



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

UNIDAD ZACATENCO

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y
NANOTECNOLOGÍA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANO-
ESTRUCTURAS BASADAS EN III-V PARA SU
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES**

T E S I S

Que presenta

CARLOS ALBERTO HERNÁNDEZ GUTIÉRREZ

Para obtener el grado de

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA

Directores de la Tesis:

Dr. Iouri Koudriavtsev

Dr. Máximo López López

Ciudad de México

Enero, 2018

Dedicatoria

Dedico este trabajo a Dios porque todo lo que haga es por él y para él (Colosenses 3 17).

También, dedico este trabajo a mi esposa Deysi y a mis hijas Yaretzi y Suri.

Agradecimientos

En primer lugar como creyente quiero agradecer a Dios, el cual estuvo conmigo en todo momento durante el Doctorado, incluso cuando yo me he alejado de sus caminos por los afanes de este mundo. Afortunadamente mi Dios es un Dios fiel y justo que perdona mis fallas.

***Pues ¿Qué provecho obtendrá un hombre si gana el mundo entero, pero pierde su alma?
O ¿Qué dará un hombre a cambio de su alma? (Mateo 6:26).***

Entonces doy gracias al Padre al Hijo y al Espirito Santo porque gracias a ellos logre a obtener un Doctorado. ***Y todo lo que hagan, de palabra o de obra, háganlo en el nombre del Señor Jesús, dando gracias a Dios el Padre por medio de él. (Colosenses 3 17).***

También agradezco a mi esposa e hijas por acompañarme en esta larga carrera.

Por último, agradezco a mi Mamá por todo su esfuerzo y apoyo. Gracias a eso alcancé mis metas.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Máximo por la confianza que ha depositado en mí. Gracias a su previo esfuerzo he usado equipos de ultra alto vacio como el MBE. Además, siempre tuvo su puerta abierta para darme un buen consejo y me permitió formar parte de un excelente grupo.

Agradezco al Dr. Yuriy por todas sus enseñanzas. De él solo puedo decir que es un excelente asesor, experto en su campo y una persona sumamente humana. Gracias a él aprendí una serie de técnicas analíticas como EDX, XPS y SIMS. Las cuales me permitirán desarrollarme profesionalmente.

Respecto a mis profesores por último quiero agradecerles por proporcionarme los recursos para asistir a congresos internacionales como el de MBE y el de IEEE los cuales me permitieron entender un poco más las tendencias y problemáticas actuales.

De la misma manera agradezco a la Dr. Yenny Casallas y al Dr. Dagoberto Cardona por compartir su amistad, el laboratorio y su experiencia. Ellos dos fueron fundamentales para mi formación.

Quiero agradecer especialmente al Dr. Arturo Morales por todas sus enseñanzas en celdas solares. Es un excelente profesor y siempre tuvo su puerta abierta para aclarar mis dudas y compartir su conocimiento.

También quiero agradecer especialmente al Dr. Ángel Guillen el cual me apoyo durante todo el doctorado, compartió su experiencia, escucho mis ideas y me reviso la escritura de mis publicaciones lo cual fue de suma ayuda. Además, estoy muy agradecido porque tuvo la disposición de enseñarme microscopia electrónica.

Agradezco a mis sinodales los Doctores: Gerardo Silverio Contreras Puente, Jaime Santoyo Salazar, Ramón Peña Sierra y Gabriel Romero-Paredes Rubio por revisar mi tesis. Gracias a sus observaciones y comentarios este trabajo se mejoro sustancialmente.

De la misma manera agradezco al M en C. Miguel Galván por compartir su experiencia y conocimientos en una serie de equipos para realizar la caracterización eléctrica.

Agradezco mis compañeros por compartir el aula y brindarme su amistad. Angélica Hernández, Heriberto Cruz, Rosario Herrera, Ramón Román y Anahí Valencia Lazcano.

También agradezco a todo el personal del Cinvestav que me apoyo para desarrollar esta investigación los cuales son: Dr. Daniel Bahena Uribe, Alvaro Angeles Pascual, Adolfo Tavira Fuentes, Georgina Ramírez Cruz, Rubén Huerta, Norma Iris Gonzales, Miguel Luna, Marcela Guerrero, Alejandra García Sotelo, Diana García Sotelo, Jesica Márquez, Roxana Yasmin De Lorenz, María Guadalupe Zamudio Silva y Alma Zamudio De García.

Agradezco al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica - LANE por sus servicios en la preparación de muestras para posteriormente analizar dichas muestras en TEM.

Agradezco al CONACYT por haberme becado durante todo mi proceso de posgrado Especialidad, Maestría y Doctorado. Gracias a este apoyo he logrado capacitarme y formarme como científico. De la misma manera no puedo pasar por alto agradecer a las personas que pagan sus impuestos ya que gracias a la gente trabajadora que lucha día con día existen instituciones como el CONACYT y el CINVESTAV. Gracias a ellos podemos usar equipos de primer mundo como el MBE, SIMS, Microscopios electrónicos etc.

Finalmente agradezco al proyecto CONACYT 151076 por habernos proporcionado los recursos necesarios para desarrollar nuestra investigación en Celdas Solares de GaN/GaAs.

Contenido

Abstract.....	9
Resumen	10
Capítulo 1. Introducción	12
1.1 Resumen de las propiedades de los III-Nitruros.....	12
1.2 Motivación.....	12
1.3 Descripción de los retos tecnológicos.....	13
1.4 Objetivo general.....	14
1.5 Objetivos específicos.....	14
1.6 ¿Por qué estudiar celdas solares basadas en III-N?	15
Referencias del capítulo 1.....	16
Capítulo 2. Estado del Arte.....	18
2.1 Estado del arte del crecimiento de GaN en fase cúbica por MBE.....	18
2.1.1 Crecimiento de GaN por MBE.....	20
2.2 Estado del arte de la Impurificación de GaN en fase cúbica.....	24
2.2.1 Impurificación tipo "p" de GaN por MBE en fase cúbica.....	24
2.2.2 Dopado tipo "n" de GaN por MBE en fase cúbica.....	28
2.3 Contenido de la fase Hexagonal.....	29
2.4 Fabricación de contactos Óhmicos.....	30
2.4.1 Física de los contactos Óhmicos.....	30
2.4.2 Contactos Óhmicos en n-GaN.....	34
2.4.3 Contactos Óhmicos en p-GaN.....	38
Referencias del Capítulo 2.....	43
Capítulo 3. Detalles experimentales	47
3.1 Epitaxia por haces moleculares (MBE).....	47
3.2 RHEED y reconstrucción de la superficie.....	50
3.3 Implantación iónica.....	53
3.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	55
3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X por dispersión de	

energía (EDS).	57
3.5.1 Análisis químico EDS.....	58
3.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).	60
3.7 Espectroscopia de masas por iones secundarios SIMS.....	62
3.8 Microscopia electrónica de transmisión y preparación de muestras por FIB.	65
3.8.1 STEM.....	65
3.8.2 Imagen de campo oscuro de gran ángulo anular (<i>HAADF</i>).	66
3.8.3 Técnicas analíticas en STEM.....	66
3.9 Difracción de rayos-X.....	68
3.10 Espectroscopia Raman.	69
3.11 Efecto Hall y el método de Van der Pauw [6].	70
3.12 Resistencia específica de contacto y mediciones TLM [6].....	73
3.13 Caracterización de celdas solares [10].....	75
3.13.1 Mediciones de eficiencia cuántica externa EQE.....	76
3.14 Fotoluminiscencia (FL) [7].....	78
Referencias del capítulo 3:.....	80
Capítulo 4. Fabricación de celdas solares basadas en la heterounión n-GaN/p-GaAs.....	82
4.1 Introducción.	82
4.2 Simulación y Modelado.	84
4.2.1 Análisis electrostático.	85
4.2.2 Derivación de la fotocorriente para una luz monocromática.	87
4.3 Crecimiento y fabricación de la celda solar.....	97
4.4 Caracterización de la celda solar.....	99
4.5 Discusión de los resultados.....	111
4.6 Resumen final del capítulo 4.	115
Referencias del capítulo 4.....	115
Capítulo 5. Crecimiento e Impurificación del GaN.....	117
5.1 Impurificación del GaN tipo n.	117
5.1.1 Descripción del crecimiento:	117
5.1.2 Caracterización.	118
5.2 Impurificación del GaN con Mg.	123

5.2.1 Descripción del crecimiento.	123
5.2.2 Caracterización eléctrica por efecto Hall y química por SIMS.	123
5.2.3 Caracterización estructural.	126
5.2.4 Estudio de la superficie.	127
5.2.5 Discusión de la Caracterización química.	129
5.3 Resumen final del capítulo 5.	133
Referencias del Capítulo 5.	133
Capítulo 6. Fabricación de Nano-estructuras por la implantación de In ⁺ en GaN	134
6.1 Descripción del experimento.	134
6.1.2 Análisis químico.	135
6.1.3 Análisis estructural.	137
6.1.4 Caracterización Óptica.	140
6.2. Aplicación a contactos óhmicos en p-GaN.	143
6.2.1 Descripción del experimento.	143
6.2.2 Simulación por computadora.	144
6.2.3 Análisis estructural.	145
6.2.4 Mediciones eléctricas.	147
6.3 Resumen final del capítulo 6.	149
Referencias del capítulo 6.	150
Capítulo 7 Conclusiones y Perspectiva.	152
7.1 Conclusiones generales de la tesis.	152
7.2 Perspectiva.	152
Apéndice A	155
1. Análisis electrostático y cálculo de la extensión de la región de carga espacial.	155
2. Cálculo del potencial Inter-construido.	160
3. Construcción del diagrama de bandas empleando el modelo de Anderson.	161
Referencias del apéndice A.	164

Abstract

In this thesis, the synthesis and characterization of nano structures based on III-N compounds for its possible application in solar cells were studied. In order to achieve this objective, it was necessary to study the growth of each layer that forms the solar cell structure based on Nitrides. First, we studied the conductivity layers "n" and "p" type to form the internal electric field that is responsible for separating the minority carriers. To GaN doping in this work, we employed Silicon and Magnesium for n-type and p-type respectively. As a result of the Silicon doping, electron concentrations in the range of 10^{17} to 10^{19} cm^{-3} were obtained. Regarding to the Mg doped GaN, very high hole concentrations of up to 10^{19} cm^{-3} were obtained with a suitable roughness less than 3nm.

Subsequently, we studied the GaN/GaAs heterounion with the objective of combining the benefits of each material in a solar cell such as the appropriate energy gaps of GaAs as an absorbent layer and the GaN as a window layer. The novelty of this solar cell is that the GaN layer is grown on the cubic phase which to the best of our knowledge is the first structure in this phase. As a result, the photovoltaic effect was observed on this structure for the first time, obtaining short-circuit currents of 16 mA/cm^2 with open circuit voltages (V_{co}) of $\sim 150 \text{ mV}$. From these results, it was concluded that recombination at the GaN/GaAs interface increases the recombination current and as a consequence as well the reverse saturation current, which explains the drop in V_{oc} . In order to increase V_{co} , the growth conditions were modified during GaN nucleation reducing the reverse saturation current from 10^{-2} A/cm^2 to 10^{-8} A/cm^2 .

Finally, we studied the low energy and high dose In^+ implantation into GaN with the objective of forming nano-particles embedded in GaN or form a ternary of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ that reduces the E_g to absorb visible radiation near 2 eV . From the implantation, it was observed that within the implanted zone $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ was formed with several concentrations of In. In addition, the In is not evenly distributed forming nanometric Indium-rich regions with In concentrations as high as $\sim 30\%$ which corresponds to an E_g of $\sim 2 \text{ eV}$ suitable to emit and absorb visible radiation. These structures can be used to absorb high energy radiation in a tandem solar cell and moreover, this implantation regime was also applied to fabricate low resistance Ohmic contacts achieving a specific contact resistance of 10^{-4} Ohm cm^2 .

In summary, in this work, we study each layer that forms a solar cell based on III-N such as the layers: "n", "p", absorbent, and Ohmic contacts. This knowledge can be used as a basis for future research, either by combining it to form new structures or to continue the work with the objective of the optimizing the parameters such as crystal quality, doping, Indium content in the absorbent layer and the specific contact resistance.

Resumen

En esta tesis, se estudió la síntesis y caracterización de nanoestructuras basadas en compuestos III-N para su posible aplicación en células solares. Para lograr este objetivo, fue necesario estudiar el crecimiento de cada capa que forma la estructura de la celda solar. Primero, estudiamos las capas de conductividad tipo "n" y "p" para formar el campo eléctrico interno responsable de separar los portadores minoritarios. Para impurificar al GaN en este trabajo, utilizamos Silicio y Magnesio para obtener una conductividad tipo n y tipo p respectivamente. Como resultado de la impurificación con Silicio, se obtuvieron concentraciones de electrones en el rango de 10^{17} a 10^{19} cm^{-3} . En cuanto a la impurificación del GaN con Mg, se obtuvieron concentraciones de huecos muy altas de hasta 10^{19}cm^{-3} con una rugosidad adecuada inferior a 3 nm.

Posteriormente, estudiamos la heterounión GaN/GaAs con el objetivo de combinar los beneficios de cada material en una celda solar, como el apropiado ancho de banda prohibida del GaAs como capa absorbente y el GaN como una capa de ventana. La novedad de esta celda solar es que la capa de GaN crece en la fase cúbica que según lo mejor de nuestro conocimiento es la primera estructura en esta fase. Como resultado, se observó por primera vez el efecto fotovoltaico de esta estructura obteniéndose corrientes de cortocircuito de 16 mA/cm^2 con voltajes de circuito abierto (V_{co}) de $\sim 150 \text{ mV}$. A partir de estos resultados, se concluyó que la recombinación en la interfaz GaN/GaAs aumenta la corriente de recombinación y como consecuencia también la corriente de saturación inversa, lo que explica el bajo V_{oc} . Para aumentar la V_{co} , las condiciones de crecimiento se modificaron durante la nucleación de las primeras mono-capas atómicas del GaN reduciendo la corriente de saturación inversa de 10^{-4} A/cm^2 a 10^{-8} A/cm^2 .

Finalmente, estudiamos implantación In + en GaN en el régimen de baja energía y la alta dosis de con el objetivo de estudiar la posible formación de nano-partículas embebidas en GaN o la posibilidad de formar un ternario de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ que reduzca el E_g para absorber radiación visible cerca de 2eV. De la implantación, se observó que dentro de la zona implantada se formó $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con varias concentraciones de In. Además, se observó que el In no está distribuido de manera uniforme formando regiones nano-métricas ricas en indio con concentraciones In de $\sim 30\%$ correspondiente a un E_g de $\sim 2.3\text{eV}$ adecuado para emitir y absorber radiación visible. Además, este régimen de implantación también se aplicó para fabricar contactos Óhmicos de baja resistencia, logrando una resistencia de contacto específica de 10^{-4} Ohm cm^2 .

En resumen, en este trabajo estudiamos cada capa que conforma una celda solar basada en III-N, como las capas: "n", "p", absorbente y contactos óhmicos. Este conocimiento puede utilizarse como base para futuras investigaciones, ya sea combinándolo para formar nuevas estructuras o para continuar el trabajo con el objetivo de optimizar los parámetros como la calidad del cristal, la impurificación, el contenido de indio en la capa absorbente y la resistencia de contacto específico.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Resumen de las propiedades de los III-Nitruros.

Desde la invención del LED azul en 1993 [1] el GaN y los III-Nitruros han encontrado una extensa gama de aplicaciones en optoelectrónica y electrónica como los LEDs, fotodetectores y transistores. La principal característica de los Nitruros es su ancho de banda directo y su alto coeficiente de absorción de 10^5cm^{-1} . El ancho de banda prohibida puede ser variado desde 0.6eV hasta 3.4eV lo que le permite absorber y emitir radiación electromagnética desde del ultra violeta hasta el infrarrojo como se ilustra en la figura 1 [1-3].

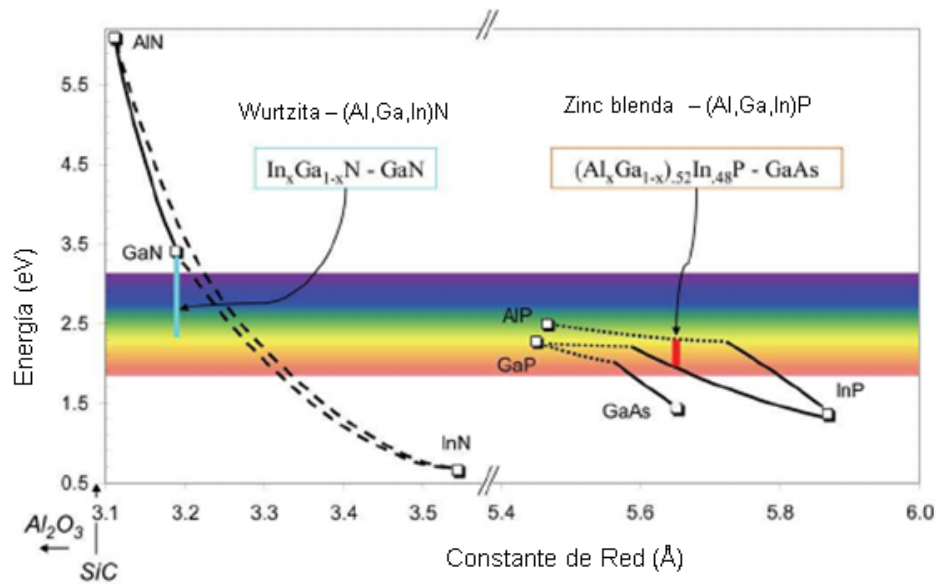


Figura (1). Ancho de banda (E_g) como función del parámetro de red los Nitruros y su comparación con otros semiconductores [1].

1.2 Motivación.

Los Nitruros son materiales de propiedades únicas tales como su amplio ancho de banda prohibida, alta movilidad electrónica y que soportan intensos campos eléctricos por mencionar algunas. Estos materiales han sido explotados comercialmente principalmente en la industria de los LEDs y la de los transistores HEMTs de alta frecuencia y potencia donde otros materiales no pueden competir.

Se espera que el mercado de GaN enfocado en el desarrollo de transistores logre que estos soporten 600V para su aplicación a fuentes conmutadas y además se espera que la industria de los amplificadores de potencia para RF crezca 17% por año para llegar a 3.4 miles de millones de dólares en el año 2024. Donde empresas como NXP Semiconductors, GaN Systems y Cree dominan el mercado [4].

Además, impulsado por la creciente demanda de iluminación, tabletas y la iluminación de teléfonos celulares, los ingresos mundiales por diodos emisores (LED GaN) subieron un 10.6 % en 2013. Los ingresos mundiales por los LED de GaN aumentaron a 12.400 miles de millones de dólares en 2013, frente a los 11.200 millones de dólares en 2012, según IHS Technology (NYSE: IHS) [5].

Por otro lado, los Nitruros tienen la propiedad de absorber la radiación electromagnética y en principio podrían absorber la mayor parte del espectro solar. Sin embargo, esto no ha sido explotado exitosamente como en el caso de los LEDs y los HEMTs. Debido a que se presentan diversos retos tecnológicos que se explicaran en la siguiente sección. Sin embargo, el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es un material con el potencial de superar el 50% de eficiencia en celdas solares ya sea como parte de una celda de multi-uniones donde el InGaN absorba los fotones de alta energía en conjunto con multi-uniones de materiales consolidados como el Ge, GaAs y InGaP o también y más importante el InGaN tiene el potencial de producir multi-uniones con diferentes concentraciones de Indio ya que este puede variar su E_g desde los 0.6eV hasta los 3.2eV para el caso de la fase cúbica y de los 0.7eV a los 3.4 para la fase hexagonal.

1.3 Descripción de los retos tecnológicos.

1. Debido a la falta de sustratos nativos, el primer problema es que los Nitruros son crecidos por heteroepitaxia, lo que genera defectos estructurales como dislocaciones y fallas de apilamiento.
2. El segundo problema consiste en el desarrollo del dopado tipo p de las películas GaN e InGaN. El dopante tipo p más empleado es el Mg, desafortunadamente es aún un problema de estado del arte ya que su energía de activación es alta del orden de 200meV lo que

genera una baja eficiencia de activación como se explicará con más detalle en la sección de impurificación de GaN con Mg.

3. El tercer problema consiste en la fabricación de contactos Óhmicos ya que debido a que el GaN es un material de amplio ancho de banda 3.2 eV se requieren metales con grandes funciones de trabajo. En el caso del material tipo p reducir la resistencia específica de contacto es sumamente complicado debido a que se necesitan metales con funciones de trabajo de 7eV lo cuales no existen. Como resultado reducir la resistencia de contacto específica es un reto de estado del arte.

4. El cuarto problema es el crecimiento del InGaN ya que al incrementar la concentración de Indio para reducir el E_g , típicamente ocurre la separación de fases. Además, la síntesis del material genera estrés y al incrementar el espesor del material este estrés se libera generando defectos lo que es crítico para materiales con mayores concentraciones de Indio. Para esto estudiaremos la posibilidad de nuclear InGaN en GaN por implantación de In^+ en GaN.

En este trabajo de investigación nos enfocaremos únicamente al crecimiento de los Nitruros en fase cúbica sobre substratos de GaAs. En la sección de estado del arte se detallarán las propiedades y los beneficios respecto de la fase hexagonal.

1.4 Objetivo general.

Crecimiento y caracterización de heteroestructuras basadas en III-Nitruros para su aplicación en celdas solares.

1.5 Objetivos específicos.

Fabricación de celdas solares de heterounión GaN/GaAs.

Crecimiento e impurificación del GaN con Mg para producir GaN tipo p en fase cúbica.

Fabricación de contactos Óhmicos sobre p-GaN.

Estudiar el efecto de la implantación iónica de Indio en GaN.

1.6 ¿Por qué estudiar celdas solares basadas en III-N?

Los III-Nitruros son de los semiconductores más importantes después del Silicio y del Arseniuro de Galio. Sin embargo, respecto al desarrollo de celdas solares, hasta ahora el estado del arte muestra eficiencias menores a 3.5%. En este trabajo mostraremos los factores que limitan la eficiencia y las propiedades de estos materiales.

Debido a que se ha demostrado que las homo-uniones tienen un límite de eficiencia de ~31% (límite Shockley Queisser). Para incrementar la eficiencia, existen varias aproximaciones como las basadas en multi-uniones (tandem), las de puntos cuánticos, etc. [6].

El $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es un material de ancho de banda directo que en su fase estable hexagonal puede variar su ancho de banda prohibida desde 0.65 hasta 3.4eV según la concentración de Indio. Otra propiedad de suma importancia es su alto coeficiente de absorción de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ por lo tanto se requiere del orden de 100 nm para absorber la mayor parte de la luz. Hasta donde sabemos, no hay un material con estas características es por ello que si la incorporación de In se controla se podría desarrollar celdas solares de multi-unión apiladas para obtener dispositivos que respondan a la mayor parte del espectro solar.

Cálculos teóricos muestran que la máxima eficiencia de celdas solares tipo tandem basadas en 4 homo-uniones de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ es de 62% [7]. Otros estudios teóricos muestran que la integración de los Nitruros con tecnologías maduras y de bajo costo como el Silicio presentan uniones de baja resistencia debido a un adecuado alineamiento de las bandas de energía, tales como celdas de $n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (1.8eV)/ $p\text{-Si}$ (1.1eV) [8-9]. Estos estudios predicen una eficiencia de 31% debido a que el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ absorbe las longitudes de onda de alta energía. Adicionalmente la integración de celdas basadas en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con GaAs también ha sido calculada para $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{N}/\text{GaAs}$ mostrando que la máxima eficiencia de esta estructura es de 29% [10].

Aunque los cálculos son sumamente motivadores la evidencia experimental de las multi-uniones basadas en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ no ha sido demostrada, principalmente debido a que la incorporación de In y el dopado tipo p del $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ son problemas de estado del arte (en este trabajo explicaremos las limitaciones fundamentales y los retos tecnológicos). Por otro

lado los resultados experimentales de la integración de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}$ muestran uniones Óhmicas y también con efecto rectificarte para Si(111) tipo p y tipo n [11]. Esto debido al desacople de red de 12% y a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica de 31%. Donde el desarrollo de una unión túnel es un reto tecnológico. Hasta nuestro conocimiento la integración de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con GaAs en una celda tandem no ha sido reportada. Por lo tanto la prometedora eficiencia teórica de 62% y el hecho de que experimentalmente no se ha demostrado presenta un reto científico relevante y de estado del arte en el que se puede contribuir con la infraestructura que nos brinda el Cinvestav-IPN **gracias a la aportación de los contribuyentes que pagan sus impuestos**. La novedad de esta investigación radica en el desarrollo de estructuras para celdas solares basadas en III-Nitruros crecidas en la fase meta estable (cúbica). La fase cúbica presenta ventajas respecto de su fase hexagonal estas son que su ancho de banda es menor y por lo tanto se requiere menor concentración de Indio para reducirlo al valor deseado, debido a su alta simetría la movilidad de los huecos se espera mayor que la de su contraparte hexagonal (aun no ha sido demostrado experimentalmente). También, se puede clivar lo que facilita el desarrollo de dispositivos y no presenta campos de polarización espontanea o piezoeléctrica lo que reduce el rendimiento de los dispositivos en fase hexagonal. Además, la fase cúbica es compatible con las tecnologías de Si(001) y GaAs(001) ya que en la fase hexagonal se requieren sustratos de Si y GaAs (111) y estos no pueden ser clivados en direcciones perpendiculares.

Por último, esta tesis está estructurada de la siguiente manera, se presenta el estado del arte en el capítulo 2. En el capítulo 3 se describe la técnica de crecimiento y los detalles de las caracterizaciones. En el capítulo 4 se muestran los resultados experimentales y la discusión de la fabricación de una celda solar de estructura GaN/GaAs. El capítulo 5 muestra la el estudio de la impurificación del GaN con Si y con Mg. En el capítulo 6 se presenta el estudio de la implantación de In^+ en GaN y por último el capítulo 7 presenta las conclusiones finales y la perspectiva de este trabajo.

Referencias del capítulo 1.

[1] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, And L. R. Ram-Mohan. Band Parameters For Iii-V Compound Semiconductors And Their Alloys. J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).

- [2] I. Vurgaftman And J. R. Meyer. Band Parameters For Nitrogen-Containing Semiconductors. *J. Appl. Phys.* 94, 3675 (2003).
- [3] J. Wu. When Group-Iii Nitrides Go Infrared: New Properties And Perspectives. *J. Appl. Phys.* 106, 011101 (2009).
- [4] [Http://Www.Eenewspower.Com/News/Top-Four-Companies-Dominate-Gan-Market-Booms](http://Www.Eenewspower.Com/News/Top-Four-Companies-Dominate-Gan-Market-Booms).
- [5] [Https://Technology.Ihs.Com/490042/Gan-Led-Revenue-Ascends-106-Percent-In-2013but-Markets-Era-Of-Fast-Growth-Is-Coming-To-An-End](https://Technology.Ihs.Com/490042/Gan-Led-Revenue-Ascends-106-Percent-In-2013but-Markets-Era-Of-Fast-Growth-Is-Coming-To-An-End)
- [6] Gavin Conibeer, Third-Generation Photovoltaics, *Materialstoday* November 2007 | Volume 10 | Number 11.
- [7] A.G. Bhuiyan, S. Kenichi, H. Akihiro, A. Yamamoto, Ingan Solar Cells: Present State Of The Art And Important Challenges, *Ieee J. Photovolt.* 2 (276) (2012).
- [8] L. Hsu, W. Walukiewicz, Modeling Of Ingan/Si Tandem Solar Cells, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 024507.
- [9] B.K. Ghosh, S.S.M. Zainal, K.A. Mohamad, I. Saad, Ingan Photocell Significant Efficiency Enhancement On Si – An Influence Of Interlayer Physical Properties, *Int. J. Energy Res.* 40 (2016) 1271.
- [10] F. Bouzid, N. Benaziez, Modeling Of Ingan/Gaas Photovoltaic Tandem With Gaas/Alas Bragg Mirror Rear Surface Reflector, *International Journal Of Renewable Energy Research* F. Bouzid Et Al., Vol.4, No.3, 2014.
- [11] J.W. Ager, L.A. Reichertz, Y. Cui, Y.E. Romanyuk, D. Kreier, S.R. Leone, K.M. Yu, W.J. Schaff, W. Walukiewicz, Electrical Properties Of Ingan-Si Heterojunctions, *Physica Status Solidi C* 6 (2009) S413.

Capítulo 2. Estado del Arte

2.1 Estado del arte del crecimiento de GaN en fase cúbica por MBE.

Los compuestos III-Nitruros típicamente son crecidos por las siguientes cuatro técnicas: *metalorganic chemical vapour deposition* (MOCVD), *Metalorganic vapour phase epitaxy* (MOVPE), *Hydride vapour phase epitaxy* (HVPE) y *molecular beam epitaxy* (MBE).

