p.1326.
- [58] Amano, H. (1990). Growth and Luminescence Properties of Mg-Doped GaN Prepared by MOVPE. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(5), p.1639.



- [59] H.-C. Lin, C.-K. Shu, J. Ou, Y.-C. Pan, W.-K. Chen, W.-H. Chen, M.-C. Lee, J. Cryst. Growth 189-190 (1998) 57.
- [60] A. Sohmer, J. Off, H. Bolay, V. Harle, V. Syganow, J.S. Im, V. Wagner, F. Adler, A. Hangleiter, A. Dornen, F. Scholz, D. Brunner, O. Ambacher, H. Lakner, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2 (1997) 14.
- [61] S. Nakamura, Mater. Sci. Eng. B 43 (1997) 258.
- [62] G. Popovici, H. Morkoc, in: S.J. Pearton (Ed.), GaN and Related Materials II, Gordon and Breach Science, Netherlands, 2000, p. 93.
- [63] S. Nakamura, Microelectron. J. 25 (1994) 651.
- [64] S.-N. Lee, S. Tan, W. Lee, H. Paek, M. Seon, I.-H. Lee, O. Nam, Y. Park, J. Cryst. Growth 250 (2003) 256.
- [65] K. Kumakura, T. Makimoto, N. Kobayashi, Japan J. Appl. Phys. 39 (2000) L337.
- [66] P.-C. Chen, C.-H. Chen, S.-J. Chang, Y.-K. Su, P.-C. Chang, B.-R. Huang, Thin Solid Films 498 (2006) 113.
- [67] T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino, O. Omoto, Japan J. Appl. Phys. 28 (1989) L1334.
- [68] Cao, G. (2004). Nanostructures & nanomaterials. London: Imperial College Press, pp.173-194.
- [69] J. W. Orton and C. T. Foxon, Rep. Prog. Phys. 61 (1998).
- [70] Tsao, J. (1993). Materials fundamentals of molecular beam epitaxy. Boston: Academic Press.
- [71] Henini, M. (2012). Molecular beam epitaxy. Amsterdam: Elsevier, p.5.
- [72] V. M. Sánchez Reséndiz, Crecimiento y caracterización de heteroestructuras: GaAs sobre Si, Tesis Doctorado CINVESTAV-IPN (Sección de Electrónica del Estado Sólido) México D.F. (2000).
- [73] Razeghi, M. (2010). The MOCVD challenge. Boca Raton: Taylor & Francis, pp.28-39.
- [74] Agnarsson, B., Gothelid, M., Olafsson, S., Gislason, H. and Karlsson, U. (2007). Influence of initial surface reconstruction on nitridation of Al_2O_3 (0001) using low pressure ammonia. J. Appl. Phys., 101(1), p.013519.



- [75] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1249 (1995).
- [76] Uchida, K., Watanabe, A., Yano, F., Kouguchi, M., Tanaka, T. and Minagawa, S. (1996). Nitridation process of sapphire substrate surface and its effect on the growth of GaN. *J. Appl. Phys.*, 79(7), p.3487.
- [77] Hiramatsu, K., Itoh, S., Amano, H., Akasaki, I., Kuwano, N., Shiraishi, T. and Oki, K. (1991). Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 115(1-4), pp.628-633.
- [78] Guo, Y., Liu, X., Song, H., Yang, A., Xu, X., Zheng, G., Wei, H., Yang, S., Zhu, Q. and Wang, Z. (2010). A study of indium incorporation in In-rich InGaN grown by MOVPE. *Applied Surface Science*, 256(10), pp.3352-3356.
- [79] Bosi, M. and Fornari, R. (2004). A study of Indium incorporation efficiency in InGaN grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 265(3-4), pp.434-439.
- [80] M., M., B. Allil, R., A., B. and de Nazar, F. (2013). *A Guide to Fiber Bragg Grating Sensors. Current Trends in Short- and Long-period Fiber Gratings.*
- [81] Meyers, R. (2000). *Encyclopedia of analytical chemistry.* Chichester [u.a.]: Wiley.
- [82] Álvarez Herrero, A. (2002). *CARACTERIZACIÓN ELIPSOMÉTRICA DE MATERIALES DIELECTRICOS DE APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE SENSORES EVANESCENTES DE FIBRA ÓPTICA PARA EL SECTOR AEROESPACIAL.* Doctorado. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas.
- [83] Piotr Perlin, Claude Jauberthie-Carillon, Jean Paul Itie, Alfonso San Miguel, Izabella Grzegory, and Alain Polian *Phys. Rev. B* 45, 83 (1992).
- [84] Hernandez Albañil, H. and Espejo Mora, E. (2002). *Mecánica de fractura y análisis de falla.* Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica.
- [85] Yam, F. and Hassan, Z. (2008). InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms. *Superlattices and Microstructures*, 43(1), pp.1-23.
- [86] Reshchikov, M. (2011). Evaluation of GaN by photoluminescence measurement. *physica status solidi (c)*, 8(7-8), pp.2136-2138.
- [87] Zhong Z, Qian F, Wang D, Lieber CM. *Nano Lett* 2003;3:343-6.



- [88] S. S. Liu, T. R. Cass, and D. A. Stevenson, *J. Electron. Mater.* 6, 237(1977).
- [89] Davydov, V., Kitaev, Y., Goncharuk, I., Smirnov, A., Graul, J., Semchinova, O., Uffmann, D., Smirnov, M., Mirgorodsky, A. and Evarestov, R. (1998). Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Phys. Rev. B*, 58(19), pp.12899-12907.
- [90] Kadleková, M., Breza, J. and Veselý, M. (2001). Raman spectra of synthetic sapphire. *Microelectronics Journal*, 32(12), pp.955-958.
- [91] D. D. Manchon, A. S. Barker, P. J. Dean, and R. B. Zetterstrom, *Solid State Commun.* 8, 1227 (1970).
- [92] A. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara, and G. Scamarcio, *Solid State Commun.* 58, 823 (1986).
- [93] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *J. Phys.: Condens. Matter* 7, L129 (1995).
- [94] Tung, L., Lin, K., Chang, E., Huang, W., Hsiao, Y. and Chiang, C. (2009). Photoluminescence and Raman studies of GaN films grown by MOCVD. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 187, p.012021.
- [95] Kitamura T, Nakashima S, Nakamura N, Furuta K and Okumura H 2008 *Phys. Stat. Sol. (c)* 5 No. 6 1789.
- [96] Zaki, M. (2008). Gamma-induced modification on optical band gap of CR-39 SSNTD. *Brazilian Journal of Physics*, 38(4), pp.558-562.
- [97] Floriano, E., Scalvi, L., Sambrano, J. and Geraldo, V. (2010). Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO₂ thin films. *Mat. Res.*, 13(4), pp.437-443.