Como se mencionó en el capítulo 1 el principal problema de los III-Nitruros es que no existen sustratos de Nitruro de Galio. Los III-Nitruros principalmente se cristalizan en la fase estable hexagonal y en la fase metaestable cúbica. Sin embargo, debido a que en la fase hexagonal no son centro-simétricos presentan campos eléctricos internos a diferencia de los semiconductores III-V convencionales [1]. Una consecuencia de los campos de polarización es que reducen el rendimiento de los dispositivos opto-electrónicos [2-4]. Es por estas situaciones que es deseable obtener películas de GaN con fase cubica.

Es por ello que el interés de los Nitruros en fase cúbica se ha ido incrementando paulatinamente principalmente por 3 razones sobre los más familiares hexagonales. 1) La ausencia de campos de polarización piezoeléctrica, 2) pueden ser clivados en direcciones perpendiculares lo que simplifica el proceso de fabricación de dispositivos y 3) debido a su simetría cristalina se estima que deben de presentar mayor movilidad de huecos. Por su importancia en este trabajo nos referiremos a la fase cúbica o meta-estable del GaN como (c-GaN).

En el 2017 Novikov et al [5]. Reportaron el crecimiento por MBE de películas gruesas (mayores a 10 μ m) de GaN y AlGaN en fase cúbica con el objetivo de suministrar un sustrato para la homo-epitaxia de GaN. Por su relevancia enseguida resumimos brevemente los resultados más importantes. Novikov mostro que para GaN crecido a 700°C la inevitable incorporación de la fase hexagonal fue observada, estimando una incorporación de aproximadamente 10% de inclusión y una rugosidad RMS (desviación cuadrática media del perfil de la altura) de 0.7nm.

Adicionalmente este grupo de investigadores muestran la fotoluminiscencia del c-GaN para 3 diferentes regímenes de crecimiento como se ilustra en la figura 2.1. De ésta se observan

los picos atribuidos a la recombinación excitónica (3.25-3.27eV), transiciones donador-aceptor (3.15-3.18eV) y la transición de electrón libre-ligado en GaN (3.1eV) [6-9].

El análisis químico por SIMS de sus muestras (figura 2.2) mostró contaminación de Arsénico durante el crecimiento de GaN. Sin embargo los autores no muestran otros contaminantes como Carbono y Oxígeno.

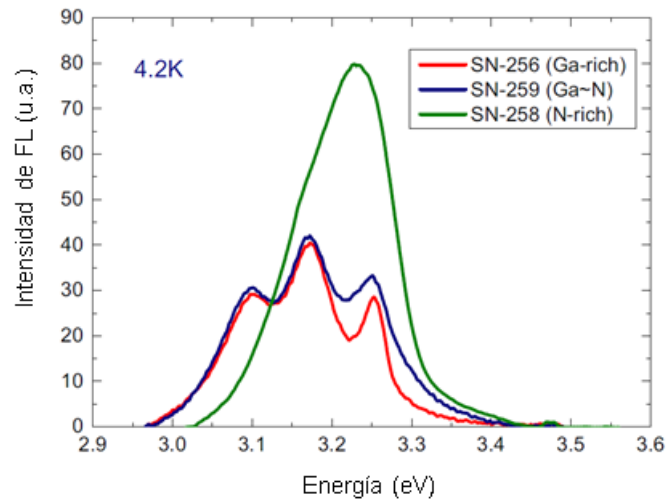


Figura (2.1). Fotoluminiscencia a 4.2K para las muestras crecidas en tres regímenes de crecimiento [5].

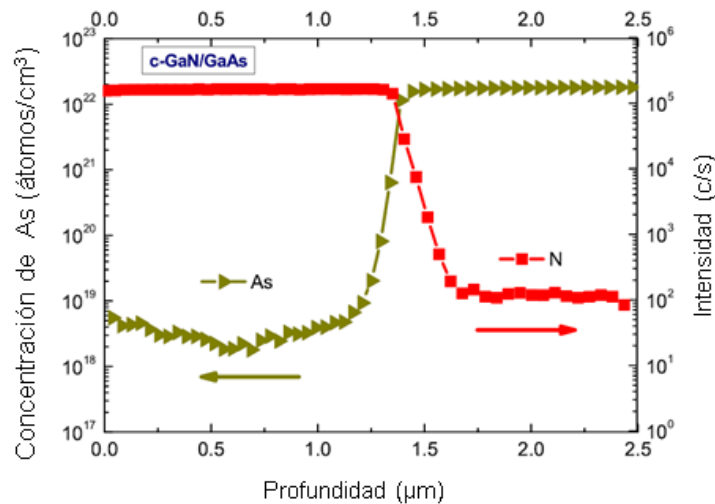


Figura (2.2). Análisis químico por SIMS de GaN cúbico [5].

En las figuras 2.3 y 2.4 se muestra la fotoluminiscencia de GaN impurificado con Silicio y Magnesio respectivamente. De las figuras se reconocen las siguientes transiciones: (X) atribuida a la recombinación excitónica $\sim 3.3\text{eV}$, ($D^{\circ}-A^{\circ}$) la recombinación donador-aceptor ($D^{\circ}-A^{\circ}$) $\sim 3.15\text{eV}$ y las transiciones debidas a aceptores de Mg rasos o en ingles de tipo (shallow) ~ 3.05 .

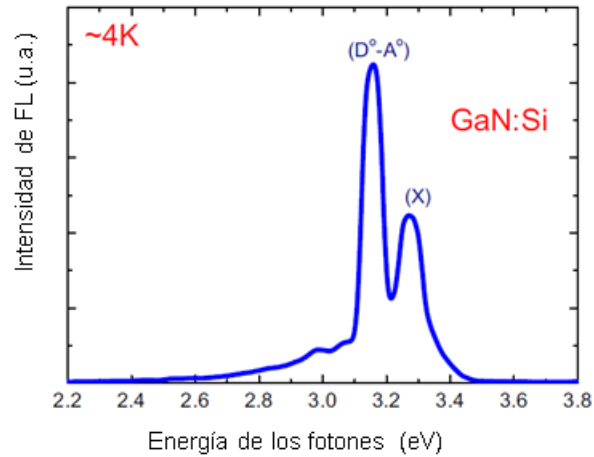


Figura (2.3). Fotoluminiscencia de GaN cúbico dopado con Silicio a 4K [5].

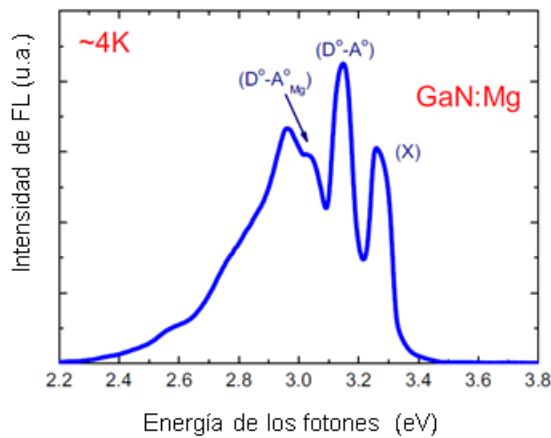


Figura (2.4). Fotoluminiscencia de GaN cúbico dopado con Magnesio a 4K [5].

2.1.1 Crecimiento de GaN por MBE.

En nuestro laboratorio de III-V MBE que se encuentra en el Departamento de Física del Cinvestav Zacatenco se ha estudiado el GaN cúbico, Y. L. Casallas y el grupo han contribuido con una serie de publicaciones, las cuales nos han servido como base para

continuar con la línea de investigación. Es por ello que resumiremos el trabajo previo del grupo a continuación [10].

Para producir la nucleación del GaN en fase cúbica sobre sustratos de GaAs(001) se utiliza sobrepresión de Arsenico. El As actúa como surfactante para posteriormente ser substituido por el Nitrógeno formando GaN. En la figura 2.5 se ilustra esquemáticamente el proceso de crecimiento de GaN. Primero se crece una capa colchón ó buffer de GaAs normalmente a 600°C, después se realiza el proceso de Nucleación donde se encuentran Ga, N y As presentes. Esto permite que se generen las primeras capas de GaN en fase cúbica. Posteriormente se incrementa la temperatura a 700°C y se crece GaN en fase cúbica donde la fuente de As ya no es requerida.

El grupo ha mostrado que la relajación del GaN ocurre en 4 etapas (figura 2.6). En la primera etapa se tiene únicamente GaAs, después comienza el crecimiento de c-GaN donde se observa una reconstrucción (3x3) por difracción de electrones de alta energía (RHEED) lo que sugiere crecimiento de c-GaN estresado y el intercambio de aniones As por N. El relajamiento de GaN comienza en la etapa 2 y se estabiliza completamente en la etapa 4 donde se encontró que la constante de red del GaN $a = 0.452\text{nm}$, además de un patrón brillante y alargado correspondiente al c-GaN.

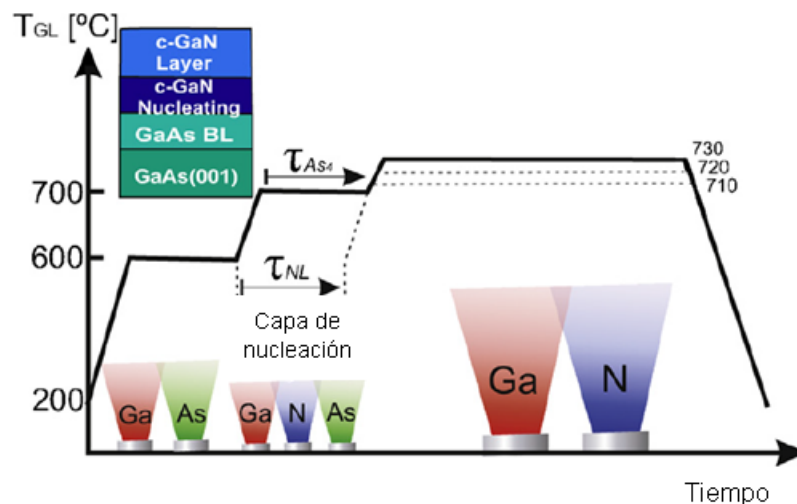


Figura (2.5). Esquema de crecimiento de GaN por MBE [10].

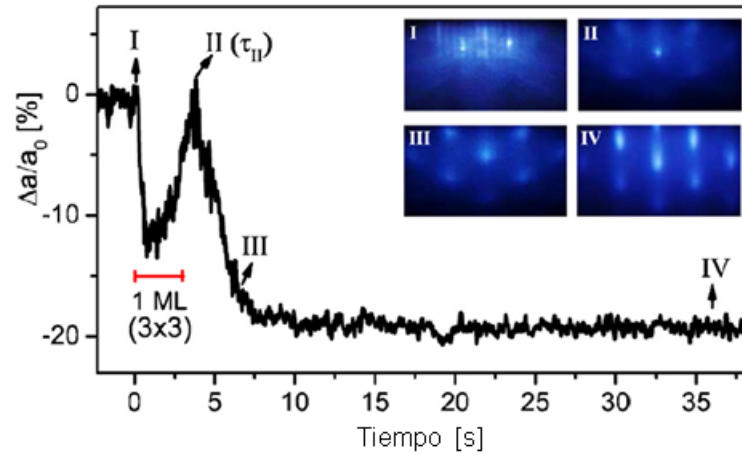


Figura (2.6). Relajación del GaN cúbico durante el proceso de nucleación en condiciones de sobrepresión de As [10].

La caracterización estructural por microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM) y difracción de rayos x de alta resolución (HRXRD) mostró que con esta metodología de crecimiento se puede obtener un pureza de GaN cúbico de 98.5%. La caracterización por HRTEM se muestra en la figura 2.7 a) donde se muestra la difracción de electrones en la interface GaN/GaAs: de esta se observa que los patrones están superpuestos, por lo tanto el GaN y el GaAs tienen la misma orientación. En la (b) se observan las fallas de apilamiento (stacking faults) desde la interface originados por el desacople de red. Estas fallas de apilamiento se caracterizan por manifestarse como estructuras piramidales a lo largo de los planos (1-11) y (-111) con una inclinación de 54.7° respecto a la superficie del sustrato. De la figura (c) se observan que la incorporación de la componente hexagonal no proviene de la interface sino de algunas mono capas después de esta.

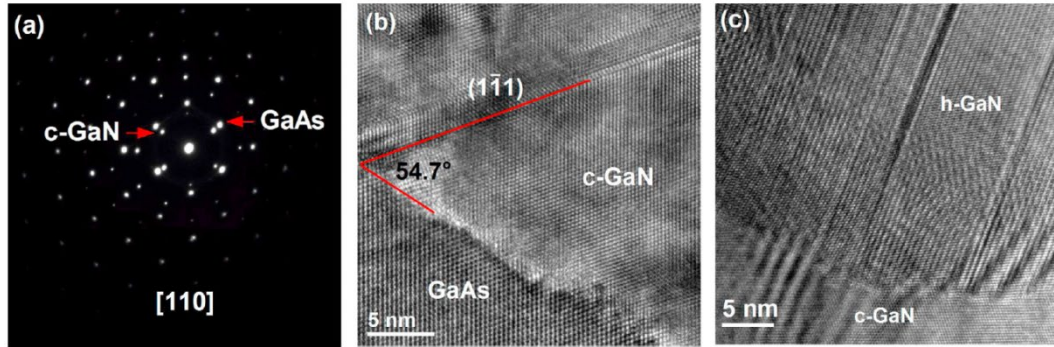


Figura (2.7) a) Patrón SAD de la interface GaN/GaAs, b) HRTEM de las fallas de apilamiento, c) Detalles de la incorporación de la componente hexagonal [10].

Para obtener la mayor información posible de las películas de GaN, estas muestras fueron estudiadas por fotoluminiscencia como se muestra en la figura (2.8). La fotoluminiscencia reveló las siguientes transiciones: la línea (FE) que se atribuye las transiciones excitón libre, la línea (DAP) se debe a la recombinación donador-aceptor, la recombinación electrón libre-aceptor (FB) y las transiciones cúbicas DAP1. Por último Las transiciones debidas a la fase hexagonal solo fueron observadas en las muestras con mayor contenido hexagonal $\sim 3.38\text{eV}$.

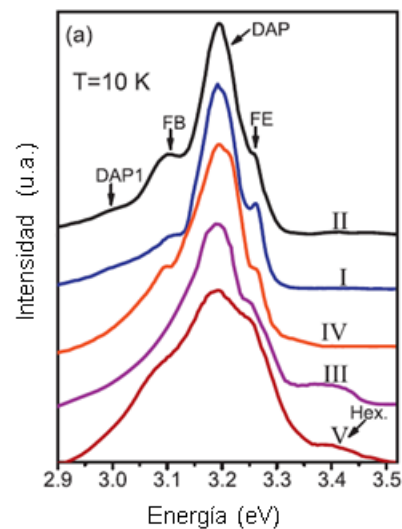


Figura (2.8). Fotoluminiscencia del GaN cúbico crecido por MBE en el departamento de Física de Cinvestav [10].

Entonces a pesar de que el crecimiento del GaN en fase cúbica se ha estudiado por más de 20 años [11-16], este aun no está dominado del todo, por ejemplo el origen de la fase hexagonal no está completamente comprendido y además, hay una carencia de reportes de dispositivos basados en III-Nitruros de fase cúbica. Por tal motivo es importante investigar el desarrollo de estos materiales ya que se esperan mejores prestaciones respecto de los hexagonales.

2.2 Estado del arte de la Impurificación de GaN en fase cúbica.

Para el desarrollo de dispositivos de portadores minoritarios, es necesario la impurificación tipo "p" y tipo "n" de los Nitruros. Dos de los dopantes ampliamente usados para impurificar a los Nitruros son el Magnesio para dopar tipo "p" y el Silicio para dopar tipo "n". Estos son los dopantes que se han empleado en esta tesis.

En este capítulo se resumirá el estado del arte de ambos tipos de impurificación principalmente por la técnica de MBE y este será complementado por algunos resultados significativos por otras técnicas como MOCVD.

2.2.1 Impurificación tipo "p" de GaN por MBE en fase cúbica.

Antes de pasar a la impurificación tipo p del GaN en fase cúbica, consideramos relevante citar uno de los trabajos más recientes en celdas solares en fase hexagonal donde fue indispensable impurificar el InGaN tipo "p". Valdueza-Felip et al [17] demostraron el crecimiento por MBE de capas de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ con una concentración de huecos libres de 3.2×10^{18} debido a introducir un flujo de Mg por la celda de efusión de Mg operada a una temperatura de 250°C . Donde la concentración atómica de Mg medida por SIMS es de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ es decir 64% de ionización. Adicionalmente mostraron que si incrementan el flujo de Mg al incrementar la temperatura de la celda a 270°C obtienen una película intrínseca en lugar de una capa tipo "p" y la película invierte su conductividad a tipo "n" cuando se incrementa la temperatura de la celda de Mg a 300°C . Ellos argumentan que el exceso de flujo de Mg permite la formación de defectos donadores como se ha descrito en reportes previos [18].

Entonces dado que el Mg ha sido el elemento más exitoso para impurificar GaN hexagonal tipo "p", diversos esfuerzos se han realizado para trasladarlo al GaN cúbico. Sin embargo,

se han obtenido bajas concentraciones de huecos, debido a que la energía de ionización es alta. La tabla 2.1 resume el estado del arte de la impurificación de GaN en fase cúbica con Mg de acuerdo con Lok Yi Lee et al [19].

Referencia	Técnica de crecimiento	Temperatura de sustrato °C	Concentración de Mg/cm ³	Concentración de huecos cm ³	Movilidad cm ² /(V.s)
Vilchis et al. [20] (2015)	MOVPE	830–870	10 ¹⁸ –10 ¹⁹	5x10 ¹⁷ –8x10 ¹⁸	1–30
Martínez-Guerrero et al. [21] (2002)	MBE	No reportado	1x10 ¹⁷ –2.5x10 ²⁰	No reportado	No reportado
Martínez Guerrero et al. [22] (2001)	MBE	680	1x10 ¹⁹	3–5x10 ¹⁸	35
As et al. [23] (1998)	MBE	720	5x10 ¹⁸	2x10 ¹⁶	215
Lin et al. [24] (1993)	MBE	580	No reportado	8x10 ¹⁶ –8x10 ¹⁸	39

Tabla (2.1). Resumen del estado del arte de la impurificación del c-GaN con Mg.

De esta selección se observa que As et al. [23] realizaron un estudio sistemático del crecimiento de c-GaN impurificado con Mg por MBE. Las películas fueron crecidas sobre GaAs(001) con una temperatura de sustrato de 720°C variando la temperatura de la celda de Mg desde 260°C hasta 450°C. La figura (2.9) resume las caracterizaciones por SIMS, medición de efecto Hall y Fotoluminiscencia en función del flujo de Mg. De esta figura se puede observar que la concentración de Mg por SIMS se satura para concentraciones cercanas a 10^{19}cm^{-3} , mientras que la concentración de huecos se reduce a medida que el flujo de Mg aumenta. A pesar de que este régimen de crecimiento mostró bajas concentraciones de huecos y una baja eficiencia de ionización alrededor de 4%. Los autores estimaron que la energía de ionización del Mg es de 0.230eV, además mostraron una correlación entre la concentración de Mg y las emisiones de Fotoluminiscencia. Entonces al incrementar la concentración de Mg, esta aumenta las transiciones debidas a Mg ($D^0, A^0_{Mg} \sim 3.04\text{eV}$), ($e, A^0_{Mg} \sim 3.07\text{eV}$) y (banda azul $\sim 2.8\text{eV}$), pero a medida que la concentración de Mg es mayor a 10^{18}cm^{-3} la emisión (azul) domina. Esto sugiere que al incrementar el flujo de Mg, el Mg en lugar de sustituir al Ga, se incorpora como un donador que compensa la conductividad tipo p y para flujos mayores a 10^{18}cm^{-3} se incorpora como un nivel profundo ubicado en $\sim 2.8\text{eV}$.

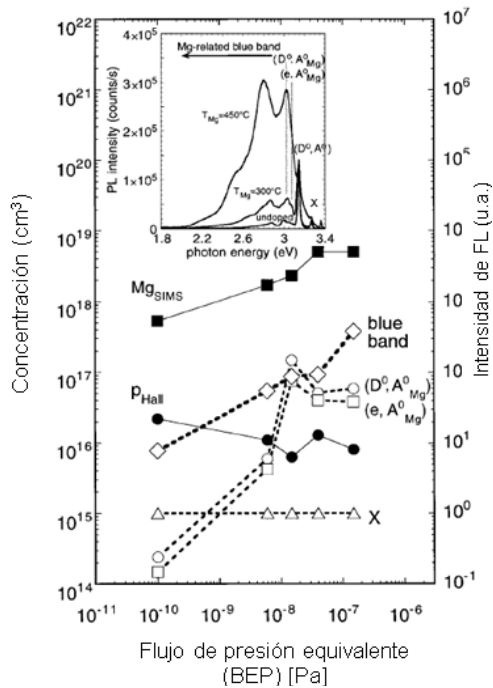


Figura (2.9). Estudio de c-GaN:Mg por SIMS, Hall y PL [23].

Martínez-Guerrero et al [22] crecieron por MBE c-GaN impurificado con Mg sobre SiC. Sin embargo, los autores no reportan los parámetros de crecimiento ni tampoco los resultados de transporte para desarrollar una discusión más completa. Ellos afirman que sus parámetros de crecimiento permiten el crecimiento de c-GaN estequiométrico con espesores de 500nm. Es importante resaltar que reportan el efecto de la impurificación en la calidad cristalina como función de la concentración atómica de Si y Mg por SIMS como se ilustra en la figura (2.10). De esta figura se observa que el FWHM (ancho promedio a la altura mitad de la altura del pico) para el c-GaN:Si se mantiene constante en todo el rango de impurificación desde 10^{17} cm^{-3} hasta $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. En contraste el c-GaN:Mg mostró que para concentraciones mayores a 10^{19} cm^{-3} el (FWHM) se incrementa drásticamente. Ellos afirman que para en el caso del Silicio, este reemplaza al Ga y como resultado el Silicio esta activado eléctricamente y por lo tanto no perturba al FWHM. Sin embargo, para el Mg ellos sugieren que este comportamiento puede ser explicado por la formación de complejos como Mg_2 ó Mg-O dado que muestran la presencia de Oxígeno por SIMS en sus películas. Experimentalmente notaron que para altos flujos de Mg el patrón REEHD se ensancha interpretando que los átomos de Mg limitan la difusión del Ga y del N en la superficie de crecimiento incrementando la rugosidad.

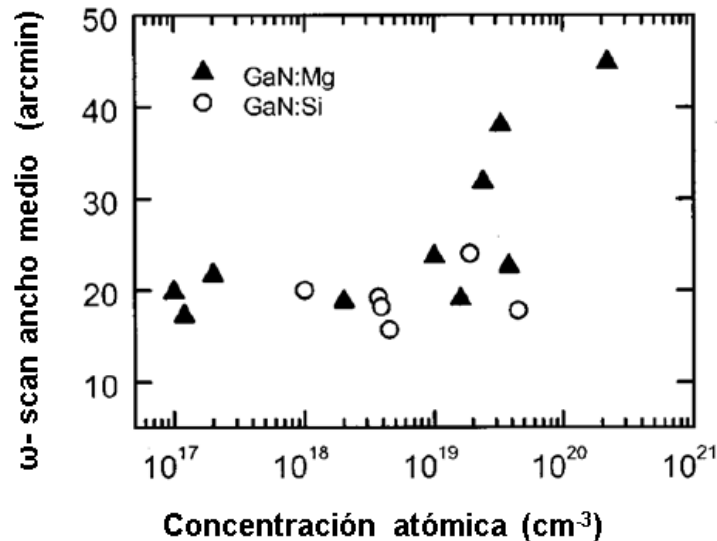


Figura (2.10). c-GaN FWHM como función de la concentración atómica de Si y Mg.

Entonces la impurificación del GaN con Mg tanto en la fase hexagonal como en la fase cúbica es aun un problema a superar. Sin embargo, en el caso de c-GaN:Mg no existen reportes que establezcan las condiciones de crecimiento para alcanzar altas eficiencias de ionización.

Entonces con base en este estudio bibliográfico, es necesario realizar experimentos que muestren el efecto de disminuir la temperatura de sustrato sumado a la variación los flujos de Mg para obtener una mayor concentración de huecos.

Hasta ahora se dice que cuando el Mg no sustituye al Ga, este se puede precipitar formando complejos como Mg₂ ó Mg-O sin embargo hasta nuestro conocimiento no hay reportes que sustenten estas proposiciones. Además, es necesario realizar esfuerzos para explicar la formación de donadores para altos flujos de Mg. Por último, cabe aclarar que no es el objetivo de este trabajo responder estas preguntas, nuestro propósito es desarrollar capas reproducibles de espesor entre 100 a 300nm con concentraciones de huecos en el rango de 10^{17}cm^{-3} hasta 10^{18}cm^{-3} con rugosidades menores a 3nm para una área de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

2.2.2 Dopado tipo "n" de GaN por MBE en fase cúbica.

Debido a que el tamaño del Si es similar al del Ga, este puede sustituirlo eficientemente en la red de GaN suministrando un electrón libre. La concentración de electrones libres y la concentración atómica reportada para GaN cúbico están ilustradas en la figura 2.11 tomada de Lok Yi Lee [19]. Las concentraciones de Si atómico se encuentra en el rango de (10^{18}cm^{-3} a 10^{20}cm^{-3}) y la concentración de electrones ($2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ - $3.9 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$) estos son mayores a las reportadas con Mg. Por lo tanto, el nivel de impurificación de Si y el flujo de Si pueden ser calibrados para obtener películas con la concentración de electrones libres en el rango mencionado.

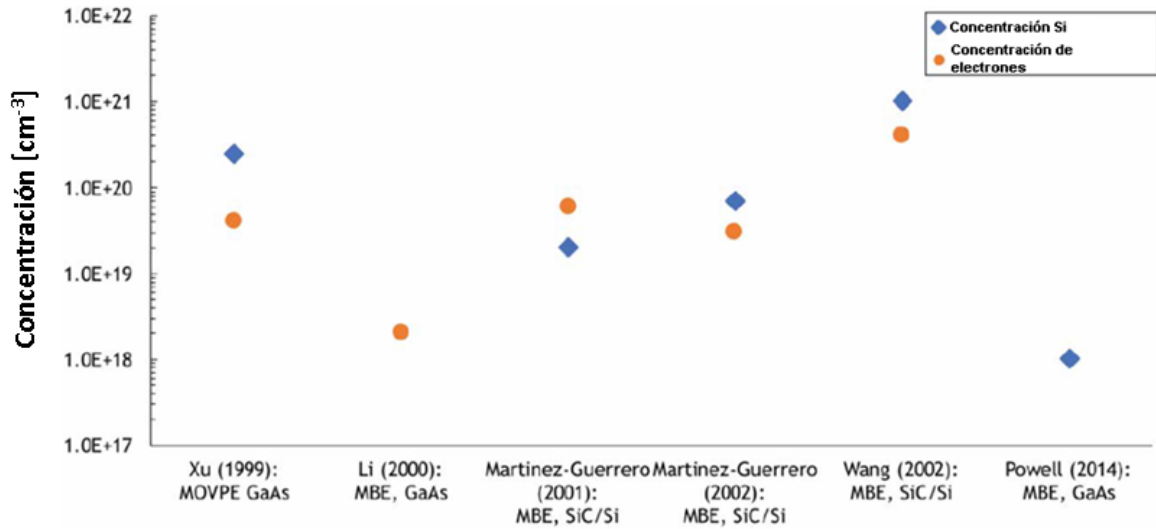


Figura (2.11). Estado del Arte de la concentración atómica de Si y de electrones libres del c-GaN:Si.

2.3 Contenido de la fase Hexagonal.

El objetivo de optimizar el crecimiento de los Nitruros en fase cúbica es para minimizar el contenido de la fase hexagonal. La secuencia de apilamiento del empaquetamiento de la estructura wurtzite es ABABABAB, mientras el empaquetamiento de los planos {111} de la estructura zincblende es ABCABCABC. Las fallas de apilamiento en la estructura zinc blenda surgen cuando la secuencia de apilamiento esta desordenada llegando a apilarse como ABCABABC, donde la falla se encuentra entre las letras en negrita. Por lo tanto, esta secuencia en zinc blenda es la misma secuencia que la hexagonal. Es por ello que las fallas de apilamiento actúan como centros de nucleación de la fase hexagonal. Las fallas de apilamiento en c-GaN han sido consistentemente observadas, estas se encuentran en los planos {111} tanto para sustratos de GaAs como para 3C-SiC [25, 26]. La prevalencia de fallas de apilamiento en c-GaN es probablemente debido a fallas de apilamiento que tienen la misma secuencia de apilamiento que la estructura hexagonal, que es termodinámicamente estable en comparación con la estructura meta-estable de zinc blenda. Wang et al. [27] encontraron que muchas fallas de apilamiento se originan de las regiones más rugosas de la interfaz entre la capa de zinc blenda y un sustrato 3C-SiC/Si. Sin embargo, no está claro si las fallas de apilamiento se originan en la superficie del

substrato, en las fallas de apilamiento existentes, en el sustrato ó en otros lugares. Por otro lado, Casallas-Moreno et al [10] mostraron que la componente hexagonal no se origina en la superficie del sustrato, este se origina a unos cuantos nanómetros de la interface.

Además, se ha encontrado que las fallas de apilamiento disminuyen con la distancia desde la interfaz GaN/sustrato [28], y se ha sugerido que las fallas de apilamiento situadas en los planos $\{111\}$ en la estructura de zinc blenda pueden cortarse y aniquilar para crear una dislocación en las direcciones $\langle 110 \rangle$. Kemper et al. [29] reportaron que las fallas de apilamiento en los planos $\{111\}$ en c-GaN llevaron a una disminución en la intensidad de catodoluminiscencia (CL) medida por STEM-CL y al incrementar el espesor de las películas la intensidad de CL se incrementa mientras el FWHM se reduce. A pesar de sus valiosas observaciones, no está claro si la intensidad de CL se incrementa por la reducción de las fallas de apilamiento o se debe a otro mecanismo.

Entonces debido al desacople de red entre GaN y los sustratos, defectos estructurales, tales como dislocaciones *misfit*, fallas de apilamiento y *microtwins* se atribuyen al mecanismo con el cual el material reduce la tensión en la interfaz. Incluso únicamente dislocaciones de tipo *misfit* se han observado en intervalos regulares cada 5 planos $\{111\}$ de c-GaN [30].

2.4 Fabricación de contactos Óhmicos.

El contacto óhmico es el enlace entre el dispositivo y el circuito electrónico. Es por ello que se requiere que su resistencia sea despreciable respecto de la resistencia del semiconductor.

Típicamente los dispositivos electrónicos basados en semiconductores de amplio ancho de banda como el GaN requieren valores de resistencia específica de contacto (ρ_c) en el rango de 10^{-5} a $10^{-6} \Omega\text{cm}^2$. Sin embargo, obtener contactos de baja resistencia es todo un reto ya que el ancho de banda (E_g) del GaN en fase hexagonal es de 3.4 eV formando típicamente barreras Schottky del orden de 1 eV para el material tipo "n" y 2 eV para el material tipo "p" [32].

2.4.1 Física de los contactos Óhmicos.

Un contacto Óhmico es una unión metal/semiconductor en la cual la barrera de potencial está ausente o es transparente para el tunelamiento cuántico de los portadores. La figura de

mérito para describir el rendimiento de los contactos Óhmicos es la resistencia específica de contacto ρ_c , la cual es independiente de la geometría, con unidades de Ωcm^2 .

En general, la resistencia de contacto específico ρ_c se define como:

$$\rho_c = \left(\frac{dJ}{dV} \right)_{V=0}^{-1} \quad (2.1)$$

Donde J es la densidad de corriente y V es el voltaje de polarización.

En los contactos Óhmicos, la resistencia específica de contacto depende de la barrera Schottky Φ_B y del nivel de impurificación del semiconductor.

Para un semiconductor tipo "n", de acuerdo con la teoría Schottky-Mott la altura de barrera se expresa por:

$$q\phi_B = q\phi_m - \chi_s \quad (2.2)$$

Donde ϕ_m es la función de trabajo del metal y la χ_s es la afinidad electrónica del semiconductor.

Análogamente, para un semiconductor tipo "p" la altura de barrera Schottky esta descrita como:

$$q\phi_B = E_g - (q\phi_m - \chi_s) \quad (2.3)$$

Comenzando con el caso de GaN tipo "n".

Dependiendo del nivel de impurificación del semiconductor N_D , pueden producirse diferentes mecanismos de transporte ya que el nivel de impurificación modula el espesor de la región de carga espacial W formada en la interfaz del metal/semiconductor como se ilustra en la figura 2.12. En consecuencia la resistencia específica de contacto tendrá diferente dependencia de la altura de barrera, nivel de dopado y de la temperatura.

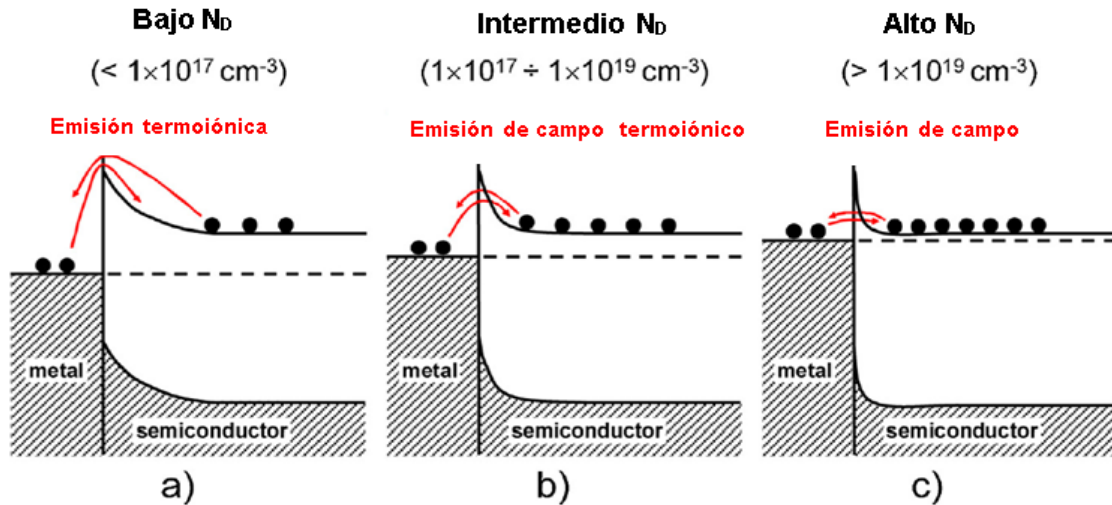


Figura (2.12). Mecanismos de transporte de carga como función de la concentración de donadores [33].

En general para semiconductores ligeramente impurificados ($N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), la emisión termoiónica domina el transporte de carga y la resistencia específica de contacto puede ser descrita por la relación:

$$\rho_c = \frac{k}{qA^{**}T} \exp\left(\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (2.4)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, A^{**} es la constante de Richardson y q es la carga del electrón.

En esta condición ρ_c es independiente del nivel de impurificación N_D , debido a que la región de vaciamiento es suficientemente gruesa, solo los portadores térmicamente estimulados con energía mayor que la barrera de potencia pueden fluir a través de la interface, como se muestra en la figura (2.12 a).

Para niveles de impurificación intermedios, generalmente en el rango de ($10^{17} \text{ cm}^{-3} < N_D < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), el transporte por la emisión de campo termoiónico (TFE the thermionic field emission) comienza a dominar. Los electrones son excitados térmicamente a una energía donde la barrera es suficientemente estrecha para permitir el efecto túnel como se ilustra en la figura (2.12b). En el régimen de TFE, la resistencia de contacto específica esta descrita como [31].

$$\rho_c = \alpha \exp\left(\frac{\phi_B}{E_{00} \cot\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)}\right) \quad (2.5)$$

Donde E_{00} , es una energía característica definida como:

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \sqrt{\frac{N_D}{\epsilon\epsilon_0 m^*}} \quad (2.6)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ y m^* son la permitividad y la masa efectiva del semiconductor respectivamente.

Finalmente para semiconductores altamente impurificados ($N_D > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), el mecanismo de transporte dominante es el de emisión de campo (field emission FE), la barrera llega a ser lo suficiente delgada para permitir el transporte de electrones a través de la interface y puede ser expresada como.

$$\rho_c \propto \exp\left(\frac{\phi_B}{\sqrt{N_D}}\right) \quad (2.7)$$

La ecuación 2.7 muestra que en FE, la resistencia específica de contacto depende de la altura de la barrera y del nivel de impurificación.

Entonces para una altura de barrera y nivel de dopado fijos, la temperatura T determina el mecanismo de transporte en la interface. En particular cuando la temperatura es menor que la energía característica E_{00} , el tunelamiento de los electrones por FE predomina. Para mayores temperaturas cuando la energía térmica es comparable con la energía característica es decir ($kT \approx E_{00}$), los portadores pueden pasar a través de la barrera por el mecanismo de TFE. Finalmente, a altas temperaturas cuando ($kT > E_{00}$), la emisión termoiónica llega a ser relevante para el transporte de la corriente.

La figura 2.13 reporta la altura de la barrera Schottky dependiente de la función de trabajo de los metales para GaN tipo "n" y "p". De la figura se observa que para el GaN tipo "n" el Titanio (Ti) y el Aluminio (Al) permiten obtener valores experimentales de altura de barrera en el rango 0.5 y 0.4 eV. Por lo tanto, en principio estos metales son los adecuados para fabricar contactos Óhmicos sobre GaN tipo "n". Por otro lado, para el caso del GaN tipo "p" se requieren metales con funciones de trabajo de 7eV. Como se puede observar en

la figura (2.13) los metales más adecuados son Ni, Au, Pd y Pt, resultado en barreras Schottky del orden de 1.6 a 1.9eV.

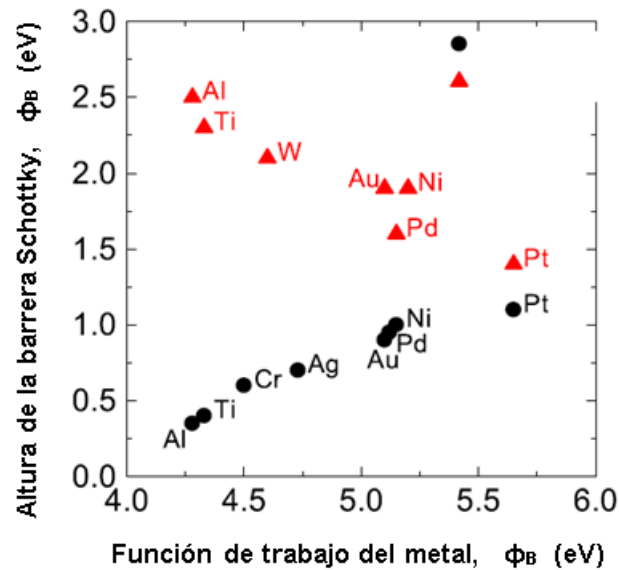


Figura (2.13) Altura de la barrera Schottky dependiente de la función de trabajo del metal para GaN tipo "n" (puntos negros) y para GaN tipo "p" (triángulos rojos) [32].

2.4.2 Contactos Óhmicos en n-GaN.

Para reducir la barrera de potencial podríamos simplemente depositar Titanio ó Aluminio, sin embargo, este reacciona con el oxígeno y se oxida lo cual es indeseado para el transporte de carga principalmente para aplicaciones de potencia (cave aclarar que no es el objetivo de esta tesis responder porque los metales como el Aluminio se oxidan). La bicapa Ti/Al es más resistente a la oxidación además esta evita que se forme micro agujeros. Sin embargo, durante el recocido la capa de Aluminio tiende a sobresalir incrementando la rugosidad del contacto [32]. Para eliminar este inconveniente estructuras más complejas como Ti/Al/Ni/Au son usadas obteniendo resistencias específicas de contacto en el rango (2.8×10^{-6} a $2.1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$). En la figura (2.14) se muestra un compilado de diversos resultados experimentales [33] de la resistencia específica de contacto como función de la temperatura de recocido, de esta se observa que el rango de temperatura para obtener la mínima resistencia de contacto específico se encuentra de 650°C a 850°C . Cuando esta temperatura es superada la resistencia específica de contacto se incrementa.

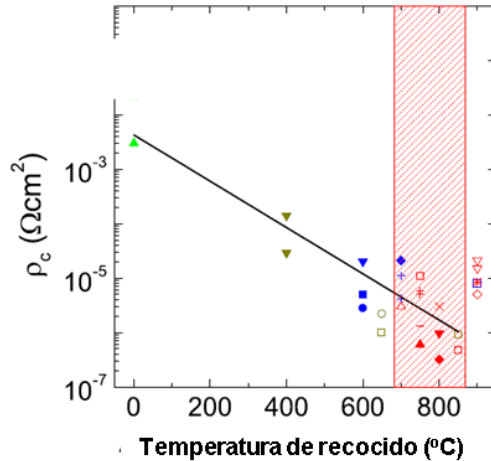


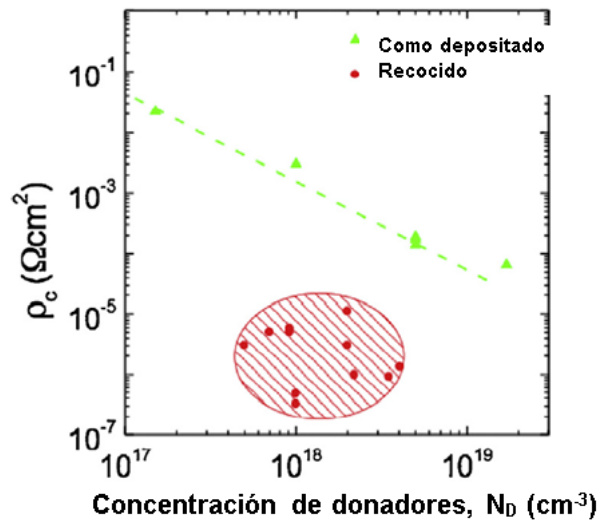
Figura (2.14) Resistencia específica de contacto en contactos Ti/Al/Ni/Au sobre GaN tipo "n" como función de la temperatura de recocido [33].

Antes de discutir el efecto de la temperatura de recocido es importante aclarar el rol de cada capa metálica en la estructura Ti/Al/Ni/Au. El Ti se usa para reducir la altura de barrera y formar el contacto, el Al impide la formación de huecos y de burbujas que incrementen la rugosidad. La capa Ni es una barrera, esta capa debe de tener un punto de fusión mayor que ($>1400^{\circ}\text{C}$) para estabilizar la multi-capa durante el recocido, además limita la inter-difusión de las primeras dos capas con la cuarta. La cuarta capa actúa como capa protectora para prevenir la oxidación de las primeras tres capas, es por ello que generalmente se usa Oro.

Con el objetivo de discutir el efecto del recocido en la resistencia específica de contacto. La figura (2.15) muestra la resistencia específica de contacto como función de la concentración de portadores sin recocer en contraste con muestras recocidas. De esta se observa que no hay tendencia clara para las muestras recocidas. Esto sugiere que durante el recocido ocurren reacciones o cambios en la concentración de electrones debajo de la interface.

Para obtener más información de los fenómenos que ocurren durante el recocido es útil monitorear la evolución del contacto para cada temperatura de recocido. Lucolano et al [34] estudiaron el comportamiento eléctrico de las multicapas Ti/Al/Ni/Au como función

de la temperatura de recocido como se muestra en la figura (2.16a). De esta se observa que después de depositar el contacto (*as deposited*) no presenta comportamiento Óhmico y mientras que una gradual mejora en las propiedades eléctricas se observa al incrementar la temperatura de recocido atribuido a la gradual reducción en la resistencia específica de contacto. En la figura (2.16b) se observa la menor resistencia para un recocido de 750°C mientras que un aumento en la temperatura de recocido muestra un incremento en la resistencia específica de contacto. Este cambio en la resistencia específica de contacto dependiente del incremento de la temperatura de recocido está acompañada de cambios morfológicos y estructurales de la multicapa Ti/Al/Ni/Au. La figura (2.17) muestra la superficie de los contactos antes y después del recocido por microscopia de fuerza atómica (AFM). De esta se observa que antes del recocido la rugosidad (RMS) es de 3.1nm similar a la del GaN usada en el experimento de 2.6nm. Sin embargo, después del recocido la rugosidad aumenta a 40.6nm y 46nm para temperaturas de 600°C y 800°C respectivamente. Esto se atribuye a que el tamaño de grano del metal incrementa con la temperatura [34].



La figura (2.15). Resistencia específica de contacto como función de concentración de portadores sin recocer en contraste con muestras recocidas [33].

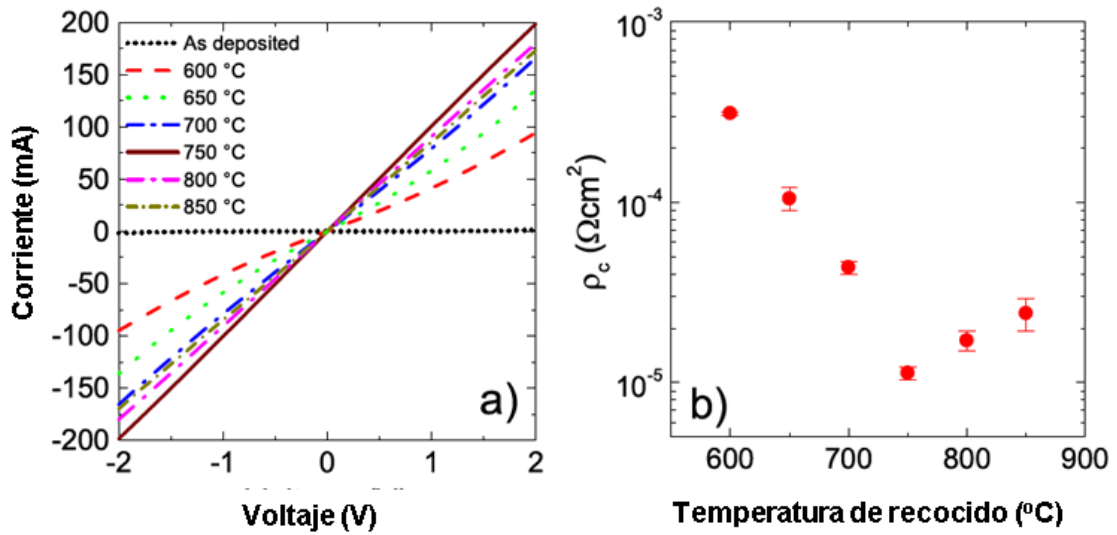
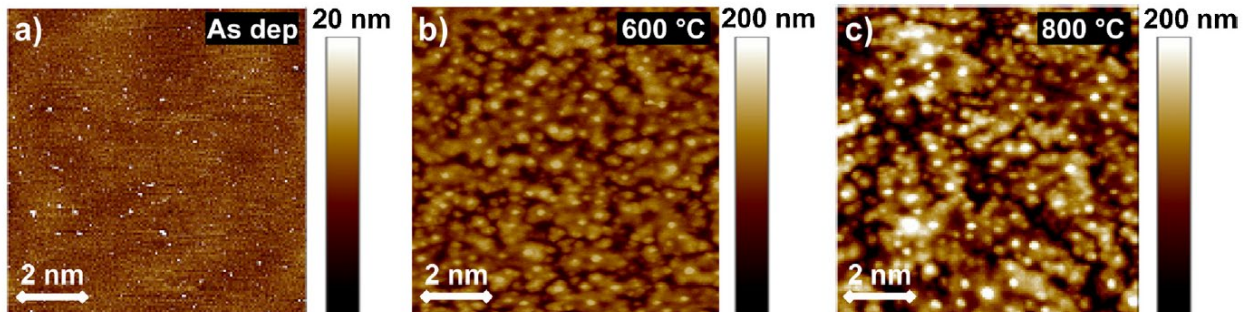


Figura (2.16). a) Curvas I-V en función de la temperatura de recocido y b) Resistencia específica de contacto en función de la temperatura de recocido ambas para contactos sobre GaN tipo "n".



La figura (2.17). Superficie del contacto Óhmico en función de la temperatura de recocido.

Para explicar la reducción de la resistencia específica de contacto principalmente se han sugerido 2 explicaciones. La primera es que durante el recocido se forma una capa de TiN y esta capa reduce la altura de la barrera Schottky. La otra es que durante el recocido el Nitrógeno escapa del GaN y como resultado las vacancias de nitrógeno en GaN incrementan la concentración de electrones a concentraciones de electrones del orden de $n = 10^{20}\text{cm}^{-3}$ y como resultado se incrementa la probabilidad de efecto túnel reduciendo la

resistencia específica de contacto. F. Iucolano et al. [34] estudiaron la resistencia específica de dos muestras representativas, una recocida a 600°C y la otra recocida a 800°C como se muestra en la figura 2.18. Estas muestras se estudiaron como función de la temperatura para revelar su mecanismo de transporte. La primera muestra reveló que el mecanismo de transporte es TFE mientras que la muestra recocida a 800°C reveló que el mecanismo de transporte dominante es el FE y que la altura de barrera se reduce. Esto se interpreta como una combinación de los mecanismos, en primer lugar la formación de TiN explica la reducción en la altura de la barrera y la formación de una capa altamente dopada entre el metal y el semiconductor explica el transporte por FE.

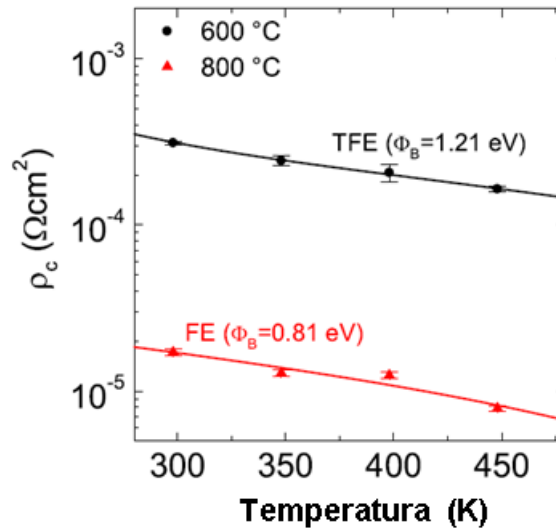


Figura (2.18). Mecanismos de transporte para muestras recocidos a diferentes temperaturas [34].

2.4.3 Contactos Óhmicos en p-GaN.

Como se mencionó anteriormente la fabricación de contactos óhmicos en GaN tipo "p" es más complejo que en el caso del contacto en GaN tipo "n" debido a que no hay metales con funciones de trabajo del orden de 7eV y además debido a que el Mg tiene una alta energía de ionización ~200meV la situación se complica. Típicamente se emplea la bi-capa Ni/Au para contactar al p-GaN y posteriormente se le aplica un tratamiento térmico ó recocido en un atmósfera de Ar, Ni ó en ambientes oxidantes como Ni/O. En la figura (2.19) se muestra la resistencia específica de contacto como función de la temperatura de recocido. De esta se observa que la resistencia no muestra una tendencia clara como se observó en contactos

de GaN tipo "n". Adicionalmente se observa que las menores resistencias específicas se obtienen para recocidos en ambientes oxidantes [33].

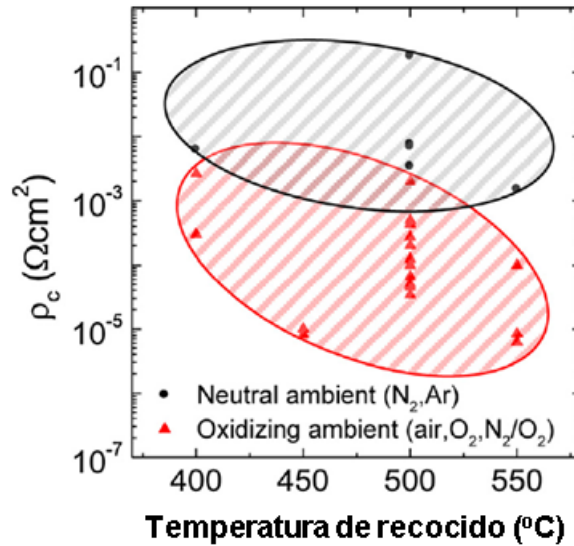


Figura (2.19). Resistencia específica de contacto como función de la temperatura de recocido en p-GaN [33].

Los mecanismos de formación del contacto Óhmico y el rol del oxígeno están aún en debate. Sin embargo, aquí resumiremos las observaciones y los reportes más representativos.

Varios autores han atribuido la reducción de la resistencia específica de contacto a que durante el recocido se forma NiO y como resultado la altura de la barrera se reduce [35]. Sin embargo, Yu et al. [36] reportaron que la altura de la barrera Schottky incrementa a (2.28eV) con la estructura p-NiO/p-GaN.

Greco et al. [37] Investigaron estructural y eléctricamente contactos Óhmicos en p-GaN recocidos en Ar y en N₂/O₂. La figura (2.20) muestra la resistencia específica en función de la temperatura para las atmósferas de interés. Es importante mencionar que se confirma que los contactos recocidos en N₂/O₂ presentan menor resistencia de contacto.

El análisis estructural por XRD de la muestra recocida en Ar, muestra un pico de Au-Ni indicando la difusión de Ni en Au. Por otro lado la muestra recocida en N₂/O₂, muestra un pico de NiO en correlación con previas especulaciones. Adicionalmente un análisis por

microscopia electrónica de transmisión en combinación con un análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (TEM-EDX) mostró que las muestras recocidas en Ar confirman la formación de Au-Ni, mientras que para los contactos recocidos en N₂/O₂ se observó una inversión de las capas. Es decir la formación de la estructura NiO/Au/p-GaN como se muestra en la figura (2.21). Ishikawa et al [38] propusieron que antes del depósito de los metales existe una capa amorfa de 2nm de Ga₂O₃ y que durante el proceso de inversión de los metales por el recocido en ambiente oxidante, la superficie de GaN es completa ó parcialmente libre de Ga₂O₃ y como resultado la resistencia específica de contacto se reduce. Otra interpretación proviene de la contaminación de Hidrógeno, principalmente en técnicas de crecimiento como MOCVD. El Hidrógeno residual pasiva al Mg formando complejos Mg-H que reducen la concentración efectiva de los aceptores y que durante el recocido estos complejos Mg-H son disociados activando eléctricamente el Mg, aumentando la concentración de huecos en la superficie y por lo tanto mejorando la resistencia específica de contacto.

El estudio de la resistencia específica de contacto como función de la temperatura elaborado por Greco et al. [37] se muestra en la figura (2.22). De esta se observa que el mecanismo de transporte que se ajusta a los datos experimentales es el de TFE con el que se puede estimar la concentración de huecos y la altura de la barrera obteniendo para ambos recocidos concentraciones de huecos ($p \sim 5-6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) y una reducción de la altura de barrera de (1.7eV a 0.71 eV) para el recocido de Ar y N₂/O₂ respectivamente. Los autores asocian la reducción de la altura de la barrera Schottky a que durante el recocido la capa de Ga₂O₃ es removida de acuerdo con la propuesta de Ishikawa [38].

Sin embargo, los mecanismos que reducen la resistencia específica de contacto durante el recocido son controversiales y aun están en debate. En particular a pesar que la interpretación de Greco et al. [37] es de las más aceptadas, considero que es inconsistente ya que es bien sabido que es sumamente complicado obtener una concentración de huecos de ($p \sim 5-6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) como la que ellos extraen considerando que el mecanismo que domina es el TFE. Esto sugiere que aunque el mecanismo de TFE ajuste, este no es consistente con la física o que durante el recocido ocurre un incremento en la concentración de huecos por algún mecanismo que desconocemos como ocurre en el caso

del n-GaN debido a que las vacancias de Nitrógeno incrementan la concentración de electrones cercano a la superficie del GaN. Si la concentración de huecos fuera del orden ($p \sim 5-6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), entonces sugiero que se debería de manifestar el mecanismo de transporte FE ó una combinación del TFE y el FE debido a que la probabilidad de tunelamiento de huecos debería aumentar por el alto nivel de dopado. Por tanto, es posible que la reducción de la altura de la barrera Schottky no sea la conclusión adecuada. Para soportar este enunciado recientemente Okumura et al [39]. Mostraron que para p-GaN con una concentración de huecos ($p = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) se obtiene una resistencia específica de contacto de $2.1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ debida al tunelamiento de huecos a través de la barrera NiO/p⁺GaN.

Recientemente Morrow et al [40] agregaron una capa de grafeno entre el Ni y Au, es decir p-GaN/Ni/Grafeno/Au. Ellos mostraron que el grafeno actúa como barrera de difusión para el Ni, evitando que este se difunda y ocurra la inversión de las capas durante el recocido. Como resultado se observó que esta estructura incrementa la resistencia específica de contacto. Entonces se puede concluir experimentalmente que el recocido en ambientes oxidantes reduce la resistencia específica de contacto y que la inversión de las capas Ni/Au es necesaria para reducir esta resistencia.

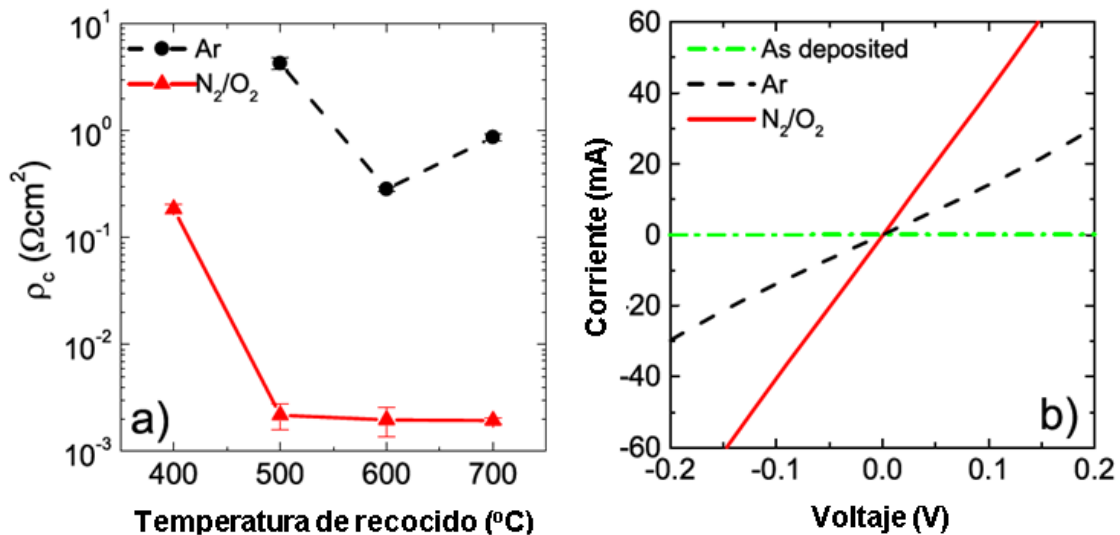


Figura (2.20). a) Resistencia específica de contacto en función de la temperatura de recocido para ambas atmósferas y b) Curva I-V para las atmósferas de interés.

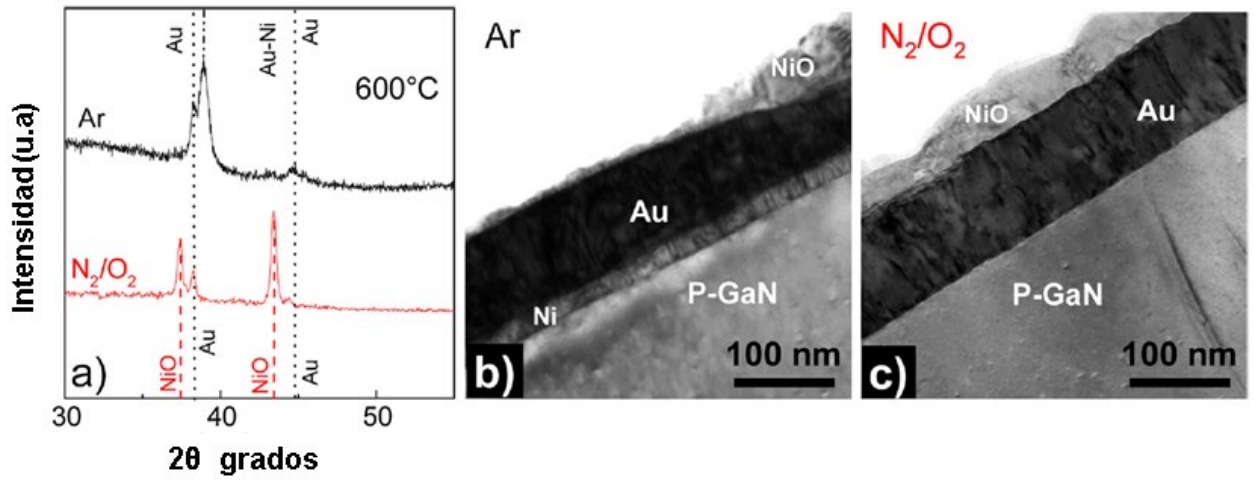


Figura (2.21). Estudio estructural por XRD y TEM para contactos recocidos en Ar y N_2/O_2 a $600^\circ C$.

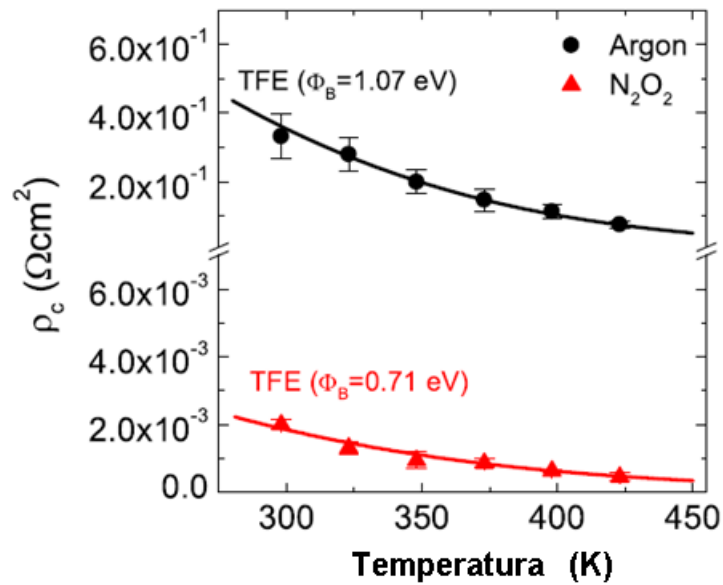


Figura (2.22) Resistencia especifica de contacto en función de la temperatura para contactos recocidos en Ar y N_2/O_2 a $600^\circ C$.

Por último, otras aproximaciones por Kumakura et al [41] mostraron que al depositar 2nm de InGaN entre el contacto y el semiconductor se logra reducir la resistencia específica de contacto a $1.1 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$. Esto se atribuye a que las cargas de polarización causada por el estrés del InGaN perturban el espesor de la barrera Schottky incrementando la probabilidad de túnel de los huecos como se ilustra en la figura (2.23).

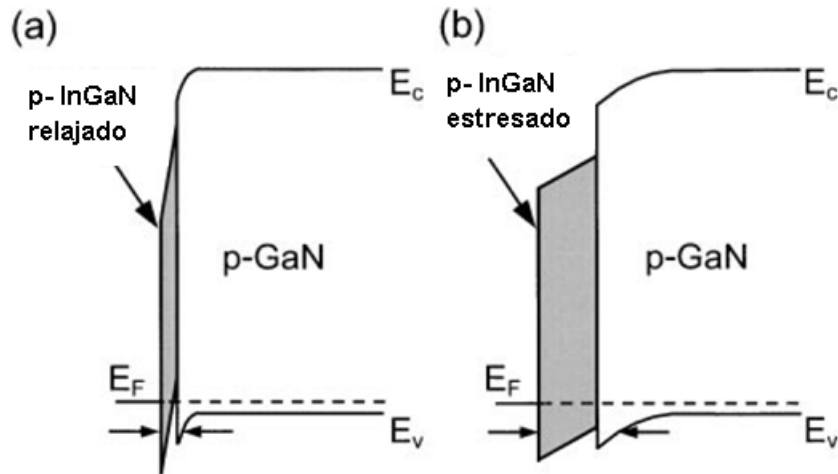


Figura (2.23). Diagrama de bandas para contactos Óhmicos Metal/InGaN/p-GaN.

Referencias del Capítulo 2.

- [1] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, L.F. Eastman, Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures, *J. Phys.* 14 (2002) 3399–3434.
- [2] P. Waltereit, O. Brandt, M. Ramsteiner, R. Uecker, P. Reiche, K.H. Ploog, Growth of M-plane GaN(1-100) on γ -LiAlO₂(100), *J. Cryst. Growth* 218 (2000) 143–147.
- [3] S. Tripathy, R.K. Soni, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, K. Asami, S. Gonda, Optical properties of GaN layers grown on C-, A-, R-, and M-plane sapphire substrates by gas source molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 8386–8399.
- [4] B.A. Haskell, F. Wu, S. Matsuda, M.D. Craven, P.T. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck, S. Nakamura, Structural and morphological characteristics of planar (11-20) aplane gallium nitride grown by hydride vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1554–1556.

- [5] S.V. Novikov, A.J. Kent, C.T. Foxon, Molecular beam epitaxy as a growth technique for achieving free-standing zinc-blende GaN and wurtzite Al_xGa_{1-x}N, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Volume 63, Issue 2, June 2017, Pages 25-39.
- [6] A. Belousov, S. Katrych, J. Jun, J. Zhang, D. Gunther, R. Sobolewski, J. Karpinski, B. Batlogg, Bulk single-crystal growth of ternary Al_xGa_{1-x}N from solution in gallium under high pressure, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3971–3974.
- [7] Y.V. Melnik, V.A. Soukhoveev, K.V. Tsvetkov, V.A. Dmitriev, First AlGaN freestanding wafers, *MRS Symp. Proc.* 764 (2003) 363–368.
- [8] S.V. Novikov, N.M. Stanton, R.P. Champion, R.D. Morris, H.L. Geen, C.T. Foxon, A.J. Kent, Growth and characterization of free-standing zinc-blende (cubic) GaN layers and substrates, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 015018.
- [9] C.T. Foxon, S.V. Novikov, N.M. Stanton, R.P. Champion, A.J. Kent, Free-standing zinc-blende (cubic) GaN substrates grown by a molecular beam epitaxy process, *Phys. Stat. Sol. B* 245 (2008) 890–892.
- [10]. Y.L. Casallas-Moreno, S. Gallardo-Hernández, F. Ruiz-Zepeda, B.M. Monroy, A. Hernández-Hernández, A. Herrera-Gómez, A. Escobosa-Echavarría, G. Santana, A. Ponce, M. López-López. As₄ Overpressure Effects On The Phase Purity Of Cubic GaN Layers grown On GaAs Substrates By Rf-Mbe, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 588–593.
- [11] M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, T. Kawamura, Low temperature growth of GaN and AlN on GaAs utilizing metalorganics and hydrazine, *Jap. J. Appl. Phys.* 25 (1986) L945–L948.
- [12] M.J. Paisley, Z. Sitar, J.B. Posthill, R.F. Davis, Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular-beam epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 701–705.
- [13] S. Strite, H. Morkoc, GaN, AlN, and InN: a review, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 (1992) 1237–1266.
- [14] S. Strite, D. Chandrasekhar, D.J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, H. Morkoç, Structural properties of InN films grown on GaAs substrates: observation of the zincblende polytype, *J. Cryst. Growth* 127 (1993) 204–208.
- [15] T. Lei, K.F. Ludwig, T.D. Moustakas, Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 4430–4437.

- [16] R.G. Powell, N.E. Lee, Y.W. Kim, J.E. Greene, Heteroepitaxial wurtzite and zincblende structure GaN grown by reactive-ion molecular-beam epitaxy: growth kinetics, microstructure, and properties, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 189–204.
- [17] S. Valdueza-Felipa, A. Ajaya, L. Redaelli, M.P. Chauvat, P. Ruteranad, T. Cremela, M. Jiménez-Rodríguez, K. Khenga, E. Monroya, P-i-n InGaN homojunctions (10–40% In) synthesized by plasma-assisted molecular beam epitaxy with extended photoresponse to 600 nm, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 160 (2017) 355–360.
- [18] I. Gherasoiu, K.Y. Man, L.A. Reichertz, W. Walukiewicz, InGaN doping for high carrier concentration in plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Physica Status Solidi C* 11 (2014) 381.
- [19] Lok Yi Lee, "Cubic zincblende gallium nitride for greenwavelength light-emitting diodes, *Materials Science and Technology*", DOI: 10.1080/02670836.2017.1300726.
- [20] Vilchis H, Sanchez-R VM. Electrical behavior of Mg doped cubic GaN on c-GaN structure. *Mater Sci Semicond Process.* 2015;37:68–72.
- [21] E. Martinez-Guerrero, E. Bellet-Amalric, L. Martinet, et al. Structural properties of undoped and doped cubic GaN grown on SiC(001). *J Appl Phys.* 2002, 91, (8), 4983–4987.
- [22] Martinez-Guerrero E, Daudin B, Feuillet G, et al. p and n type doping of cubic GaN on SiC (001). *Mater Sci Eng B.* 2001 82:59–61.
- [23] As DJ. Electrical and optical properties of Mg doped MBE grown GaN epilayers. *Phys Status Solidi B.* 1998 2102 445–449.
- [24] Lin ME, Xue G, Zhou GL, et al. P-type zincblende GaN on GaAs substrates. *Appl Phys Lett.* 1993; 63(7):932–933.
- [25] Achim Trampert, Oliver Brandt, and Klaus H. Ploog, Phase Transformations and Phase Stability in Epitaxial P-GaN Films, *Chem Int Ed Engl.* 36, 19 (1997) 2111–2112.
- [26] Chandrasekhar D, Smith DJ, Strite S, et al. "Characterization of group III-nitride semiconductors by high-resolution electron microscopy. *J Cryst Growth*", (1995) 152(3):135-142.
- [27] Wang D, Hiroyama Y, Tamura M, et al. Heteroepitaxial growth of cubic GaN on Si(001) coated with thin flat SiC by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett.* 2000;76(13):1683.

- [28] E. Martinez-Guerrero, E. Bellet-Amalric, L. Martinet, et al. Structural properties of undoped and doped cubic GaN grown on SiC(001). *J Appl Phys.* 2002, 91, (8),4983–4987.
- [29] Kemper RM, Veit P, Mietze C, et al. STEM-CL investigations on the influence of stacking faults on the optical emission of cubic GaN epilayers and cubic GaN/AlN multi-quantum wells. *Phys Status Solidi C.* 2015; 12(4–5):469–472.
- [30] Trampert A, Brandt O, Yang H, et al. Direct observation of the initial nucleation and epitaxial growth of metastable cubic GaN on (001) GaAs. *Appl Phys Lett.* 1997;70(5):583–585.
- [31] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, JohnWiley and Sons, New York, 1998.
- [32] Q.Z. Liu, S.S. Lau, *Solid-State Electron.* 42 (1998) 677.
- [33] Giuseppe Greco, Ferdinando Iucolano, Fabrizio Roccaforte, Ohmic contacts to Gallium Nitride materials, *Applied Surface Science* 383 (2016) 324–345.
- [34] F. Iucolano, F. Roccaforte, a A. Alberti, C. Bongiorno, S. Di Franco, V. Raineri, *J.Appl. Phys.* 100 (2006) 123706.
- [35] J.K. Ho, C.S. Jong, C.C. Chiu, C.N. Huang, K.K. Sihi, L.C. Chen, F.R. Chen, J.J. Kai, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 4492.
- [36] L. Yu, D. Qiao, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 4667.
- [37] G. Greco, P. Prystawko, M. Leszczyński, R. Lo Nigro, V. Raineri, and F. Roccaforte, Electro-structural evolution and Schottky barrier height in annealed Au/Ni contacts onto p-GaN, *Journal of Applied Physics* 110, 123703 (2011).
- [38] H. Ishikawa, S. Kobayashi, Y. Koide, S. Yamasaki, S. Nagai, J. Umezaki, M.Koike, M. Murakami, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 1315.
- [39] H Okumura, D Martin, and Nicolas Grandjean, Low p-type contact resistance by field-emission tunneling in highly Mg-doped GaN, *Applied Physics Letters* 109, 252101 (2016).
- [40] Wayne K. Morrow, Changmin Lee , Steven P. DenBaars, Fan Ren, Stephen J. Pearton, Role of graphene interlayers in mitigating degradation of Ni/Au ohmic contact morphology on p-type GaN, *Vacuum* 128 (2016) 34e38.

Capítulo 3. Detalles experimentales

3.1 Epitaxia por haces moleculares (MBE).

MBE es un proceso epitaxial por el cual el crecimiento de materiales ocurre bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV) sobre un sustrato cristalino a una temperatura de crecimiento dada. Las capas crecen por la interacción de las especies adsorbidas suministradas por los haces atómicos o moleculares [1]. Las capas o depósitos tienen la misma estructura cristalina del sustrato o una estructura con una simetría similar y típicamente el parámetro de red difiere de del sustrato en no más de 10%. Los haces moleculares generalmente tienen energía térmica y se producen por evaporación o sublimación de materiales adecuados contenidos en crisoles ultra puros.

En el caso de los semiconductores III-V crecidos sobre sustratos III-V, tales como InGaAsP sobre GaAs, los átomos adsorbidos del grupo III y las moléculas del grupo V migran sobre la superficie caliente del sustrato hasta que interactúan en la proximidad de sitios adecuados, es decir vacancias y como resultado estos se incorporan en la fase sólida. Los haces atómicos de elementos tales como Si y Be proporcionan impurificación tipo n y tipo p en compuestos III-V, respectivamente. Por ejemplo, las temperaturas de sustrato son relativamente altas (500-600 °C para GaAs y 660-750°C para GaN). La temperatura activa la migración eficiente de especies adsorbidas sobre la superficie de crecimiento, la cual es necesaria para la formación de una red ordenada. Por otra parte, se requieren condiciones de UHV para minimizar la incorporación de impurezas no intencionales del entorno de crecimiento para obtener materiales de alta pureza y optimizar la morfología superficial, la cual podría ser afectada por contaminación superficial de impurezas específicas tales como Carbono u Oxígeno.

Los elementos básicos de un reactor de crecimiento MBE son: (i) una cámara de acero inoxidable, que para el caso de un sistema de investigación tiene generalmente un diámetro menor a 20 pulgadas, pero es mucho mayor en el caso de sistemas de producción, (ii) Celdas de efusión para producir los haces moleculares, (iii) obturadores para encender y apagar los haces moleculares, (iv) un soporte de sustrato calentable hasta temperaturas de

cientos de °C y (v) un sistema de carga que permite la introducción de obleas en la cámara de crecimiento y su extracción sin romper UHV en el entorno de crecimiento.

Para obtener mayor pureza en las películas crecidas se utiliza la sublimación de titanio y la combinación de bombas tubo-moleculares, paneles criogénicos enfriados con nitrógeno líquido alrededor del soporte del sustrato y de las celdas, con el fin de eliminar del entorno de crecimiento contaminantes condensables tales como CO, CO₂ y H₂O. Se utiliza un analizador de masas de cuadrupolo para monitorear las especies de fondo.

Como se muestra en la figura 3.1, el soporte del sustrato está montado en un manipulador de oblea que puede girar alrededor del eje perpendicular al eje de la celda, de modo que el sustrato y un medidor de iones están de frente al los haces moleculares. El sistema de calentamiento del sustrato consiste generalmente en (i) un bloque de molibdeno calentado por radiación por un filamento de tantalio de alta pureza, que a su vez se calienta por efecto Joule y (ii) un termopar situado detrás del bloque, cerca del sustrato. La temperatura de la superficie de crecimiento puede ser leída directamente por un pirómetro óptico a través de un puerto de visualización.

Las celdas típicas generan haces por evaporación térmica o sublimación de materiales adecuados, estos pueden ser elementos tales como Ga, As, Si y Be. Los materiales fuente están contenidos en crisoles generalmente hechos de nitruro de boro pirolítico de alta pureza o grafito, pero también de cuarzo. Los flujos reales se deducen generalmente de mediciones de (i) presiones equivalentes de los haces (BEPs), usando medidores iónicos, (ii) Cuando los materiales son de la suficiente calidad cristalina las razones de crecimiento, pueden ser obtenidas mediante el análisis de oscilaciones de la intensidad del patrón RHEED.

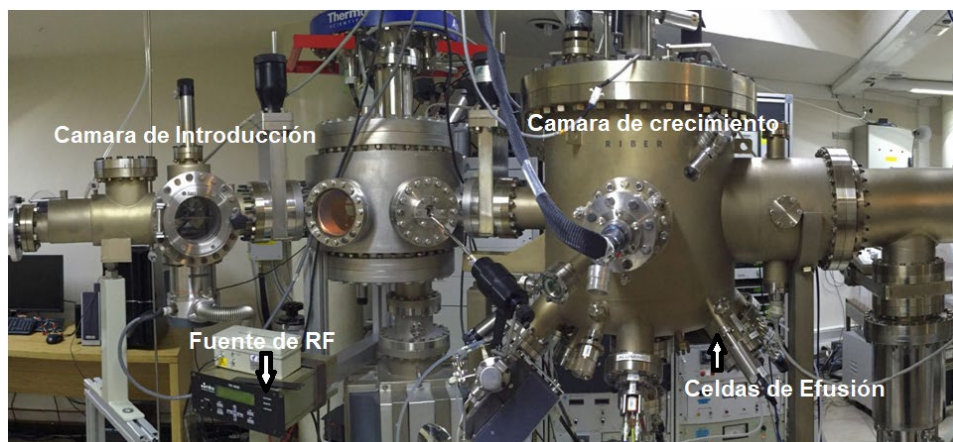


Figura (3.1). Esquema del sistema de crecimiento de MBE [1].

Dado que crecemos Nitruros, el Nitr3geno se suministra a trav3s un flujo molecular es decir un flujo de N_2 . Se requiere entonces de la disociaci3n de esta mol3cula para suministrar Nitr3geno at3mico. Para ello nosotros utilizamos un plasma de RF que disocia las mol3culas de N_2 .

La elecci3n de la potencia de RF aplicada y la raz3n del flujo de N_2 se combinan para determinar la composici3n de Nitr3geno en las muestras. Entonces aumentar la potencia de RF aplicada 3 la raz3n de gas en principio debe de aumentar la cantidad de incorporaci3n de nitr3geno.

Por otro lado, se tiene evidencia experimental de que las potencias de RF aumentan la energ3a de las especies, causando as3 da3o por plasma. Adem3s, altas cantidades de flujo de N pueden aumentar la presi3n de la c3mara de crecimiento, lo que a su vez tambi3n degradar3 la calidad del material [1].

En este trabajo la energ3a es suministrada por un generador Advanced Energy® RFX 600 con una frecuencia de trabajo de 13MHz. Esta fuente de RF tiene un rango de potencia de 0 a 600W. Sin embargo, la fuente de plasma nunca fue operada por encima de 150W. Algunas muestras fueron crecidas a 150W, mientras otras fueron crecidas a 100W dependiendo del prop3sito del crecimiento (Ver los cap3tulos 4 y 5).

3.2 RHEED y reconstrucción de la superficie.

La difracción de electrones de alta energía (RHEED) es una técnica utilizada para caracterizar la superficie de los materiales cristalinos. Los sistemas RHEED recopilan información solo de la capa superficial de la muestra, lo que distingue a RHEED de otros métodos de caracterización de materiales que también dependen de la difracción de electrones de alta energía.

Un sistema RHEED requiere una fuente de electrones (gun), una pantalla fosforescente y una muestra con una superficie limpia. El cañón de electrones genera un haz de electrones que golpea la muestra en un ángulo muy pequeño con respecto de la superficie de la muestra [1, 2]. Entonces los electrones incidentes son difractados por los átomos de la superficie y una pequeña fracción de los electrones difractados interfiere constructivamente en ángulos específicos formando patrones regulares en el detector. Los electrones interfieren de acuerdo con la posición de los átomos en la superficie de la muestra, por lo que el patrón de difracción en el detector es una función de la superficie de la muestra. La figura 3.2 muestra la configuración más básica de un sistema RHEED.

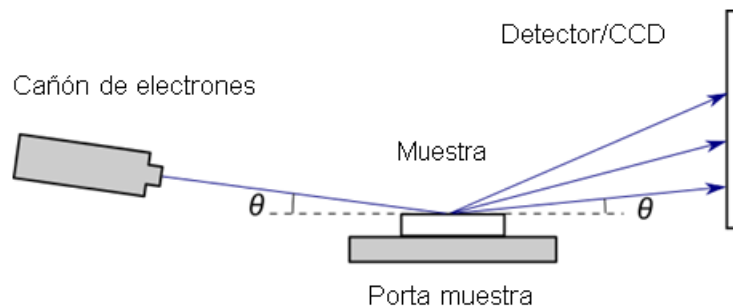


Figura (3.2). Configuración típica del cañón de electrones, muestra y detector de un sistema RHEED. Los electrones siguen el camino indicado por la flecha y se aproximan a la muestra en un ángulo θ . La superficie de la muestra difracta los electrones, y algunos de estos electrones difractados alcanzan el detector y forman el patrón RHEED.

Los usuarios de RHEED se apoyan de la esfera de Ewald para encontrar las propiedades cristalográficas de la superficie de la muestra. La esfera de Ewald muestra las condiciones de difracción permitidas para los electrones dispersados cinemáticamente en una determinada configuración RHEED. El patrón de difracción en la pantalla se relaciona con la geometría de la esfera de Ewald, por lo que los usuarios de RHEED pueden calcular la red recíproca de la muestra con un patrón, la energía de los electrones incidentes y la distancia del detector a la muestra.

Debido a la falta de una tercera condición de difracción "3D", la red recíproca de una superficie de cristal es una serie de líneas infinitas que se extienden perpendicularmente a la superficie de la muestra. Estas líneas se originan en los puntos convencionales de la red recíproca 2D de la superficie de la muestra como se ilustra en la figura 3.3.

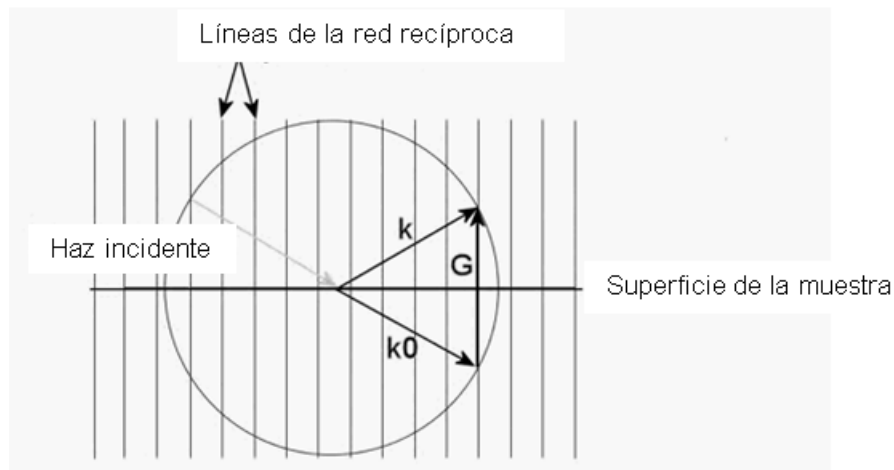


Figura (3.3). Construcción RHEED de la Esfera de Ewald en la superficie de la muestra. El radio de la esfera de Ewald es igual a la magnitud del vector k_0 , que es el recíproco de la longitud de onda de los electrones incidentes. El vector k , corresponde a una condición de difracción permitida, y el vector G es la diferencia entre los vectores k y k_0 .

Las condiciones de difracción se satisfacen cuando las líneas de la red recíproca se cruzan con la esfera de Ewald. Por lo tanto, la magnitud de un vector desde el origen de la esfera de Ewald hasta la intersección de cualquier línea de la red recíproca es igual a la magnitud del haz incidente.

Muchas de las líneas de la red recíproca cumplen con la condición de difracción, sin embargo, el sistema RHEED está diseñado de manera que solo las difracciones de orden bajo inciden en el detector. El patrón RHEED en el detector es una proyección de los vectores k que están dentro del rango angular que contiene el detector.

Las intersecciones de estos planos efectivos con la esfera de Ewald forman círculos, llamados círculos de Laue. El patrón RHEED es una colección de puntos en los perímetros de círculos de Laue concéntricos alrededor del punto central. Sin embargo, los efectos de interferencia entre los electrones difractados producen fuertes intensidades en puntos únicos en cada círculo de Laue. Como se ilustra en la figura 3.4.

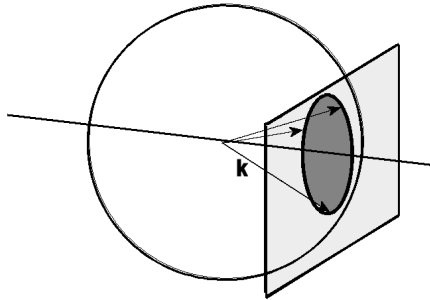


Figura (3.4). Difracción de una fila de átomos en un círculo de Laue en la superficie de la esfera de Ewald. Las condiciones de difracción se cumplen en el perímetro del círculo de Laue.

Por último, con el objetivo de introducir al lector en esta técnica aplicada a los III-Nitruros Ankush Bag et al [11] reportaron la evolución de la superficie del crecimiento por MBE de GaN, AlGaN e InGaN sobre zafiro empleando RHEED. La figura 3.5 muestra el análisis de la superficie al inicio y al final del crecimiento de cada material. De la figura se observa que antes de cualquier depósito, el patrón RHEED del sustrato está conformado por líneas agudas (en inglés streaky). Tales patrones representan superficies lisas y libres de óxidos o contaminantes.

Por otro lado, cuando el GaN se crece sobre la superficie del sustrato limpio se observa un patrón lineal (streaky) y a medida que el espesor del GaN aumenta, la naturaleza lineal de

los patrones disminuye. Posteriormente, este comportamiento no lineal incrementa al comenzar el crecimiento del AlGaN (Fig. 3.5c) después, cuando el espesor del AlGaN aumenta la naturaleza lineal del patrón RHEED reaparece (Fig. 3.5d). Por el contrario, la epitaxia InGaN sobre GaN se comporta exactamente a la inversa, es decir, los patrones RHEED comienzan streaky durante el inicio del crecimiento (Fig. 3.5e) y luego el patrón no lineal se manifiesta conforme el espesor del InGaN aumenta (Fig. 3.5f). Este patrón no lineal se refiere a un patrón punteado que también indica rugosidad y en el peor de los casos crecimiento 3D.

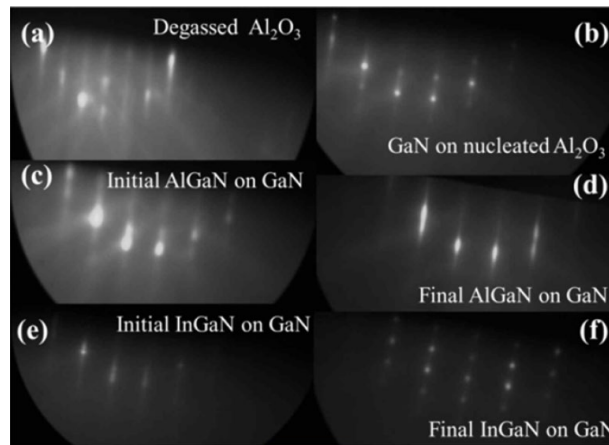


Figura (3.5). Análisis por RHEED del crecimiento epitaxial de GaN, AlGaN e InGaN [11].

3.3 Implantación iónica.

La implantación de iones es un proceso tecnológico para introducir especies en un semiconductor. Mediante la aceleración de un ion a través de un alto voltaje (kV a MV) dirigiendo este haz de iones al material blanco o sustrato. Los iones interactúan con los átomos del anfitrión en forma de colisiones y finalmente llegan a reposar en el semiconductor cuando pierden toda su energía. Los dos mecanismos en que el ion puede perder su energía son típicamente por el frenado nuclear y el frenado electrónico [2]. La capacidad del blanco para detener a los iones incidentes, denominada la potencia de frenado total, S , es la suma de estos dos términos.

$$S = \frac{dE}{dx_{nuclear}} + \frac{dE}{dx_{electronica}} \quad (3.1)$$

Donde E es la pérdida de energía para una longitud de recorrido x .

El frenado por electrones domina cuando la energía de implantación es alta y la masa atómica baja. Este se produce por la colisión electrónica inelástica e implica pequeñas pérdidas de energía. Por lo tanto, sus contribuciones a la deflexión de los iones y el daño a la red son despreciables. Este mecanismo de pérdida de energía es a través de la interacción entre el ión implantado y el "mar" de electrones de valencia. La propiedad inelástica de las colisiones implica que la pérdida de energía por los iones entrantes se disipa a través de la nube de electrones y se pierde como vibraciones de los átomos del material blanco.

El frenado nuclear domina cuando los iones implantados tienen energías relativamente bajas y grandes masas atómicas. Se refiere a las colisiones binarias y elásticas entre el ion implantado y el átomo del sustrato. Por elástico, significa que parte de la energía del ion entrante se transfiere al átomo blanco, y esto hace que la red se desplace de su sitio original, produciendo desorden de la red. Este tipo de colisión implica pérdidas de energía significativas y grandes deflexiones angulares en la trayectoria del ion implantado.

Lindhard, Scharff y Schiøtt (1963) investigaron inicialmente el rango de iones proyectados (projected range of implanted ions) y sus resultados se denominan generalmente teoría LSS basada en la ecuación de transporte de Boltzman. Ellos mostraron que el rango estadístico, $n(x)$, de los iones implantados siguen una distribución gaussiana alrededor de un rango promedio en ingles (projected range), R_p , con una desviación estándar denominada (straggle projected) ΔR_p .

$$n(x) = n_0 \exp \left[\frac{-(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (3.2)$$

Donde n_0 es la concentración pico dada por: $n_0 = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}$ y Φ es la dosis.

Cuando los iones incidentes ligeros colisionan con los átomos del sustrato, experimentan un grado significativo de retro-dispersión (backscattering). Esto hace que los perfiles de concentración se reduzcan. Además, si el ion entrante es paralelo a una orientación cristalina puede ocurrir el "efecto de canalización" que puede distorsionar la posición final del ion. Para compensar este problema y minimizar el "efecto de canalización", los blancos se pueden girar e inclinar a un ángulo de inclinación típico de 7°.

En este proyecto se utilizó TRIM (Transporte de Iones en Materia), un programa de simulación por computadora que implementa el algoritmo de Monte Carlo, para simular los perfiles de especies implantadas en películas de GaN. Las implantaciones experimentales se realizaron con una energía y dosis de 25keV y $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ respectivamente. En la figura 3.6 se muestra un ejemplo de simulación de la implantación de In en GaN usando TRIM.

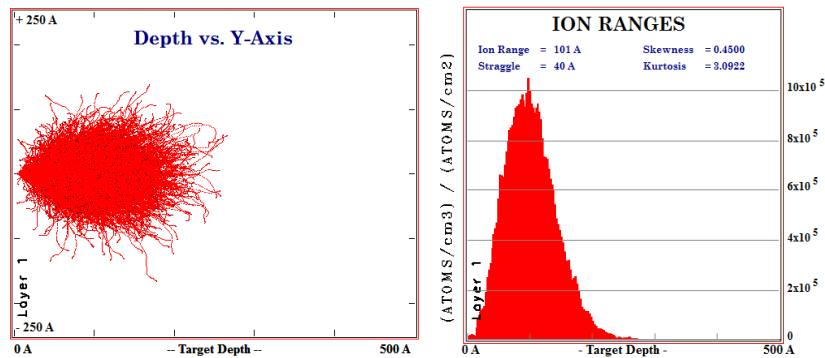


Figura (3.6). A la izquierda la cascada de colisiones de iones de In en GaN con una energía de (25keV) y a la derecha el rango de iones implantados.

3.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM).

El microscopio de fuerza atómica a diferencia de otras técnicas de microscopia, no utiliza ondas electromagnéticas, ni haces de partículas y además no está restringido a muestras conductoras.

El principio de operación consiste en medir las fuerzas entre una punta especial (*Sharp tip* en ingles) y las moléculas de la superficie. La punta se acerca lo suficiente ($\sim 10 \text{nm}$) al material donde se manifiestan estas fuerzas, la figura (3.7) muestra la variación de la fuerza como función de la separación entre la punta y la superficie. De esta se observa que conforme se acerca la punta a la superficie se manifiesta una fuerza de atracción hasta un máximo que se denomina contacto, después de ello la fuerza de repulsión actúa.

Dado que la punta se monta sobre una viga flexible (en ingles llamada cantiléver) que emula un sistema de masa resorte. Para medir la deflexión del cantiléver por la fuerza que interactúa entre la punta y la muestra se mide la reflexión de un haz de luz LASER que incide sobre la superficie del cantiléver. Con la diferencia de la reflexión entre el punto medido por la deflexión del cantiléver y el que el usuario define como (set point), se puede

estimar la altura y la fuerza empleando la ley de Hooke. La figura (3.8) ilustra esquemáticamente el sistema que conforma el AFM.

En AFM principalmente se emplean dos modos de operación: contacto y modo intermitente. El modo contacto tiene como desventaja el desgaste de la punta y en ocasiones puede dañar el material. En este trabajo no se usó el modo de contacto y se utilizó únicamente el modo intermitente o en inglés (“tapping”). Este tiene como ventaja además de no dañar la muestra ya que en la punta oscila a una frecuencia dada y solo toca a la superficie en cortos instantes de tiempo, se puede obtener información adicional como detectar cambios de fase durante el escaneo. El modo tapping es más complejo respecto al de contacto ya que en este se agrega un sistema de retroalimentación (feedback) para mantener la amplitud que envuelve a la punta a una amplitud constante de operación colocada por el usuario.

Por último, con el AFM se puede obtener la rugosidad promedio de la muestra, y también cambios de dominio por cambios de fase. En materiales como los Nitruros de fase hexagonal donde se esperan altas densidades de dislocaciones, estas se pueden observar por AFM cuando se detectan los defectos denominados (pits), estos defectos en uniones PN pueden provocar corrientes de fuga. Adicionalmente se puede obtener información del potencial eléctrico de la superficie por el método de KPM.

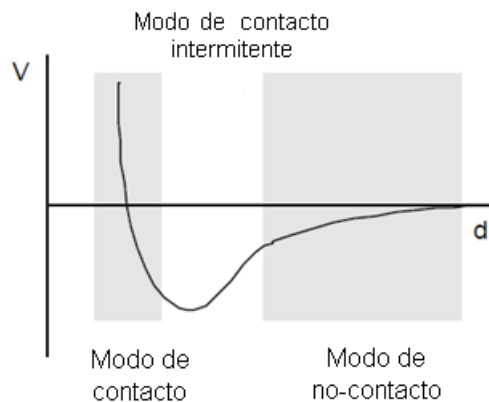


Figura (3.7). Fuerzas atómicas como función de la distancia entre la punta y las moléculas de la superficie de la muestra.

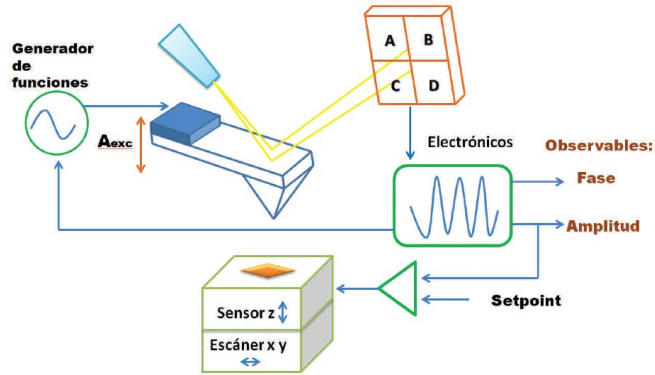


Figura (3.8). Diagrama esquemático que conforma un microscopio de fuerza atómica.

3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS).

Al hacer incidir un haz de electrones acelerados a un material, estos electrones pueden ser transmitidos, absorbidos o retro-dispersados. Donde para conservar la energía y momento generan la emisión de una serie de señales tales como: electrones Auger, electrones secundarios, rayos-X y luz también llamada catodoluminiscencia. La figura 3.9 ilustra esquemáticamente la interacción del haz de electrones con un semiconductor.

Un microscopio electrónico de barrido consiste en un cañón de electrones, un sistema de lentes, bobinas de escaneo, un colector de electrones y un sistema de visualización. La energía de aceleración del electrón es típicamente de 10-30 keV. La imagen se genera cuando un electrón primario incidente causa la emisión de los electrones secundarios provenientes de la muestra estudiada, estos son colectados comúnmente por un detector Everhart-Thornley (ET) y posteriormente amplificados por circuitos electrónicos [5]. Donde para cada punto de la imagen las bobinas de escaneo son controladas por un sistema electrónico. Posteriormente la imagen se desplegaba en un tubo de rayos catódicos (CRT) u otro tipo de display.

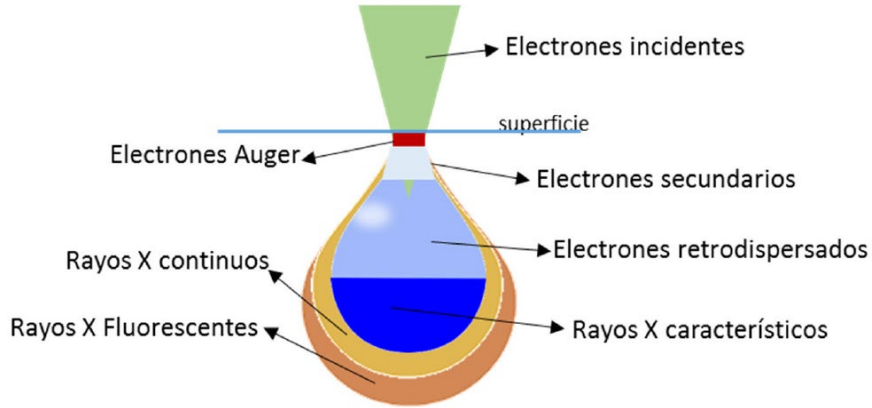


Figura (3.9). Señales generadas por los electrones primarios incidentes.

Adicionalmente el contraste de la imagen puede ayudar al análisis de la superficie. Para esto los electrones secundarios no son efectivos debido a que no dependen fuertemente del número atómico (Z) del elemento en análisis. Por otro lado, el coeficiente de contraste de los electrones retro-dispersados incrementa con el número atómico (Z).

La profundidad de penetración del electrón se denomina en inglés "*electron range*" R_e , definida como la distancia promedio del viaje del electrón a lo largo de una trayectoria desde la superficie de la muestra. Depende de la densidad del material y de la energía del electrón. Es importante estimar R_e debido a que nos ayuda en el análisis químico para elegir la energía de aceleración de los electrones correcta y analizar únicamente la película de estudio y evitar la influencia del sustrato en la medición.

Entonces, del escaneo con un haz de electrones sobre la superficie, podemos observar la estructura superficial en 3D con una resolución de hasta $\sim 10\text{nm}$ (FE SEM).

Por último, en este trabajo de tesis se usó el microscopio FESEM JSM-741F que se encuentra en el departamento de física del Cinvestav.

3.5.1 Análisis químico EDS.

Dado que la emisión de rayos-X ocurre al bombardear una muestra con electrones los microscopios pueden ser equipados con un analizador químico que colecte los fotones de rayos-X característicos de los elementos que conforman la muestra. La intensidad de los

rayos X puede ser comparada con la de una muestra conocida y la razón de la intensidad de la muestra con la del estándar puede ser considerada como una medida de la cantidad de un elemento en la muestra. Sin embargo, esto no es tan directo, otros factores complican la cuantificación, por ejemplo la influencia de otros elementos en la muestra que absorben algunos de los rayos X generados por el haz de electrones primarios y liberan otros rayos X de su propia energía característica, conocida como fluorescencia secundaria. El método se ilustra con ayuda del diagrama de bandas de energía de la figura 3.10. Un electrón primario típicamente con energía de 5 a 20 keV impacta la muestra, la energía del electrón primario debe ser aproximadamente tres veces mayor que la energía de un electrón en una órbita interna en átomo del blanco. Entonces electrones incidentes eyectan electrones de una órbita de electrones que rodea al átomo formando una vacancia y posteriormente esta vacancia se recombina con un electrón proveniente de los orbitas electrónicas de mayor energía emitiendo rayos-X característicos del elemento de estudio. Si la emisión de rayos-X es resultado de una transición L-K, los rayos-X son de tipo $K\alpha$, $K\beta$ es el resultado de transiciones M-K, $L\alpha$ se debe a la transición M-L y así sucesivamente. Cabe mencionar que no todas las posibles transiciones ocurren con la misma probabilidad y algunas son improbables por ejemplo la transición L_1 -K. Entonces dado que cada elemento de la tabla periódica tiene su configuración electrónica definida, la energía de los Rayos-X característicos es una “huella digital” del átomo.

Además, el único resultado posible del evento de ionización involucrando al anillo electrónico K son la emisión de rayos-X de la línea K ó de un electrón Auger. La fracción del número total de electrones ionizados es el rendimiento de la fluorescencia o en inglés "*fluorescence yield*". La suma de la probabilidad de la emisión de rayos-X y la de los electrones Auger es 1. Para materiales con bajo número atómico (Z) o ligeros la emisión Auger domina mientras que para elementos pesados la emisión de rayos-X domina.

Para la caracterización química los SEM agregan un detector de rayos-X, en este trabajo solo nos referiremos a un espectrómetro por la dispersión de la energía (EDS). El detector de rayos-X es un diodo Schottky o un diodo PIN de Silicio polarizado en inversa. Entonces un fotón de energía E absorbido en un detector de Silicio genera N_{ehp} pares electrón hueco (ehp), de acuerdo a la siguiente expresión [5].

$$N_{ehp} = \frac{E}{E_{ehp}} \left(1 - \frac{\alpha E_{bs}}{E} \right) \quad (3.3)$$

Donde E_{ehp} es la energía promedio necesaria para crear un par electrón hueco. E_{bs} es la energía promedio de los electrones retro-dispersados y α es el coeficiente de retro-dispersión ($\alpha \sim 0.1$ para Silicio en el rango de 2 a 60 keV). $E_{ehp} \sim 3.2 E_g$, donde para Si es aproximadamente 3.64 eV. Por ejemplo un fotón de rayos-X de energía de 5 keV genera aproximadamente 1350 pares electrón-hueco. Por lo tanto la energía de los rayos-X es determinada por el número de pares electrón-hueco producido.

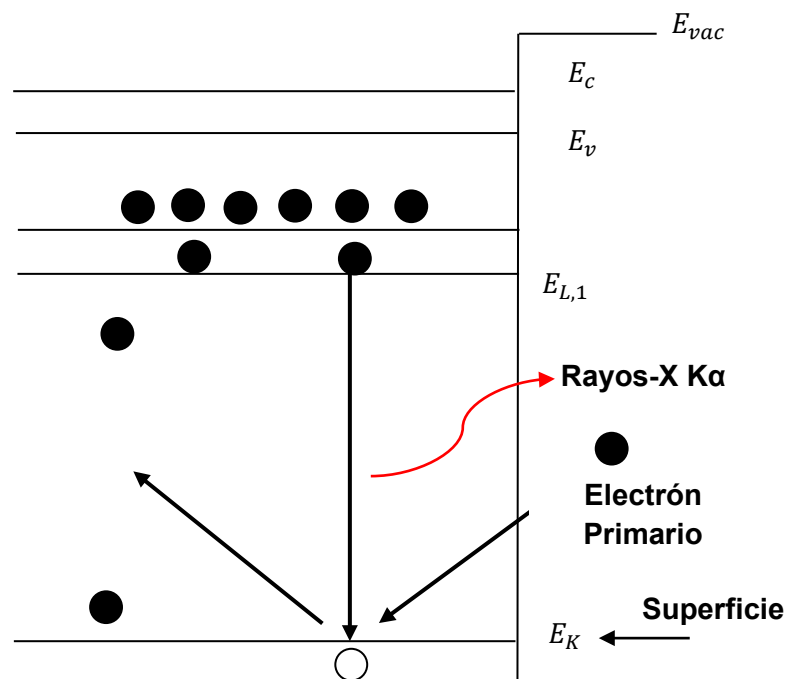


Figura (3.10). Diagrama de bandas de energía que ilustra la emisión de rayos-X característicos.

3.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

En general XPS es una técnica de caracterización química que puede analizar una muestra desde la superficie hasta $\sim 10\text{nm}$ en profundidad. Con un límite de detección de $\sim 0.1\%$ atómico.

El principio de operación consiste en excitar a la nube de electrones que rodean al material que se está estudiando con una fuente de rayos X típicamente la transición k_{α} del Aluminio correspondiente a una energía de 1486.6 eV. Los fotones de Rayos-X con tal energía pueden ionizar el átomo y provocar la emisión de “foto-electrones” (Fig. 3.11b). Los electrones eyectados del material por los rayos-X pueden ser colectados por un detector que los filtra por su energía cinética. Como resultado se obtiene un espectro XPS que es una grafica del numero de electrones detectados (eje y) contra la energía de enlace de estos foto-electrones de los átomos del blanco (eje x). Cada elemento produce un conjunto característico de picos XPS a valores de energía de enlace característicos que identifican directamente cada elemento que existe en ó sobre la superficie del material que se analiza. Estos picos característicos corresponden a la configuración electrónica de los átomos, por ejemplo, 1s, 2s, 2p, 3s. El número de electrones detectados en cada uno de los picos característicos está directamente relacionado con la concentración del elemento dentro de la muestra estudiada por XPS. Para obtener el porcentaje atómico, cada señal XPS debe ser corregida dividiendo su intensidad de señal (número de electrones detectados) por un "factor de sensibilidad relativa" (RSF) y normalizada sobre todos los elementos detectados.

La expresión que resume el principio de operación que básicamente establece la conservación de energía se muestra en la siguiente ecuación.

$$E_B = h\nu - E_k - W_F \quad (3.4)$$

Donde E_B es la energía de enlace, $h\nu$ es la energía de los fotones de los rayos-X incidentes, W_F es la función de trabajo del elemento y E_k es energía cinética del foto-electrón detectado por analizador de energía.

Por otro lado la capacidad de producir información de estado químico (a diferencia de la simple información elemental de los pocos nm más superficiales de cualquier superficie hace que XPS sea una herramienta única y valiosa para entender la química de cualquier superficie, ya sea antes ó después de un tratamiento físico o químico). Por lo tanto cambios sutiles pero reproducibles en la energía de enlace real, se denomina desplazamiento químico y proporciona la información sobre el enlace químico. El proceso del ajuste de los picos de los espectros XPS sigue siendo una mezcla de arte, ciencia, conocimiento y

experiencia. Además, este se ve afectado por el diseño del instrumento, componentes del instrumento, ajustes experimentales (también conocido como condiciones de análisis) y variables de muestra.

Adicionalmente el análisis de XPS se puede extender para analizar el volumen del material mediante la erosión usando iones de Argón Ar^+ y con esto se puede realizar un perfil en profundidad.

Por último, en esta tesis se utilizó el espectrómetro SPECS 100 1D DLD, sistema de ultra alto vacío que opera con una presión base de 10^{-11} Torr con un monocromador de rayos-X correspondientes a la transición $K\alpha$ del Aluminio de energía $h\nu = 1486.6$ eV. La figura 3.11a ilustra esquemáticamente el sistema de medición de un equipo de XPS para analizar materiales semiconductores [5].

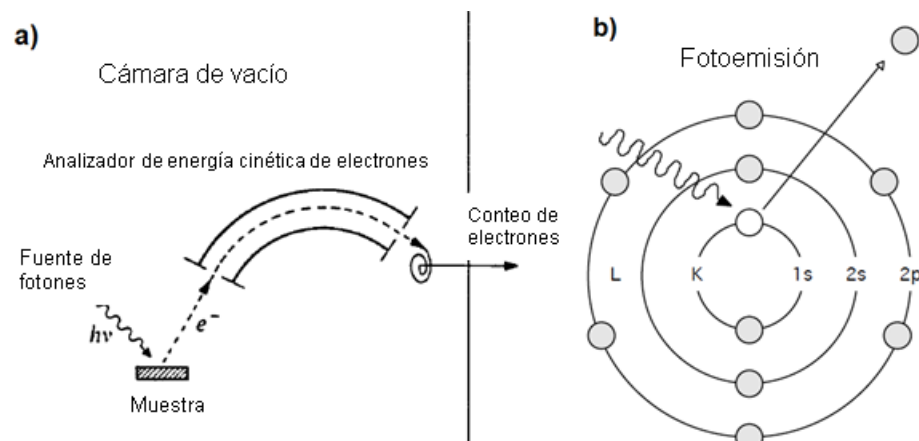


Figura (3.11). a) Diagrama esquemático de un sistema de XPS típico y b) ilustración del efecto de emisión de foto-electrones [1].

3.7 Espectroscopia de masas por iones secundarios SIMS.

La técnica de SIMS es una de las más poderosas herramientas analíticas para la caracterización de semiconductores. La técnica es capaz de detectar todos los elementos así como de los isótopos y especies moleculares. De todas las técnicas que utilizan un haz de iones es la más sensible con límite de detección para algunos elementos en el rango de 10^{14}

a 10^{15} cm^{-3} . La resolución lateral es típicamente de $1 \mu\text{m}$ pero puede ser tan pequeña como $0.1 \mu\text{m}$.

El diagrama esquemático del principio de funcionamiento del SIMS se ilustra en la figura 3.12. SIMS es una técnica destructiva ya que remueve el material de la muestra por sputtering, el material eyectado es reconocido por un analizador de masas. El haz de iones primarios impacta sobre la muestra y los átomos de la muestra son eyectados. La mayoría de los átomos expulsados son neutros y no pueden ser detectados por SIMS convencionales, pero algunos están cargados positivamente ó negativamente. Esta fracción ha sido estimada como aproximadamente el 1% del total [5], una estimación que aun se considera razonable. La relación masa/carga de los iones se analiza, se detecta como un espectro de masas, como un conteo de iones y se muestra en una pantalla fluorescente. La profundidad de escape de los átomos eyectados es generalmente dos capas monoatómicas para energías de iones primarios típicamente de 10 a 20 keV. Adicionalmente el ion primario pierde su energía en el proceso y llega a frenarse a solo unas decenas de nanómetros por debajo de la superficie de la muestra. Es decir que el bombardeo de iones conduce no sólo al sputtering, sino también a la implantación iónica y daño a la red. El rendimiento de la eyección de átomos de la muestra (sputtering yield) es el número medio de átomos eyectados por ion primario incidente. Este depende de la muestra, su orientación cristalográfica y de la energía de incidencia de los iones primarios.

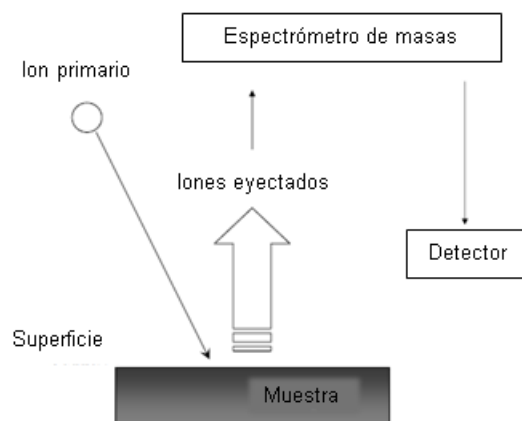


Figura (3.12). Diagrama esquemático del principio de funcionamiento básico del SIMS.

El perfil cuantitativo de profundidad es la principal fortaleza de SIMS, con una masa seleccionada que se grafica como el conteo de iones secundarios (sputtering yield) en función del tiempo de sputtering. Tales gráficas deben convertirse en concentración volumétrica versus profundidad. La conversión de la intensidad de la señal en concentración en principio puede calcularse conociendo la corriente de haz de iones primarios, el rendimiento de iones eyectados (sputtering yield), la eficiencia de ionización, la fracción atómica del ion a analizar y un factor instrumental. Algunos de estos factores son generalmente poco conocidos y una técnica exitosa para el análisis cuantitativo de SMS rutinario aún no se ha establecido. El enfoque habitual es el de usar estándares con composiciones y matrices idénticas o similares a la que se está analizando. Los estándares de implantación iónica son muy convenientes y también muy exactos. La dosis implantada de un estándar implantado con iones puede ser controlada con una precisión del 5% ó mejor. Cuando se mide dicho estándar, se calibra el sistema SIMS integrando la señal del sputtering yield de los iones secundarios sobre todo el perfil. Los estándares calibrados son por lo tanto muy importantes para lograr que las mediciones de SIMS sean precisas. La conversión tiempo-profundidad se realiza usualmente midiendo la profundidad del cráter que se generó por sputtering después de completar el análisis.

Los espectrómetros electrostáticos o magnéticos requieren ranuras estrechas para filtrar sólo aquellos iones con la proporción correcta de masa/carga a transmitir. Esto reduce la transmitancia del espectrómetro sustancialmente a valores bajos tales como 10%. Un SIMS sin esta limitación se denomina de tiempo de vuelo SIMS (TOF-SIMS). En lugar del bombardeo continuo por un haz de iones, en TOF-SIMS el haz incidente consiste en iones pulsados por una pistola Bi⁺ líquida con diámetros de haz tan pequeños como 0.3 µm. Para anchos de pulso con duración del orden de los nanosegundos, los iones se eyectan en breves bombardeos y se mide el tiempo de desplazamiento de estos iones al detector. Como se expresa en la siguiente ecuación.

$$\frac{m}{q} = \frac{2Vt_1^2}{L^2} \quad (3.5)$$

Donde el tiempo de transito t_1 es simplemente v/L y L es la distancia de recorrido de la muestra al detector. La mayor ventaja del TOF-SIMS es la ausencia de filtros con

incrementando la colección de todos iones en un solo pulso con una transmitancia de hasta 100%. Entonces dado que m/q es determinado por el tiempo de vuelo, grandes y pequeñas fracciones de iones pueden ser detectados.

En este trabajo se usa el TOF-SIMS-5 de ION-TOF GmbH. Normalmente se usa un régimen de análisis de doble haz: un haz enfocado de iones de Cesio u Oxígeno con energía de 500eV a 2000eV y una corriente de 60nA a 160nA para escanear una área de 500x500 μm y un haz pulsado de Bi^+ se usa para analizar 150x150 μm en el área central del cráter. Los iones secundarios positivos, negativos ó CsM^+ (donde M es el elemento de interés) se monitorean para minimizar el efecto de matriz en el semiconductor y la profundidad del cráter se mide con un perfilometro de Dektak XT.

3.8 Microscopia electrónica de transmisión y preparación de muestras por FIB.

Para preparar las muestras utilizamos un sistema JEIB JIB-4501 Multi-Beam con fuente de iones de metal líquido de galio (LMIS). Primero se deposita Carbono en un área de 18 μm x 5 μm . El grosor de la película de carbono típicamente es de ~ 400 nm. Para realizar el primer desbaste el voltaje de la aceleración y la corriente se configuran a 30keV y 100pA respectivamente.

Utilizando la técnica típica de (lift-out), se inserta un nano-manipulador para tomar y transportar la lámina gruesa. A continuación, la lámina se ajustó a la rejilla FIB especial. Con el fin de lograr un espesor adecuado para la transmisión de electrones. A partir de 5 μm de grosor, la lámina se pule (polish) con un voltaje de aceleración de 20 keV y una corriente 50pA hasta que se obtiene 1 μm de espesor. Entonces el voltaje de la aceleración se reduce a 10keV manteniendo la corriente a 50pA hasta que el grosor de la lámina queda de 500nm. Después de eso, el voltaje de la aceleración se reduce una vez más para alcanzar un espesor de 200nm. Finalmente para realizar el espesor deseado, la tensión y la corriente de aceleración se ajustan a 5keV y 10pA respectivamente. Como resultado, el espesor de la lámina se aproxima a 50 nm ó menos.

3.8.1 STEM.

El contraste de la difracción y las técnicas de HRTEM son solamente dos de las muchas posibilidades ofrecidas por los microscopios modernos. En particular, las mejoras en la

óptica electrónica permitieron enfocar haces de tamaño inferior a 1Å° [29]. Los microscopios electrónicos de transmisión de escaneo (STEM) explotan esta capacidad además de proporcionar información química. Un instrumento STEM está equipado con unas bobinas de escaneo que mueven el haz sobre la muestra y una serie de detectores en diferentes posiciones. Para cada posición de haz, se recoge la señal de cada detector, de modo que la imagen final se obtiene asignando a cada posición la intensidad correspondiente. Los detectores estándar montados en un STEM están situados en el plano de difracción. Estos integran las intensidades que surgen de los ángulos que se extienden de pocos a centenares de milli-radianes. Un detector de campo claro (BF) incluye el haz transmitido, mientras que uno de campo oscuro (DF) no lo hace [7]. Los detectores DF suelen tener forma anular con su centro en el eje óptico con el fin de integrar la intensidad de la señal isotrópicamente en todas las direcciones. Por otro lado la elección más adecuada para el análisis químico es un detector con un radio interior grande, el denominado detector de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF).

3.8.2 Imagen de campo oscuro de gran ángulo anular (HAADF).

La mejor resolución de estado del arte con STEM es de 0.5Å° y se obtiene mediante el uso de un detector anular DF con un gran ángulo de apertura interna. Esta técnica puede denominarse HAADF o simplemente "**contraste Z**", ya que muestra una alta sensibilidad al número atómico Z de los elementos de la muestra. A gran ángulo, los efectos de la dispersión de los electrones de los átomos es pequeña, el factor de dispersión para cada átomo es cercano al de la dispersión de Rutherford ó Mott [8].

3.8.3 Técnicas analíticas en STEM.

HAADF es a menudo combinado con otras técnicas como la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) y espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDX). La configuración típica de HAADF + EELS se muestra esquemáticamente en la figura 3.13(a). EELS despliega la parte transmitida del haz mientras el electrón se dispersa en un ángulo y son colectados por el detector HAADF, lo que permite adquirir simultáneamente las dos señales.

Ambos EELS y EDX se basan en la interacción inelástica haz-muestra y uno de los efectos más importantes de la interacción con los átomos, es la transferencia de energía a los

electrones de los anillos que rodean al átomo. Estos son promovidos a estados superiores o al continuo. Estos procesos se caracterizan por energías de activación distintivas reconocibles en el espectro energético de los electrones transmitidos. En contraste, EDX se basa en la detección de la fluorescencia de los rayos-X. Después de la promoción de un electrón a los estados superiores, un nivel profundo del átomo queda libre y un reordenamiento de electrones es necesario. Este reordenamiento implica la emisión de fotones de rayos-X con una energía característica a las diferentes especies químicas.

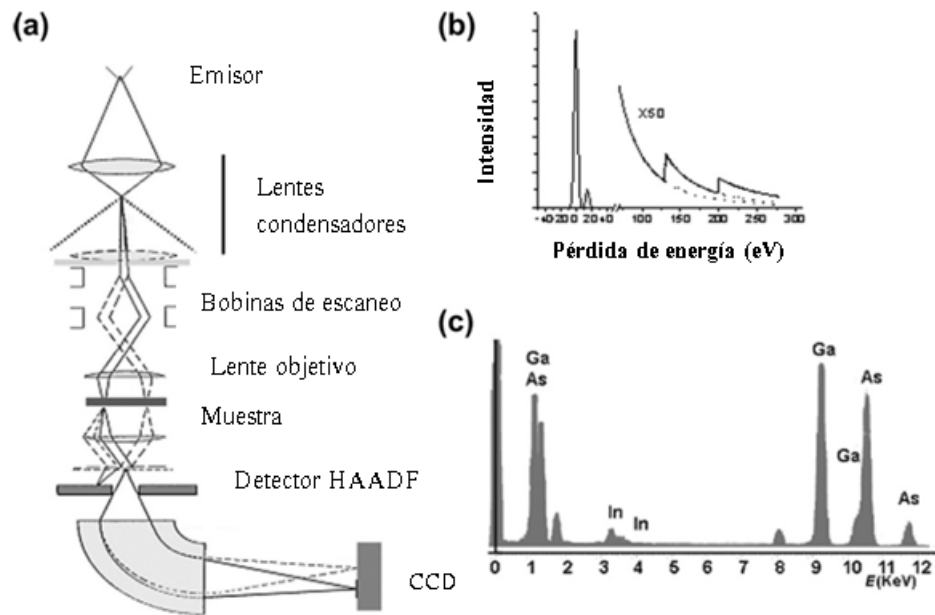


Figura (3.13). (a) Esquema de un sistema STEM HAADF + EELS. (b) Representación esquemática de un espectro EELS: cada borde es característico de un anillo de electrones de una especie en la muestra, (c) Ejemplo de espectro EDX para una aleación InGaAs: cada pico es característico para una transición en un material dado.

Por último, en este trabajo de tesis el análisis de las láminas se llevó a cabo en el laboratorio nacional LANE en un microscopio electrónico de transmisión JEM-ARM200F con corrección de aberración FE con resolución de 0.08 nm operado a 200 kV. El microscopio tiene un sistema de imagen STEM, que nos permite adquirir simultáneamente imágenes de campo claro (*BF*) e imágenes en contraste z. Los dos detectores superiores para HAADF y LAADF son detectores anulares, y se colocan en tándem por encima de la pantalla de visualización como se muestra en la figura 3.14 [8].

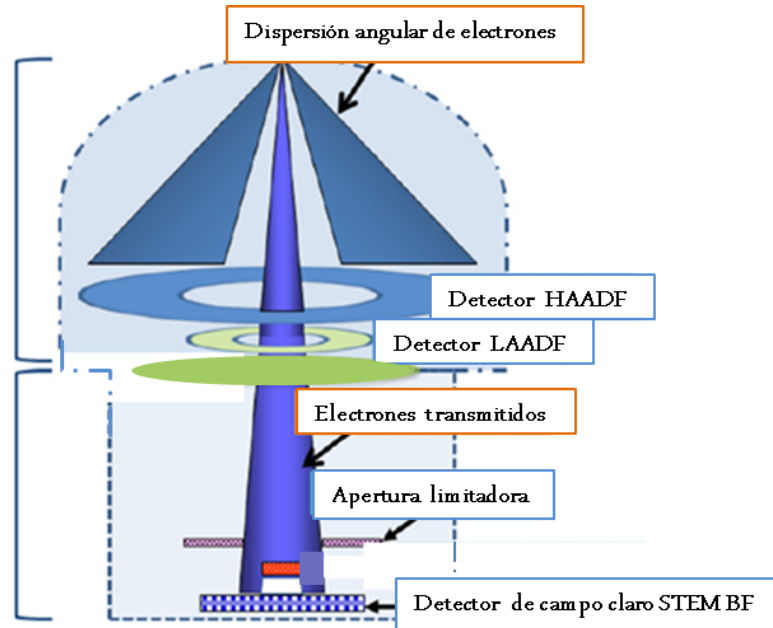


Figura (3.14). Configuración de detectores para imágenes HAADF y BF en un TEM (JEMARM200F).

3.9 Difracción de rayos-X.

La difracción de rayos-X es una técnica de caracterización estructural no destructiva que nos permite estudiar a los cristales. Con ella es posible identificar la estructura, estimar cuantitativamente la calidad cristalina, la textura en un sistema poli-cristalino que también se aplica para estudiar planos rotados en heteroestructuras con diferente parámetro de red y además se puede estudiar el mapa de espacio recíproco.

Una interferencia constructiva o difracción ocurre cuando un múltiplo entero de longitud de onda de los rayos-X es del mismo orden que la distancia entre los planos de un cristal. Esto se conoce como la ley de Bragg, es decir que la difracción de rayos-x puede ocurrir cuando la ley de Bragg se satisface expresada matemáticamente en la siguiente ecuación y el diagrama esquemático se muestra en la figura 3.15.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.6)$$

Donde n es un número entero, d es la distancia inter-planar, θ es el ángulo de difracción entre los rayos incidentes y los planos de dispersión y λ es la longitud de onda de los rayos-X.

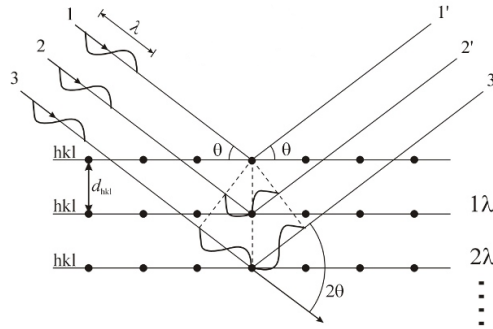


Figura (3.15) Diagrama de la interacción de los rayos-X con los planos cristalinos cuando se cumple la ley de Bragg.

Adicionalmente el análisis conocido como “Rocking Curve” (Omega Scan) es una forma útil de estudiar la perfección del cristal cuando los planos no son paralelos. Esto se hace fijando el detector en el centro de la reflexión de Bragg esperada, por ejemplo se centra en el plano (002) del GaN hexagonal a 34.5° y posteriormente la muestra se inclina en ω . Un cristal perfecto producirá un pico muy agudo. Sin embargo, defectos como la mosaicidad, dislocaciones y la curvatura crean interrupciones en el perfecto paralelismo de los planos atómicos. Finalmente como resultado se observa un pico ensanchado.

Por último, las estructuras de esta tesis fueron caracterizadas por difracción de rayos-x, en un equipo PANalytical X'Pert³, operado a temperatura ambiente y equipado con una fuente de radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$) operado típicamente a 30 kV y 15 mA, en un rango de $20 \leq 2\theta \leq 45$.

3.10 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica donde la interacción inelástica de un fotón con una molécula, resulta en la excitación vibracional y la emisión de fotones dispersados que disminuyen la energía utilizada para el proceso vibracional. La luz dispersada que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y

no aporta información sobre la muestra analizada. Si la luz dispersada no mantiene la misma frecuencia que la incidente, ésta presenta información de la molécula analizada y se conoce como dispersión Raman.

En el caso de la dispersión Raman se dan dos fenómenos: el primero de ellos es cuando el fotón oscila a una frecuencia menor a la incidente conocida como dispersión Raman Stokes y el segundo caso es cuando el fotón tiene una frecuencia mayor a la incidente y se conoce como dispersión Raman anti-Stokes. La segunda de estas dos dispersiones es típicamente despreciada. En general la intensidad Raman se expresa como:

$$I(\omega) \propto \omega_s^4 (Re_s e_L)^2 \left[\sum \alpha \beta \frac{1}{(E_\alpha - \hbar\omega_L)(E_\beta - \hbar\omega_L)} \right]^2 \quad (3.7)$$

Donde ω_s y ω_L son las frecuencias incidente y dispersada del láser respectivamente, E_α y E_β son la energías de los estados intermedios del cristal, R es el tensor Raman, y e_s y e_L son los vectores de polarización incidente y dispersada. El primer término se debe a la radiación de la transición de dipolo, mientras que el segundo término se debe a las reglas de selección.

En este trabajo se empleo un sistema RAMAN INTEGRA Spectra de NT-MDT equipado con un láser verde que emite a 532 nm. Típicamente el tiempo de exposición fue de 60 segundos y los espectros se registran con usando un objetivo de 100x y un detector CCD enfriado a 238 °K.

3.11 Efecto Hall y el método de Van der Pauw [6].

Cuando a un semiconductor se le hace circular una corriente eléctrica y perpendicular a esta corriente se le hace incidir un campo Magnético debido a la fuerza de Lorentz los portadores se deflecan generando un voltaje perpendicular tanto al campo magnético como a la corriente eléctrica. Este efecto se conoce como efecto Hall del cual podemos determinar la concentración, movilidad y resistividad de los portadores en un semiconductor [6].

El método de Van Der Pauw es una técnica para medir la resistividad y el coeficiente de Hall de una muestra. Esta puede medir las propiedades de transporte de una muestra con

cualquier forma arbitraria, mientras cumpla ciertas condiciones enunciadas en el siguiente párrafo.

Las cinco condiciones que deben de satisfacer para aplicar esta técnica son:

1. La muestra debe tener una forma plana de espesor uniforme.
2. La muestra no debe tener ningún agujero.
3. La muestra debe ser homogénea e isotrópica.
4. Los cuatro contactos deben estar localizados en los extremos de la muestra.
5. El área de contacto de un contacto individual debe tener al menos un orden de magnitud menor que el área total de la muestra.

Para usar el método de Van der Pauw, el espesor de la muestra debe ser mucho menor que el ancho y el largo de la muestra. Para reducir los errores en los cálculos, es preferible que la muestra sea simétrica. Para realizar las mediciones es necesario depositar 4 contactos óhmicos como se muestra en la figura 3.16.

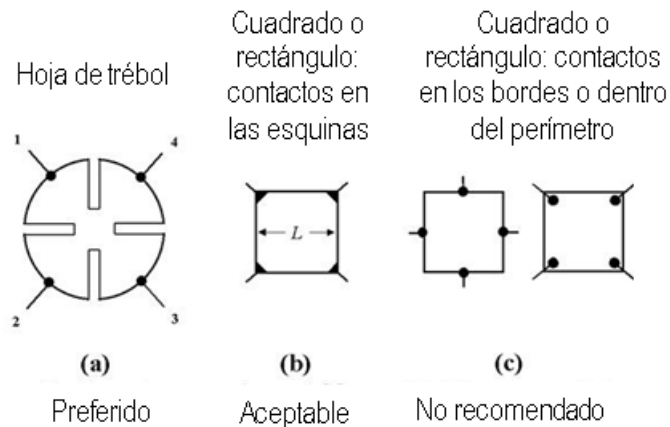


Figura (3.16). Esquema de contactos Óhmicos para emplear el método de Van der Pauw.

La resistencia se puede extraer de acuerdo con la ecuación de Van der Pauw como [9]:

$$e^{-\frac{\pi R_{vertical}}{R_s}} + e^{-\frac{\pi R_{horizontal}}{R_s}} = 1 \quad (3.8)$$

Cuando $R_{vertical} = R_{horizontal} = R$ la forma de Vander Pauw se reduce a:

$$R_s = \frac{\pi R}{\ln(2)} \quad (3.9)$$

Dado que el método se basa en el efecto Hall, es necesario hacer dos conjuntos de mediciones: uno con un campo magnético en la dirección z positiva y uno con ella en la dirección z negativa. Los voltajes medidos aplicando un campo negativo, se pueden etiquetar con un subíndice N (por ejemplo, $V_{13,N}$). Para todas las mediciones la magnitud de la corriente introducida y la intensidad del campo magnético deberán mantenerse igual en ambas direcciones.

El Voltaje Hall total es entonces:

$$V_H = \frac{V_{13}+V_{24}+V_{31}+V_{42}}{8} \quad (3.10)$$

La polaridad del Voltaje Hall indica el tipo de conductividad de la muestra, si es positivo, el material es tipo-p, y si es negativo, el material es tipo-n. Entonces la concentración de portadores mayoritarios se puede extraer del voltaje Hall como:

$$n = \frac{BI}{qtV_H} \quad (3.11)$$

Donde B es el campo magnético, I es la corriente aplicada, t es el espesor de la muestra y q es la carga del electrón. Considerando que la muestra es de geometría cuadrada la resistividad se expresa como:

$$\rho = R_s t \quad (3.12)$$

Con la resistividad y la concentración de portadores se puede extraer la movilidad como:

$$\mu = \frac{1}{q\rho n} \quad (3.13)$$

Por último, en este trabajo se uso un sistema de medición de efecto Hall de la sección de electrónica del estado sólido (SEES) del Cinvestav y debido a que nuestras muestras son semiconductores de amplio ancho de banda, empleamos 0.1 mA de corriente, un campo magnético de 5000 Gauss tanto positivo como negativo y un programa en Labview que implementa el método de Van der Pauw.

3.12 Resistencia específica de contacto y mediciones TLM [6].

Considerando una geometría simple, la sección transversal de la resistencia se ilustra en la figura 3.17.

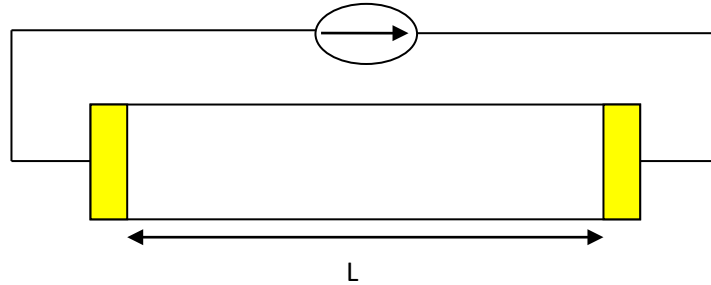


Figura (3.17). Diagrama esquemático de la resistencia entre dos contactos Óhmicos.

La resistencia total está compuesta por varias componentes, estas son:

$$R_T = 2R_m + 2R_C + R_{semi} \quad (3.14)$$

Donde R_m es la resistencia debido al metal de contacto, R_C se asocia con la interfaz metal/ semiconductor y R_{semi} es la resistencia del semiconductor. La resistencia de un solo contacto sería $R_m + R_C$. Sin embargo, en la mayoría de las situaciones, la resistividad del metal en el contacto es tan baja que $R_C \gg R_m$, y por lo tanto R_m puede despreciarse.

La resistencia del semiconductor es:

$$R_{semi} = R_s \frac{L}{W} \quad \therefore$$
$$R_T = \frac{R_s}{W} L + 2R_C \quad (3.15)$$

Donde W es el ancho del contacto y L es la separación entre contactos como se ilustra en la figura 3.18.

Esta última ecuación sugiere que se puede evaluar la resistencia de contacto si se varía la longitud (L) manteniendo constante los otros parámetros. Donde la resistencia de contacto

puede extraerse de la medición cuando $L = 0$. El segundo beneficio es que de la pendiente de esta ecuación lineal se puede extraer la resistencia de hoja del semiconductor R_s como se muestra en la figura 3.19.

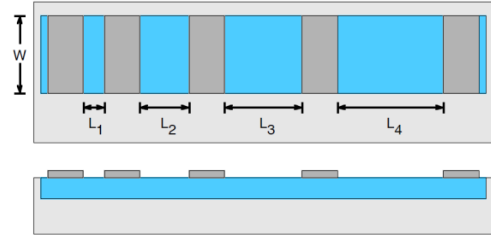


Figura (3.18). Esquema de contactos para medir la resistencia específica de contacto.

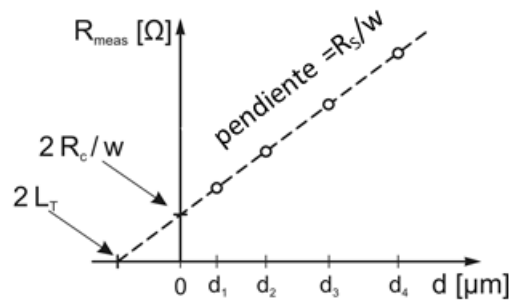


Figura (3.19). Curva característica del método TLM.

La resistencia de contacto en Ωcm^2 se expresa como:

$$R_C = \frac{R_s}{W} L_T \quad (3.16)$$

Donde L_T es la longitud de transferencia, ya que el área específica del contacto es $L_T W$ [6].

Por lo tanto la resistencia total se expresa como:

$$R_T = \frac{R_s}{W} [L + 2L_T] \quad (3.17)$$

La gráfica de R_T contra la longitud de resistencia también puede darnos la longitud de transferencia, extrapolando al eje horizontal, donde la intercepción es igual $-2L_T$ (ver fig 3.21). Por lo tanto, ahora se puede extraer todo lo necesario para encontrar la resistividad de contacto.

En este trabajo se evaluaron las resistencias específicas de contacto para GaAs, GaN e InGaN. Antes de depositar el contacto el semiconductor se limpia químicamente con HCL y posteriormente se depositan los metales en una evaporadora a través de mascarillas de acero con el patrón para realizar LTM. Las distancias entre los contactos fueron de 0.03, 0.045, 0.06, 0.075, 0.09 cm respectivamente. Después del depósito se realiza un recocido rápido en un sistema RTP, por ejemplo, cuando se deposita Ni/Au sobre p-GaN encontramos una resistencia de contacto específico de $10^{-3}\Omega\text{cm}^{-2}$ si se recose a 470°C por 8 minutos. Por último las características corriente voltaje se midieron en un sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SC.

3.13 Caracterización de celdas solares [10].

Las curvas J/V bajo iluminación, generalmente se miden bajo condiciones de prueba estándar, es decir, una temperatura de 25°C y un espectro predefinido generalmente el espectro AM1.5G. La figura 3.20 muestra una configuración típica para mediciones de la curva J/V iluminada. El mayor reto para esta medición es tener una fuente de luz que genera un espectro que se asemeje lo más posible al espectro solar. Dado que el espectro solar terrestre es cercano al de un cuerpo negro con una temperatura de aproximadamente 5800K, cualquier bombilla tendrá un espectro de cuerpo negro con una temperatura mucho más baja y ya que ningún elemento puede soportar estas temperaturas sin fundirse. El metal con el punto de fusión más alto ($\sim 3700\text{ K}$) es W (tungsteno), que por lo tanto se utiliza comúnmente en bombillas. Dado que cualquier fuente de cuerpo negro no alcanzará la temperatura del sol, sin derretirse, una lámpara halógena W normalmente se combina con una lámpara Xe para obtener una coincidencia cercana al espectro solar.

Suponiendo que el dispositivo bajo prueba se ilumina con un espectro que se asemeja al espectro AM1.5G estándar, se pone en contacto el dispositivo y se varía la resistencia de carga de tal manera que el voltaje cambie. La tensión y la corriente se miden normalmente durante el barrido de voltaje con un sistema de cuatro puntas es decir, la medida de corriente está conectada en serie con la resistencia de carga, mientras que la medición de voltaje requiere de dos terminales independientes. El circuito que contiene la medición de voltaje tiene una alta impedancia de entrada y evita cualquier caída de tensión que afecte al

resultado de la medición. Finalmente en este trabajo de tesis se empleo un simulador solar SS150W.

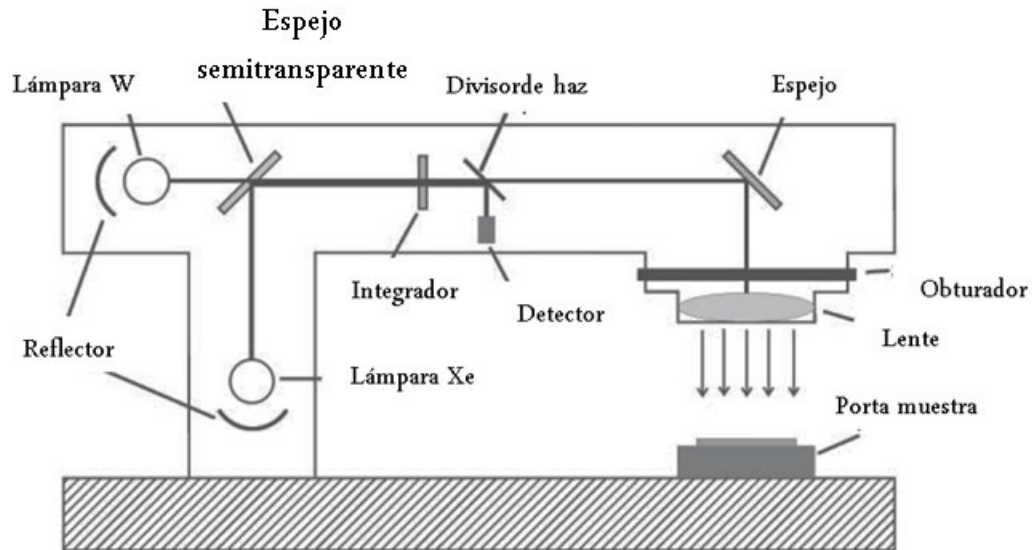


Figura (3.20). Esquema de un simulador solar para mediciones J/V bajo iluminación con un espectro semejante al estándar AM1.5G. Para una mejor aproximación al espectro solar, se combinan una lámpara W y una lámpara Xe [10].

3.13.1 Mediciones de eficiencia cuántica externa EQE.

Una medición J/V proporciona información sobre el valor absoluto de la densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} que produce en una celda solar. Sin embargo, esta simple medición no da información sobre el origen de los mecanismos de pérdida responsables por el hecho de que no todos los fotones en el espectro solar contribuyen a J_{sc} . En una celda solar ideal, que corresponde al límite de Shockley-Queisser cada fotón con una energía adecuada $E > E_g$ conduce a la generación de un par electrón hueco que se colecta en las terminales de la celda solar. Sin embargo, en las celdas solares reales esto no es el caso y para saber las razones de estas pérdidas un método apropiado es la medición de la corriente de cortocircuito resuelta espectralmente, es decir, $J_{sc}(E)$ asimismo $J_{sc}(\lambda)$,

dependiendo si la medición se representa contra la energía de fotones E o como una función de la longitud de onda λ .

La eficiencia cuántica externa (EQE) se define como el número de electrones colectados por fotón incidente en la celda solar expresado como:

$$EQE = \frac{1}{q} \frac{dJ_{sc}(E)}{d\Phi(E)} \quad (3.18)$$

Donde $d\Phi(E)$ es el flujo de fotones incidentes en unidades de $[\Phi] \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ en el intervalo de energía del fotón (dE) que produce la densidad de corriente de corto circuito dJ_{sc} .

Una segunda cantidad frecuentemente utilizada es la respuesta espectral SR definida como la corriente producida por unidad de potencia óptica incidente sobre la celda solar. En consecuencia, la respuesta espectral tiene unidades $[SR] = \text{A/W}$ y se relaciona con la eficiencia cuántica vía:

$$SR = \frac{1}{q} \frac{dJ_{sc}(E)}{d\Phi(E)} \frac{1}{E} = \frac{qEQE}{E} \quad (3.19)$$

En el caso ideal de Shockley-Queisser, tendríamos $EQE(E) = 1$ para $E \geq E_g$ y $EQE(E) = 0$ en caso contrario. En las celdas solares reales tenemos $EQE(E) < 1$ (incluso para $E \geq E_g$) que resulta de (i) pérdidas ópticas o (ii) de recombinación. Las pérdidas ópticas se pueden descomponer en pérdidas debido a la reflexión y debido a la absorción parasitaria dentro del dispositivo.

Las pérdidas por reflexión pueden evaluarse mediante una medición adicional usando un espectrómetro, equipado con una esfera integradora que determina la reflectancia R , permitiéndonos así cuantificar este mecanismo de pérdida por separado. Para una celda solar "opaca", sabemos que todos los fotones no reflejados son absorbidos en el dispositivo, es decir, la absorbancia A esta dada por $A=1-R$. Entonces la eficiencia cuántica interna (IQE) se define como el número de electrones colectados por el número de fotones absorbidos en la celda solar expresado como:

$$IQE = \frac{EQE(E)}{1-R(E)} \quad (3.20)$$

Dicho de otra manera, IQE se define como el número de electrones colectados por número de fotones que entran en la celda solar. Por último, en la figura 3.21 se ilustra una configuración típica de medición de la eficiencia cuántica, en esta tesis se empleó un sistema QE/IPCE Measurement Kit empleando detector de Silicio.

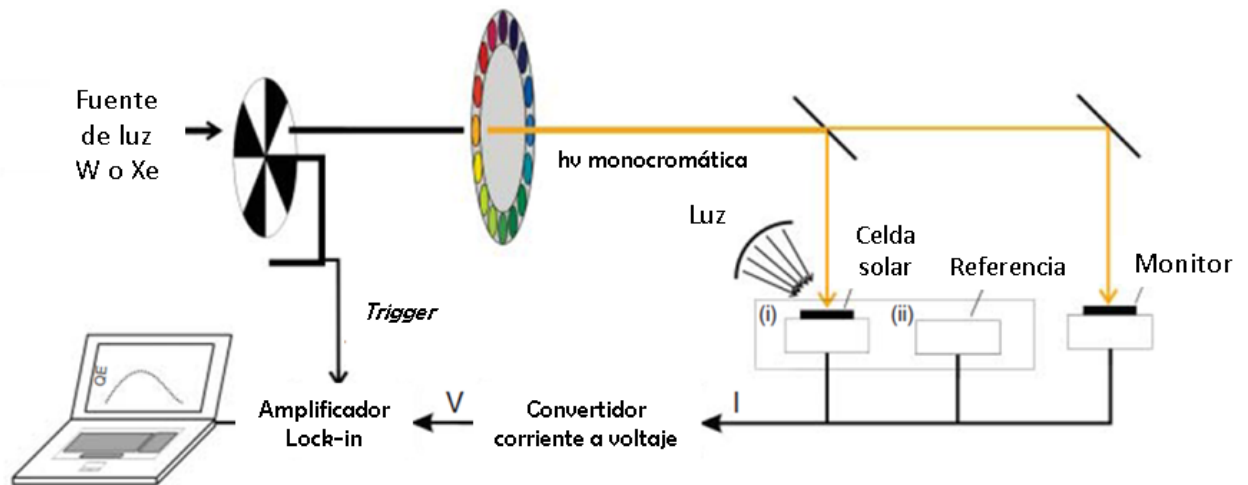


Figura (3.21). Diagrama esquemático de un sistema típico de EQE [10].

3.14 Fotoluminiscencia (FL) [7].

En general, la luminiscencia se refiere a la emisión de radiación electromagnética debido a la recombinación de electrones y huecos en exceso generados por una excitación externa. El requisito principal para la emisión de luminiscencia es que el sistema no esté en equilibrio. Según el modo de excitación, los diferentes tipos de luminiscencia son fotoluminiscencia, catodoluminiscencia y electroluminiscencia (en este trabajo empleamos únicamente fotoluminiscencia).

FL es un método para la caracterización de semiconductores de banda directa. A través de los espectros FL, se puede obtener información sobre la calidad del material, el nivel de impurificación no intencional, y el nivel de energía de las impurezas.

Los portadores excitados están fuera del equilibrio de manera que el proceso de recombinación de portadores tiene que ocurrir, para alcanzar el equilibrio mediante la

emisión de luz (adicionalmente ocurre radiación no radiativa y vibración de la red). Las transiciones fundamentales que ocurren en ó cerca de los bordes de la banda se enumeran como:

(i). Transición banda a banda (e, h). Este proceso es la típica transición entre bandas que genera la luminiscencia intrínseca. Los electrones en la banda de conducción se recombinan directamente con los huecos en la banda de valencia emitiendo fotones que tiene la energía idéntica a la brecha óptica del semiconductor de banda directa.

(ii). Excitón libre (X). Si el material es suficientemente puro, el electrón y el hueco excitados pueden relacionarse entre sí, mediante la interacción de Coulomb en un excitón cuasi-hidrógenoide, que se recombinaran, emitiendo una línea espectral aguda.

(iii). Excitón ligado. En presencia de impurezas, puede obtenerse excitón ligado. El excitón ligado puede localizarse en un donador ó aceptor ya sea neutro ó ionizado, dando lugar al denominado complejo de impurezas excitonas. Cuando se recombinan, su emisión se caracteriza por un ancho espectral estrecho, situado a una menor energía de emisión que el de la energía libre.

(iv). Transición donador-aceptor (D0, A0). Cuando las impurezas tanto donadoras como aceptores están presentes en el semiconductor, la interacción de Coulomb entre el donante y el aceptor modifica la energía de enlace (en comparación con el caso de una impureza aislada) de tal manera que la energía que separa los estados donador y aceptor emparejados es:

$$h\nu = E_g - E_A - E_D + \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (3.21)$$

(v) Transición libre a ligada. Cuando la temperatura es lo suficientemente alta como para ionizar a las impurezas, la transición donador-aceptor de baja temperatura puede evolucionar hacia únicamente transiciones libre a ligada o dividirse en dos transiciones, estas son la transición DAP y la transición libre a ligada. La posición de la energía de pico de la transición libre a ligada está dada por:

$$h\nu = E_g(T) - E_i + \frac{1}{2}kT \quad (3.22)$$

Donde E_i es la energía de enlace de la impureza y el término $\frac{1}{2}kT$ resulta de la distribución térmica de los portadores libres en sus respectivas bandas.

La configuración del sistema de FL empleado en esta tesis se muestra en la figura 3.22, permite las mediciones de FL, en función de la temperatura y de la intensidad de excitación. La luminiscencia es excitada por un LASER He-Cd de longitud de onda de 325nm (3.815eV). Adicionalmente se usan filtros que eliminan espurios del laser y sus posibles replicas. La potencia láser medida después del filtro es de ~4mW. El láser se enfoca sobre un espejo que refleja la luz sobre la muestra fijada en el criostato. La luz emitida por la muestra se colecta con una lente de salida y se dispersa en un monocromador para ser detectada por un CCD. El criostato permite la medición en función de la temperatura en el rango de 11K-300K.

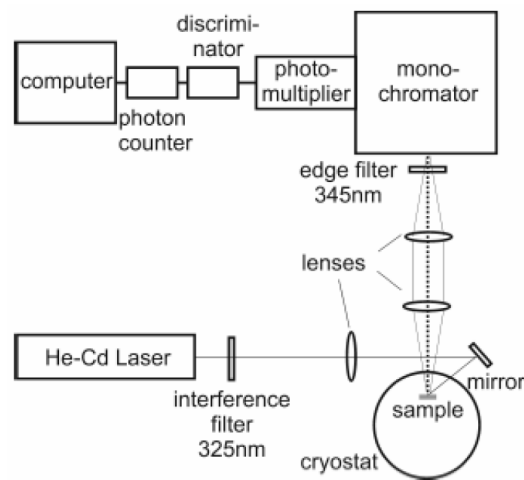


Figura (3.22) Diagrama esquemático de la configuración de fotoluminiscencia.

Referencias del capítulo 3:

- [1] Mohamed Henini, Molecular Beam Epitaxy from research to mass production, Elsevier 2013.
- [2] Yoshio Nishi, Robert Doering, "Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology", Second Edition (2007).

- [3] Sima Dimitrijević, Principles Of Semiconductor Devices, Oxford University Press, 2012.
- [4] M. Nonnenmacher, Kelvin probe force microscopy, Appl. Phys. Lett. 58, 2921 (1991).
- [5] J.J Thomson, "rays of positive electricity", phil. Mag. 20, 752-767, 1910.
- [6] Dieter Schroder, Semiconductor material and device characterization", third edition, John Wiley 2006.
- [7] Carlo Lamberti, Giovanni Agostini, Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures, Second Edition, elsevier 2013.
- [8] Eiji Okunishi, Experimental study of annular bright field (ABF) imaging using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM), Micron 43 (2012) 538–544.
- [9] Van der Pauw, L.J. (1958). A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports 13: 1-9.
- [10] Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells, Volume 1, Second Edition, Wiley-VCH 2016.
- [11] Ankush Bag, Electron. Mater. Lett., Vol. 11, No. 4 (2015), pp. 707-716.

Capítulo 4. Fabricación de celdas solares basadas en la heterounión n-GaN/p-GaAs

4.1 Introducción.

En este capítulo reportamos y discutimos el estudio de la heterounión GaN/GaAs para su aplicación como celda solar.

Esto lo hacemos porque esta investigación tiene el potencial para integrar ambas familias de materiales (III-N y Arseniuros). Además, en un futuro podríamos combinarlas o apilarlas para desarrollar celdas solares tipo tandem.

Es importante aclarar que en esta heterounión de GaN/GaAs el material absorbente es el GaAs ya que su ancho de banda E_g de 1.42 se encuentra dentro del rango óptimo para ser aplicado como material absorbente en una celda solar [1]. Por ejemplo Alta Devices ha reportado celdas solares de AlGaAs/GaAs (de área de 1cm^2 con eficiencias de 28.8% y paneles solares basados en la misma estructura de área de 858.5cm^2 con eficiencias de 24.1% [2].

Por otro lado, el GaN actúa como la capa (top) de conductividad tipo n. Las ventajas del GaN para esta aplicación están resumidas a continuación.

- 1.- El GaN es un material con amplio ancho de banda 3.2eV para la fase cúbica. Transparente para el rango de energías del espectro solar de interés.
- 2.- El GaN es resistente a la radiación de alta energía. Lo que puede proteger al GaAs de la radiación de alta energía en aplicaciones espaciales.
- 3.- El GaN es un material resistente al desgaste.

Para mostrar el beneficio del GaN como capa protectora brevemente se resumen algunos reportes que muestran la resistencia del GaN a altas energías.

La resistencia a la radiación de alta energía del GaN ha sido estudiada por Shyam M. Khanna et al. Ellos evaluaron la fotoluminiscencia (FL) del GaN como función de la

fluencia de protones manteniendo constante la energía de los protones a 2MeV [3]. La figura (4.1) muestra que la fotoluminiscencia del GaN soporta mayores fluencias que el GaAs ya que la intensidad de FL del GaAs comienza a caer para fluencias mayores a 10^{10}cm^{-2} mientras que la intensidad de FL del GaN comienza a decaer para fluencias mayores a 10^{12}cm^{-2} . Estos resultados sugieren que los dispositivos opto-electrónicos basados en GaN son más adecuados para emitir luz en ambientes sometidos a radiación de alta energía.

Otro experimento que muestra que el GaN es más adecuado para aplicaciones espaciales fue realizado por François Gaudreau et al [4]. Ellos estudiaron la electroluminiscencia en LEDs comerciales (CREE C430-DH85) basados en p-AlGaIn/GaN/n-AlGaIn después de irradiar protones en función de la fluencia a una energía de 2MeV. Concluyeron que los LED basados en GaN son alrededor de dos órdenes de magnitud más robustos que su contraparte basados en GaAs. Adicionalmente el gas bidimensional de electrones (2DEG) en HEMTs AlGaIn/GaN ha probado ser más resistente a la radiación de alta energía que su contraparte de AlGaAs/GaAs HEMT [5].

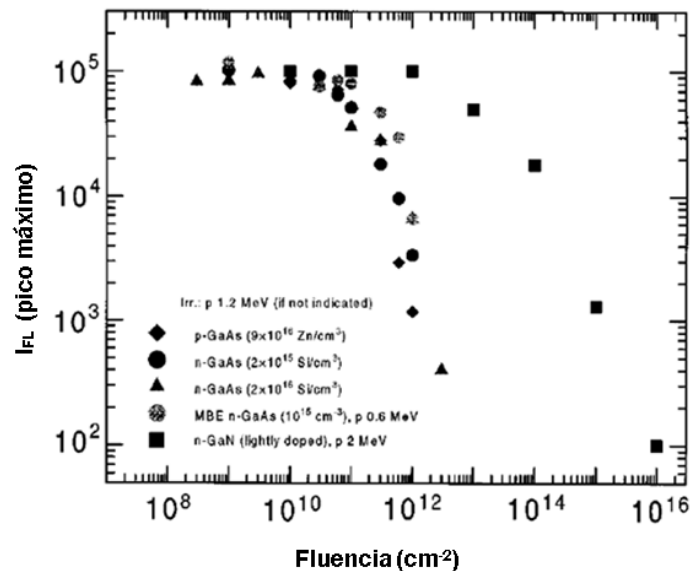
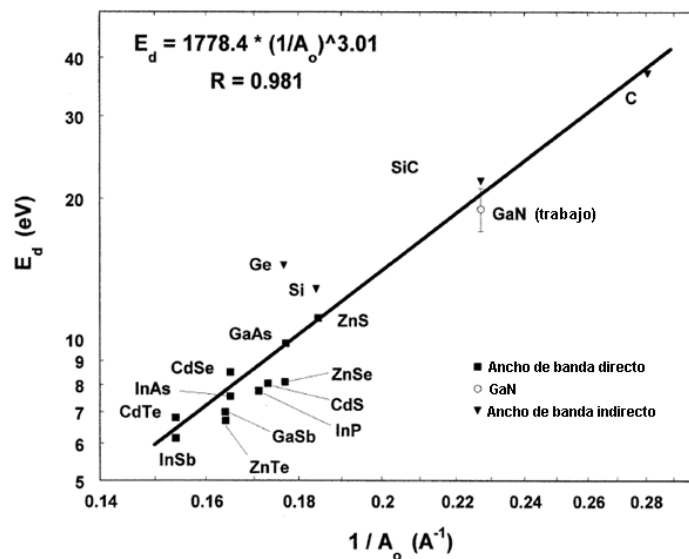


Figura (4.1). Comparación de Intensidad máxima de FL de GaN y GaAs como función de la Fluencia de protones con una energía de 2MeV [3].

Por último, es importante mencionar que Gaudreau y su grupo estimaron por primera vez la energía de desplazamiento, esta es la energía necesaria para desplazar a un átomo de su posición en la red cristalina, denotada como E_d , 9.8 eV para el GaAs y 20.5 eV para el GaN [4]. La figura (4.2) muestra que la E_d del GaN es comparable con la del SiC pero menor que la del diamante.

Por lo tanto, gracias a que el GaN es resistente a la radiación de alta energía, en este trabajo de tesis el GaN se incluyó como capa protectora y transparente sobre el GaAs encargado de absorber los fotones del espectro solar de energía mayor o igual a su gap de 1.4eV.



La figura (4.2). Energía de desplazamiento de los materiales semiconductores más populares incluyendo los que estudiamos en esta tesis el GaN y el GaAs.

4.2 Simulación y Modelado.

Con el objetivo de obtener la mayor eficiencia posible con el dispositivo propuesto, diseñamos los espesores y el nivel de impurificación de cada capa GaN y GaAs empleando un modelado analítico como se muestra en esta sección [6,7].

Las consideraciones y aproximaciones del modelo son las siguientes:

1. Se considera la ausencia de portadores libres en la zona de vaciamiento de longitud W .

2. No existe campo eléctrico fuera de la zona de vaciamiento.
3. Se considera bajo nivel de inyección.
4. Se considera que el tiempo de vida, movilidad y el nivel de impurificación son constantes en cada material.
5. El efecto del sombreado debido al depósito de los contactos Óhmicos no se considera en los cálculos.
6. Consideramos la velocidad de recombinación en la superficie en el modelo. Debido a que la superficie del GaN no ha sido pasivada se considera una velocidad de recombinación de (10^7 cm/s) mientras en la superficie del GaAs se considera una velocidad de recombinación efectiva aproximada a (10^3 cm/s) debido al beneficio del campo eléctrico posterior en la interface pGaAs/p+GaAs.
7. Debido al amplio ancho de banda del GaN en fase cúbica de ~ 3.2 eV se desprecia la contribución de la corriente de difusión debido a que los huecos fotogenerados en el GaN (la máxima corriente ideal que podría generar el GaN es como máximo de ~ 3 mA/cm²).
8. El desacople de red entre el GaN y el GaAs es $\sim 20\%$. Nuestro modelo incluye una aproximación del efecto de la recombinación en la interfaz a través de la corriente recombinación en la zona de vaciamiento.

4.2.1 Análisis electrostático.

El análisis electrostático comprende el cálculo del campo eléctrico, el potencial electrostático y la extensión de la zona vaciamiento en la unión. La zona de vaciamiento es una pequeña región espacial que se considera libre portadores y su origen se debe a que al poner en contacto un material tipo p con un material tipo n se genera una corriente de difusión transitoria donde los electrones se difunden a la región p y los huecos a la región n hasta que se genera una barrera de potencial electrostático que finaliza con este proceso de difusión. Entonces al llegar al equilibrio termodinámico los aceptores y donadores ionizados por la difusión de portadores libres forman un dipolo de carga eléctrica donde para nuestro caso una densidad de carga positiva se encuentra distribuida en el GaN y una densidad de carga negativa se aloja en el GaAs como se ilustra en la figura (4.3).

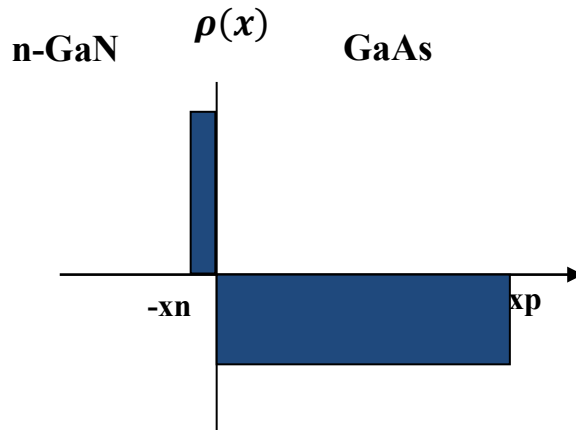


Figura (4.3). Densidad de carga eléctrica en la unión nGaN/pGaAs. Esta representación cualitativa considera una unión abrupta, donde el GaN está altamente impurificado tipo n y el GaAs está ligeramente impurificado tipo p.

La densidad de Carga para la región n-GaN y la p-GaAs se expresan respectivamente como:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= +qN_d & -x_n < x < 0 \\ \rho(x) &= -qN_a & 0 < x < x_p \end{aligned}$$

Entonces para encontrar el campo eléctrico y la distribución de potencial electrostático de las distribuciones de carga en ambos materiales se resuelve la ecuación de Poisson expresada en la ecuación 4.1.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r} = -\frac{\partial E(x)}{\partial x} \quad (4.1)$$

Donde N_d y N_a son la concentración de donadores en el GaN y de aceptores en el GaAs respectivamente, ϵ_r es la permitividad relativa del material ϵ_{GaN} y ϵ_{GaAs} respectivamente.

Los cálculos del campo eléctrico, distribución de potencial electrostático y la deducción de la zona de vaciamiento se encuentran contenidos el apéndice A. Entonces la ecuación que describe el espesor de la zona de vaciamiento esta expresada a continuación:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\text{GaN}}^2 v_{\text{bi}} N_{\text{a}}}{q N_{\text{d}}} \left[\frac{1}{N_{\text{a}}\varepsilon_{\text{GaN}} + N_{\text{d}}\varepsilon_{\text{GaAs}}} \right]} + \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\text{GaAs}}^2 v_{\text{bi}} N_{\text{d}}}{q N_{\text{a}}} \left[\frac{1}{N_{\text{a}}\varepsilon_{\text{GaN}} + N_{\text{d}}\varepsilon_{\text{GaAs}}} \right]} \quad (4.2)$$

Donde v_{bi} es el potencial inter-construido en la heterounion.

4.2.2 Derivación de la fotocorriente para una luz monocromática.

Para modelar la corriente de la celda solar se requiere resolver las ecuaciones de transporte de los portadores minoritarios para las capas n y p. La figura (4.4) muestra la estructura de la celda solar aquí estudiada.

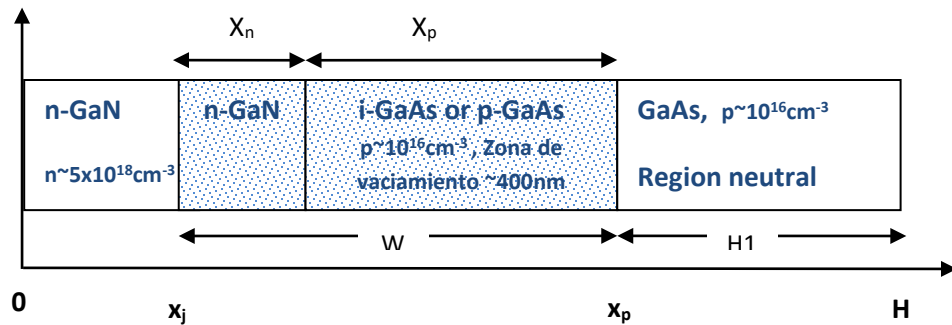


Figura (4.4). Estructura de la celda solar n-GaN/p-GaAs para su modelado.

La razón de generación de pares electrón-hueco en una dimensión se expresa de la siguiente manera [6]:

$$G(\lambda) = \alpha(\lambda)F(\lambda)[1 - R] e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (4.3)$$

Donde $F(\lambda)$ es la densidad de fotones que inciden en 1cm^2 por unidad de tiempo, R es la reflexión de la luz en la superficie de la celda solar y $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción del material, $\alpha(\lambda)_{\text{GaN}}$ y $\alpha(\lambda)_{\text{GaAs}}$ para nuestro estudio.

A partir de las ecuaciones de continuidad de los portadores minoritarios, en este caso para los huecos en n-GaN y para los electrones en el material p. Entonces las ecuaciones se expresan como:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} - G_p + \frac{(p_n - p_{n0})}{\tau_p} = 0 \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} - G_n + \frac{(n_p - n_{p0})}{\tau_n} = 0 \quad (4.5)$$

Las densidades de corriente para los electrones y huecos son respectivamente:

$$J_p = q\mu_p p_n E - qD_p \frac{dp_n}{dx} \quad (4.6)$$

$$J_n = q\mu_n n_p E + qD_n \frac{dn_p}{dx} \quad (4.7)$$

Donde \mathbf{E} es el campo eléctrico, p_n y n_p son la densidad de portadores minoritarios foto-generados y p_{n0} , n_{p0} son la densidad de portadores minoritarios en oscuridad. Para el caso de un dispositivo N/P, donde la base del dispositivo es de tipo p y el emisor es de tipo n, las ecuaciones (4.4) y (4.6) se combinan para expresar el exceso de portadores minoritarios en la capa N correspondiente al GaN.

$$D_p \frac{d^2(p_n - p_{n0})}{dx^2} - \alpha(\lambda)F(\lambda)[1 - R] e^{-\alpha(\lambda)_{GaN} x} - \frac{(p_n - p_{n0})}{\tau_p} = 0 \quad (4.8)$$

La solución general a la ecuación 4.8 es:

$$(p_n - p_{n0}) = A \cosh \frac{x}{L_p} + B \sinh \frac{x}{L_p} - \frac{\alpha(\lambda)_{GaN} F(\lambda) [1 - R] \tau_p}{\alpha(\lambda)^2 L_p^2 - 1} e^{-\alpha(\lambda)_{GaN} x} \quad (4.9)$$

Donde L_p es la longitud de difusión expresada como $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$.

En la superficie de un cristal existen enlaces sueltos, es por ello que en la superficie los portadores se recombinan. Esto se expresa matemáticamente con la siguiente condición de frontera.

$$D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_p (p_n - p_{n0}) \quad , [x = 0] \quad (4.10)$$

Donde $S_p(\frac{cm}{s})$ es la velocidad de recombinación en la superficie del material n. La segunda condición de frontera es que el exceso de la densidad de portadores minoritarios se reduce a cero por el campo eléctrico justo en el borde de la zona de vaciamiento.

$$(p_n - p_{n0}) = 0, [x = x_j] \quad (4.11)$$

Usando estas condiciones de frontera en la ecuación (4.9) la densidad de huecos resulta:

$$(p_n - p_{n0}) = \frac{\alpha(\lambda)_{GaN} F(\lambda) [1-R] \tau_p}{\alpha(\lambda)_{GaN}^2 L_p^2 - 1} \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha(\lambda)_{GaN} L_p \right) \sinh \frac{x_j - x}{L_p} + e^{-\alpha(\lambda)_{GaN} x_j} \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x}{L_p} + \cosh \frac{x}{L_p} \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x_j}{L_p} + \cosh \frac{x_j}{L_p}} - \alpha(\lambda) L_p e^{-\alpha(\lambda)_{GaN} x} \right] \quad (4.12)$$

y al derivar la ecuación 4.12 se obtiene la densidad de foto-corriente resultante por unidad de ancho de banda en el borde de la unión.

$$J_p = \frac{q \alpha(\lambda)_{GaN} F(\lambda) [1-R] L_p}{\alpha(\lambda)_{GaN}^2 L_p^2 - 1} \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha(\lambda)_{GaN} L_p \right) - e^{-\alpha(\lambda)_{GaN} x_j} \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \cosh \frac{x_j}{L_p} + \frac{x_j}{L_p} \sinh \frac{x_j}{L_p} \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{x_j}{L_p} + \cosh \frac{x_j}{L_p}} - \alpha(\lambda)_{GaN} L_p e^{-\alpha(\lambda)_{GaN} x_j} \right] \quad (4.13)$$

De la misma manera para calcular la densidad de corriente de electrones en la región p se combinan las ecuaciones (4.5), (4.7) y se aplican las siguientes condiciones de frontera.

$$(n_p - n_{p0}) = 0, [x = x_j + W] \quad (4.14)$$

$$-D_n \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx} = S_n (n_p - n_{p0}), [x = H] \quad (4.15)$$

Donde W es el ancho de la zona de vaciamiento y H es la longitud de toda la celda. La ecuación (4.14) establece que la densidad del exceso de los portadores minoritarios es reducida a cero en el borde de la zona de vaciamiento, mientras que la (4.15) establece la velocidad de recombinación en la parte posterior de la celda. Si se coloca directamente un contacto óhmico en la parte posterior de la celda, esto produciría una velocidad de recombinación infinita. Sin embargo, en nuestro caso se colocó un sustrato de GaAs

altamente impurificado con Zn que actúa como campo eléctrico posterior (back surface field BSF) por tal motivo la velocidad de recombinación en la superficie posterior se reduce mejorando la foto corriente debida a la difusión de los electrones. Empleando estas condiciones de frontera, la distribución de la densidad del exceso de electrones en la base p-GaAs y la densidad de fotocorriente por unidad de ancho de banda debido a los electrones colectados en el borde de la región de vaciamiento son respectivamente:

$$(n_p - p_{n0}) = \frac{\alpha(\lambda)F(\lambda)[1-R]\tau_n}{\alpha(\lambda)^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha(\lambda)[x_j+W]} \left[\cosh \frac{x-x_j-W}{L_n} - e^{-\alpha(\lambda)[x-x_j-W]} - \frac{\left(\frac{S_n L_n}{D_n}\right) \left[\cosh \frac{H_1}{L_n} - e^{-\alpha(\lambda)H_1} \right] + \sinh \frac{H_1}{L_n} + \alpha(\lambda)L_n e^{-\alpha(\lambda)H_1}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \frac{H_1}{L_n} + \cosh \frac{H_1}{L_n}} \sinh \frac{x-x_j-W}{L_n} \right] \quad (4.16)$$

$$J_n = \frac{\alpha(\lambda)_{GaAs} F(\lambda)[1-R]L_n}{\alpha(\lambda)^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha(\lambda)_{GaAs} x_p} \left[\alpha(\lambda)_{GaAs} L_n - \frac{\frac{S_n L_n}{D_n} \left(\cosh \frac{H_1}{L_n} - e^{-\alpha(\lambda)_{GaAs} (H_1)} \right) + \sinh \frac{H_1}{L_n} + \alpha(\lambda)_{GaAs} L_n e^{-\alpha(\lambda)_{GaAs} (H_1)}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \frac{H_1}{L_n} + \cosh \frac{H_1}{L_n}} \right] \quad (4.17)$$

Donde $H_1 = H - (x_j - W)$ y dn es el espesor del GaN.

Estas dos últimas densidades de corrientes son debidas a la difusión de los portadores minoritarios. Sin embargo, parte de la fotocorriente es generada en la zona de vaciamiento. En la zona de vaciamiento se considera que el campo eléctrico es lo suficientemente intenso para que los portadores foto generados sean arrastrados hacia afuera de la zona de vaciamiento antes de que estos puedan recombinarse. Por lo tanto, la densidad de fotocorriente por unidad de ancho de banda es proporcional al número de fotones absorbidos en esta región.

$$J_{dr} = \alpha(\lambda)_{GaAs} F(\lambda)[1-R]e^{-\alpha(\lambda)_{GaN} dn} [1 - e^{-\alpha(\lambda)_{GaAs} x_p}] \quad (4.18)$$

Para obtener la densidad de corriente de corto circuito se requiere sumar la contribución de cada una de las densidades de corrientes foto-generadas e integrar sobre la región del espectro que puede absorber la celda solar. En este caso se integra desde los fotones de alta

energía hasta los fotones que con energía igual al ancho de banda del GaAs como se expresa en la siguiente ecuación.

$$J_{sc} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} [J_n + J_p + J_{dr}] d\lambda \quad (4.19)$$

La densidad de corriente en oscuridad del diodo está compuesta por la corriente de difusión más la corriente de recombinación en la zona de vaciamiento como se expresa a continuación [7].

$$J_{Dark} = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] + J_{0Rec} \left[\exp\left(\frac{qV}{2KT}\right) - 1 \right] \sim J_{sat} \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (4.20)$$

Donde q es la carga del electrón, V es el voltaje de polarización en directa, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta en grado Kelvin, n es el factor de idealidad del diodo y J_0 es la corriente de saturación debido a la difusión expresada como:

$$J_0 = \frac{qD_n n_i^2 \frac{S_n L_n}{D_n} \cosh\frac{Hl}{L_n} + \sinh\frac{Hl}{L_n}}{L_n N_a \frac{S_n L_n}{D_n} \sinh\frac{Hl}{L_n} + \cosh\frac{Hl}{L_n}} + \frac{qD_p n_i^2 \frac{S_p L_p}{D_p} \cosh\frac{x_j}{L_p} + \sinh\frac{x_j}{L_p}}{L_p N_d \frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\frac{x_j}{L_p} + \cosh\frac{x_j}{L_p}} \quad (4.21)$$

La concentración intrínseca se expresa en la siguiente ecuación [7].

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2KT}} \quad (4.22)$$

Donde se observa que debido a que el GaN es un material de amplio ancho de banda de 3.2eV y dado que (n_i) depende exponencialmente decreciente de E_g . Por lo tanto, J_0 está únicamente limitada por las propiedades de transporte de los minoritarios en GaAs.

La corriente de saturación inversa debida a la recombinación en la zona de vaciamiento, depende de la sección transversal de captura, el ancho de la zona de vaciamiento (W) y de la densidad de defectos por unidad de volumen en la zona de vaciamiento N_t .

$$J_{0Rec} = \frac{qW\sigma_t N_t n_i}{2} \quad (4.23)$$

El voltaje de circuito abierto se expresa en la ecuación 4.24. Donde el V_{oc} depende de la corriente de corto circuito y de la corriente de saturación inversa en oscuridad, la cual a su

vez depende de la recombinación en la superficie del GaAs y de la recombinación en la zona de vaciamiento.

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln \left[\frac{J_{sc}}{J_{sat}} - 1 \right] \quad (4.24)$$

La corriente total J es la corriente que circula a través de la resistencia de carga R_L mostrada en el circuito equivalente de la figura (4.5).

$$J = J_{sc} - J_{sat} \left[e^{\frac{q(V+JTR_s)}{KT}} - 1 \right] - \frac{V+JTR_s}{R_{sh}} \quad (4.25)$$

Donde R_s es la resistencia específica en serie asociada con los contactos óhmicos y R_{sh} es la resistencia específica en paralelo asociada con los defectos y centros de recombinación del dispositivo, ambas resistencias específicas tienen unidades de $\Omega \text{ cm}^2$.

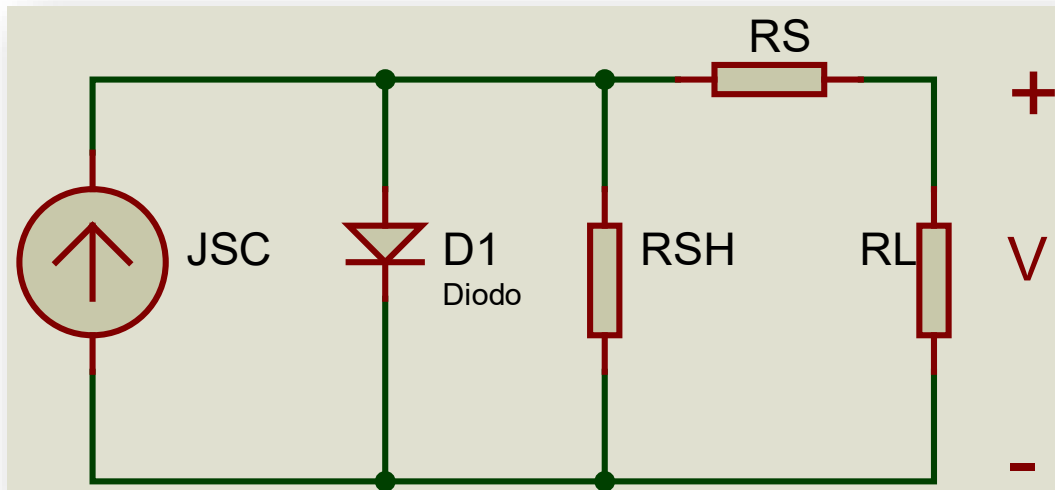


Figura (4.5). Circuito equivalente de la celda solar nGaAs/pGaAs.

La eficiencia y el factor de llenado son respectivamente:

$$\eta = \frac{J_{Tmax} V_{max}}{P_{inc}} \quad (4.26)$$

$$FF = \frac{J_{Tmax} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (4.27)$$

Donde J_{Tmax} y V_{max} son la corriente y el voltaje correspondientes a la máxima potencia del dispositivo y P_{inc} es la densidad de potencia incidente del espectro solar AM 1.5 igual a 1000W/m^2 .

La tabla 4.1 es un resumen de los parámetros usados para cada material en la simulación del modelo [15].

Se desarrollo un script en Matlab para simular la celda solar de GaN/GaAs empleando los parámetros de la tabla 4.1. Los resultados de la simulación se muestran a continuación:

Las figuras (4.6) y (4.7) muestran el efecto de la variación del espesor de la base del dispositivo es decir del GaAs, sin considerar el efecto de la recombinación en la zona de vaciamiento. La figura (4.8) evalúa el efecto de la impurificación de la base en el rendimiento del dispositivo.

Parámetro	Símbolo	GaAs	GaN
Ancho de banda	E_g	1.42	3.2
Concentración intrínseca	n_i	$1.1 \times 10^7 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$9.31 \times 10^{-9} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
Densidad de estados en la banda de valencia	N_v	$7.7 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$4.156 \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
Densidad de estados en la banda de conducción.	N_c	$4.7 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1.195 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
Permitividad relativa	ϵ_r	13.1	9.7
Coefficiente de Difusión de los portadores minoritarios.	D	250 $\text{(cm}^2\text{/s)}$	0.1 $\text{(cm}^2\text{/s)}$
Longitud de Difusión de portadores minoritarios	L	10 (μm)	200 (nm)
Tiempo de vida de los portadores minoritarios.	τ	$0.4 \times 10^{-8} \text{ (s)}$	$4 \times 10^{-9} \text{ (s)}$
Coefficiente de absorción	α	$3.5 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$500 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Movilidad de electrones	μ_e	9670 ($\text{Vcm}^2\text{/s}$)	-
Movilidad de huecos	μ_h	-	3.86 ($\text{Vcm}^2\text{/s}$)
Velocidad de recombinación superficial de huecos	S_p	-	$1 \times 10^8 \text{ (cm/s)}$
Velocidad de recombinación superficial de electrones	S_n	$1 \times 10^4 \text{ (cm/s)}$	-
Concentración de Donadores	N_d	-	$5 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
Concentración de Aceptores	N_a	$1 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	-

Tabla (4.1). Parámetros utilizados en la simulación de este modelo [15].

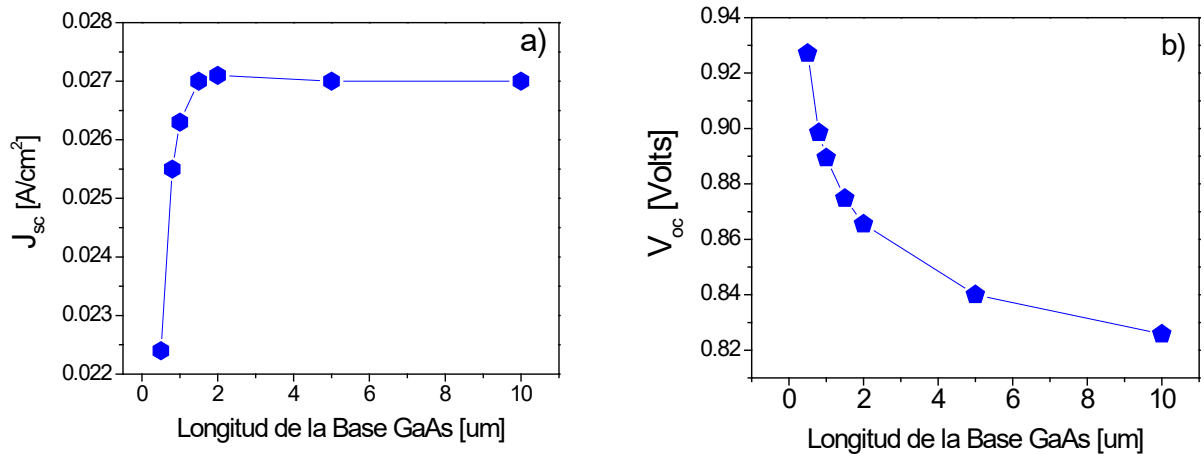


Figura (4.6). a) Corriente de corto circuito y b) Voltaje de circuito abierto como función del espesor de la base del dispositivo.

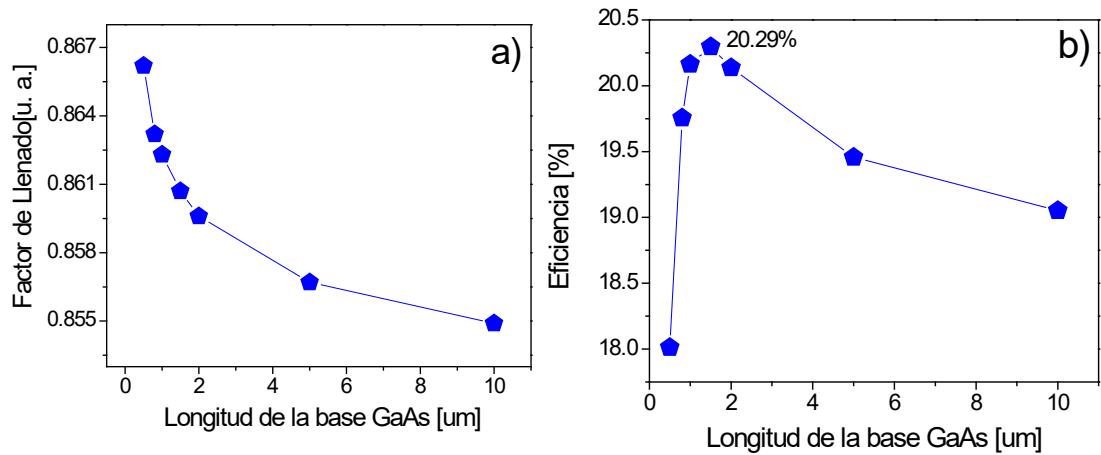


Figura (4.7). a) Factor de llenado y b) Eficiencia como función del espesor de la base del dispositivo.

El estudio de la variación del espesor de la base, muestra que la máxima corriente de corto circuito se encuentra para una base de 2 μm. Mientras que el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF) disminuyen conforme el espesor de la base incrementa. Esto se debe a que el incremento de la base aumenta la recombinación volumétrica y los portadores que son fotogenerados lejos de la zona de colección, es decir lejos de W deben

de tener la suficiente longitud de difusión para colectarse antes de que se recombinen. Por otro lado si la longitud de la base es del orden de 500nm se observa el mayor Voc pero la menor fotocorriente. Por último, la simulación reveló que la máxima eficiencia se encuentra para una base con espesor de 1.5µm.

El efecto de la impurificación de la base para una concentración de aceptores de $N_a = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ se muestra en la figura (4.8). Donde la longitud de difusión de los portadores minoritarios en la base se reduce por la impurificación. De acuerdo con estudios experimentales por [8] se consideró que la longitud de difusión se reduce a 1µm para este nivel de impurificación. Esto reduce la foto-corriente y la eficiencia. Por lo tanto, del modelado y simulación se concluye que para este dispositivo el espesor de la base debe ser de 1.5µm y no impurificado para alcanzar una eficiencia máxima teórica de $\sim 20.3\%$.

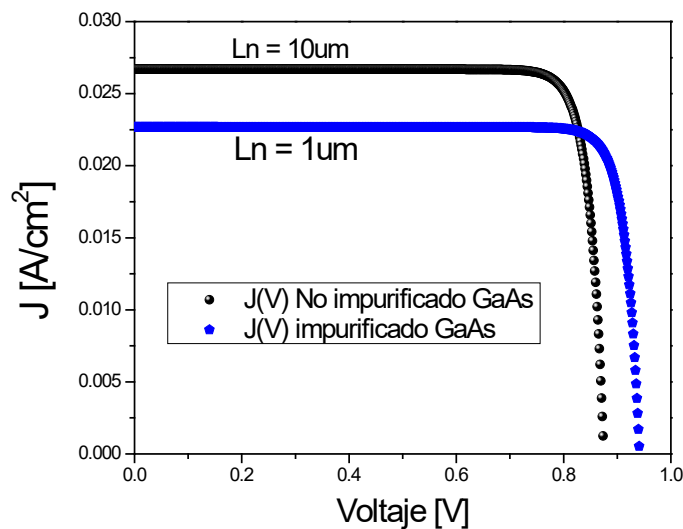


Figura (4.8). Curva de densidad de corriente característica de la celda con una base de GaAs intrínseca (puntos negros) en comparación con una celda con la base impurificada con $N_a = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (puntos azules).

Por último, como se mencionó arriba, con el objetivo de modelar el efecto de los defectos en la interface GaN/GaAs. Se considera el efecto de la corriente de recombinación en la zona de vaciamiento (ver ecuación 4.20). La curva característica como función de la densidad de defectos en la zona de vaciamiento se muestra en la figura (4.9). De esta se

observa que con una ligera densidad de defectos en la zona de vaciamiento de 10^{16} cm^{-3} el V_{oc} es fuertemente reducido aproximadamente al 50% de su máximo estimado. Después se puede notar que el V_{oc} es reducido $\sim 10\text{mV}$ cada que N_t se incrementa en un orden de magnitud. Por lo tanto de esta simulación se concluye que el crecimiento de la estructura debe de estar enfocado a disminuir la cantidad de defectos en la interface GaN/GaAs.

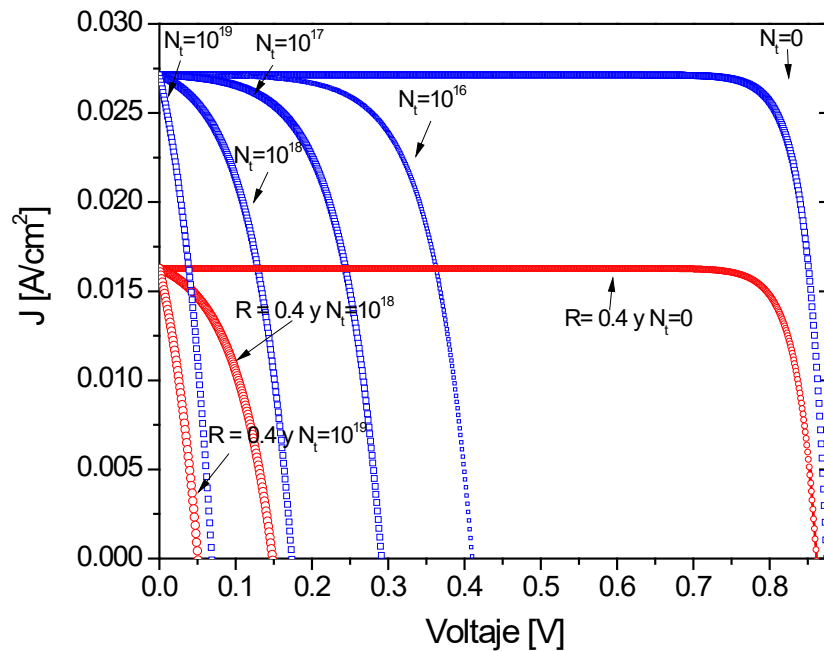


Figura (4.9). Curva de la densidad de corriente característica como función de los defectos volumétricos en la zona de vaciamiento. Las curvas con círculos rojos muestran la disminución de la corriente debido a la pérdida del 40% de la intensidad de los fotones incidentes por la reflexión de la luz.

4.3 Crecimiento y fabricación de la celda solar.

Se fabricaron celdas solares de heterounión n-GaN/p-GaAs/p+GaAs las cuales fueron crecidas por epitaxia de haces moleculares asistido por plasma (PMBE) en un sistema Riber C2. En este trabajo reportamos 4 muestras etiquetadas como (A, B, C y D) donde cada muestra presenta diferencias tales como: el espesor del GaN, la temperatura de nucleación del GaN y el nivel de impurificación del GaAs, como se especifica a continuación en la descripción del crecimiento.

Para obtener una superficie plana, el sustrato de p^+ GaAs altamente dopado con Zn fue desorbido por 25 minutos a 610°C . Después de la desorción del sustrato se procedió a depositar la capa absorbente de GaAs, esta fue crecida a una temperatura de 595°C a una razón de crecimiento de $0.8\mu\text{m}/\text{hora}$. La presión equivalente de los flujos (BEP) de Ga y As fue 2.93×10^{-7} y 2.72×10^{-6} Torr respectivamente, mientras la presión en la cámara de crecimiento se mantuvo constante a 4.7×10^{-7} Torr durante el crecimiento del GaAs. La muestra (A) fue la única con la capa de GaAs impurificada con Be mientras las otras muestras fueron no intencionalmente dopadas. La conductividad del GaAs crecido por MBE es de tipo p con una concentración de huecos típica de 10^{16} cm^{-3} . Para impurificar la capa absorbente de GaAs se empleó una celda de efusión de Berilio con un BEP de 1×10^{-7} Torr calibrado para obtener una concentración de huecos libres de $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Seguido de la capa de GaAs se nucleó la capa de GaN con una sobrepresión de Arsénico por 40 segundos y se varió la temperatura de nucleación para evaluar su efecto de en la calidad cristalina de la capa de GaN. Las temperaturas de nucleación fueron 670°C para las muestras (C, D) y 700°C para las muestras (A, B). Después se creció la capa de GaN dopada con Silicio a 700°C para las muestras (C, D) y a 720°C para las muestras (A, B). El espesor de las muestras (A, B, y C) es de 280 nm mientras que el espesor de la muestra de (D) fue reducido a 85 nm . Durante el crecimiento del GaN la temperatura de la celda de Silicio se fijo a 1130°C para obtener una concentración de electrones libres en el rango de 2×10^{18} a $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La potencia del plasma de RF y el flujo de Nitrógeno fueron 150 W y 0.4 sccm respectivamente. La tabla 4.2 resume las condiciones de crecimiento de las heteroestructuras.

Parámetro de crecimiento	Muestra(A)	Muestra(B)	Muestra(C)	Muestra(D)
Presión BEP de Be (Torr)	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-7}$
Temperatura de Nucleación de GaN (°C)	700	700	670	670
Temperatura de crecimiento de GaN (°C)	720	720	700	700
Espesor del GaN (nm)	280	280	280	85
Espesor del GaAs (um)	1.5	1.5	1.5	1.5

Tabla (4.2) Resumen de los parámetros de crecimiento.

4.4 Caracterización de la celda solar.

La caracterización química, estructural, óptica y eléctrica fue llevada a cabo por las técnicas de Espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS), difracción de rayos-X (XRD), Microscopia electrónica de transmisión (TEM), fotoreflectancia, fotoluminiscencia, Hall, I-V y Eficiencia cuántica externa (EQE). La figura 4.10 ilustra a la muestra (B) después de ser haberla crecido y después de depositar los contactos Óhmicos de Ni/Au.

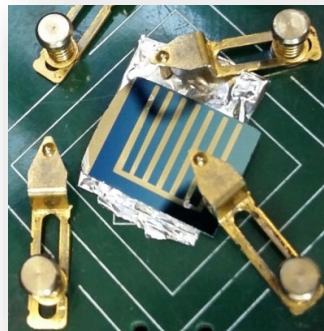


Figura (4.10). Vista superior de las celda solar GaN/GaAs correspondiente a la muestra (B).

La figura (4.11) muestra los resultados de difracción de rayos x en el modo ω - 2θ en el rango de 30° a 45° . En la figura se pueden observar los picos de difracción de las fases hexagonal y cubica del GaN ubicados en 34.5° y $\sim 40^\circ$ respectivamente. El análisis revela que las muestras nucleadas y crecidas a menores temperaturas presentan una reducción en el contenido hexagonal lo cual es positivo para reducir los defectos estructurales como las fallas de apilamiento. Esto se debe a que al reducir la temperatura de nucleación y de crecimiento de la capa del GaN, como resultado se reduce la razón de crecimiento y por lo tanto al darle mayor tiempo a los átomos para ordenarse se mejora la calidad cristalina.

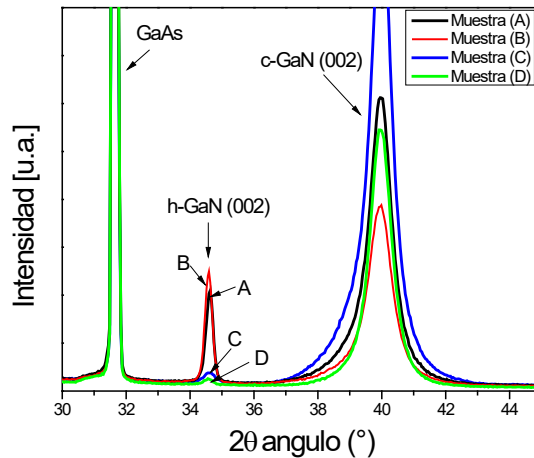


Figura (4.11). Curvas de difracción de rayos x en el modo ω - 2θ de las estructuras GaN/GaAs estudiadas en este trabajo.

En la heteroestructura c-GaN/GaAs(001) típicamente se observa la incorporación de la componente hexagonal y de las fallas de apilamiento en la interface. El origen de la fase hexagonal se atribuye a (twinnings) de los planos (111) o facetas del plano (115) correspondientes al GaN cubico como se ilustra en la figura (4.12) [11].

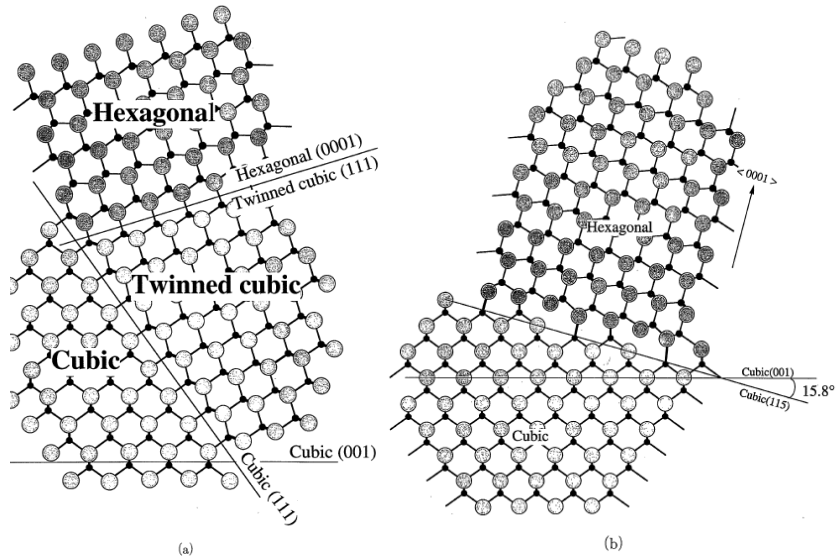


Figura (4.12). a) Modelo de crecimiento de la fase hexagonal (002) sobre (twinned) GaN y b) Modelo de crecimiento de la fase hexagonal (002) sobre facetas (115) [11].

Para observar la estructura en la interfaz GaN/GaAs típica de nuestras celdas, preparamos una muestra para ser observada en sección transversal por TEM. La imagen correspondiente se presenta en la figura (4.13) donde se pueden observar los defectos en la interfaz así como las facetas en los planos (111).

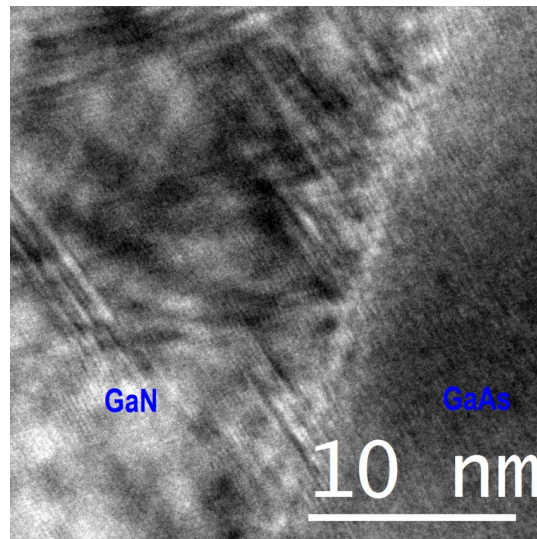


Figura (4.13). Micrografía de las celdas solares GaN/GaAs.

Para estudiar la calidad de la interfaz se evaluó el FWHM del análisis de rocking curve ω -scan centrado en el plano (002) del GaN cúbico como función del espesor de la capa de c-GaN. La figura (4.14) muestra que el incremento del espesor del GaN reduce la calidad cristalina de este, la razón de este efecto hasta nuestro conocimiento no está bien establecida en la literatura. No obstante como se mencionó en el capítulo 2, se ha observado por TEM que la fase hexagonal se origina en las fallas de apilamiento. Al incrementar el espesor se ha observado que estas fallas de apilamiento persisten e incluso se observan como columnas hasta al final del crecimiento. Entonces al incrementar el espesor se incrementan las fallas de apilamiento y como resultado se incrementa la probabilidad de nucleación de la fase hexagonal.

También, es importante recordar que la fase hexagonal es la fase termodinámicamente estable y de forma natural esta debe buscar la manera de nuclearse incrementando su contenido. Por último Novikov et al [12] han reportado el crecimiento de GaN en cúbica con el mayor espesor de $\sim 10\mu\text{m}$ con un inevitable contenido hexagonal de $\sim 10\%$.

Por último, la relación entre la incorporación de la componente hexagonal y la corriente de salida de la celda se muestra en la siguiente sección.

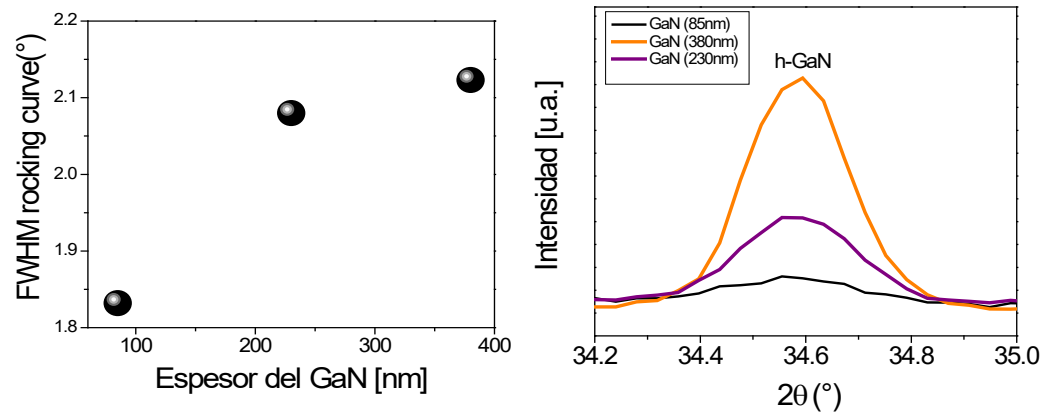


Figura (4.14). a) FWHM del análisis de rocking curve como función del espesor del GaN y b) Pico de difracción de rayos x del plano (002) de la fase hexagonal del GaN.

La figura (4.15) muestra la caracterización J-V de las muestras bajo la iluminación del estándar AM 1.5 usando un simulador solar modelo SS150W el cual mantiene las muestras a temperatura constante de 22°C durante la medición. La máxima densidad de corriente observada es de 16mA/cm² en la muestra (A) y el máximo voltaje de circuito abierto es de 140mV observado en la muestra (B). De la figura se observa que el Voc mejora para las muestras donde la capa de GaAs no fue impurificada, esto se atribuye a que la impurificación del GaAs reduce la calidad cristalina incrementando la fase hexagonal en el GaN como se observó por rayos-x. Por otro lado, la muestra con el GaAs impurificado con Be mostró mayor densidad de corriente de corto circuito Jsc, esto lo atribuimos a que la impurificación del GaAs provoca que el campo eléctrico sea más intenso cercano a la interface por tanto los portadores generados en la zona de vaciamiento son colectados con mayor efectividad. Sin embargo, a su vez la corriente de recombinación aumenta por el incremento de la inclusión de la fase hexagonal lo que reduce el Voc. En la figura (4.15) se encuentra insertada la curva corriente-voltaje en oscuridad de las muestras (C, D) de esta se observa que la corriente de saturación inversa es menor para la muestra (D). Sin embargo, no se observó efecto fotovoltaico en la muestra (D), la razón de esto no es clara, pero sospechamos de que la causa se debe a que el espesor de 85nm no fue el suficiente para generar adecuadamente la separación de carga o que alguna impureza no identificada aún afecta a la impurificación del GaN (el análisis químico se muestra en la siguiente sección). Los contactos óhmicos fueron descartados ya que fueron previamente caracterizados.

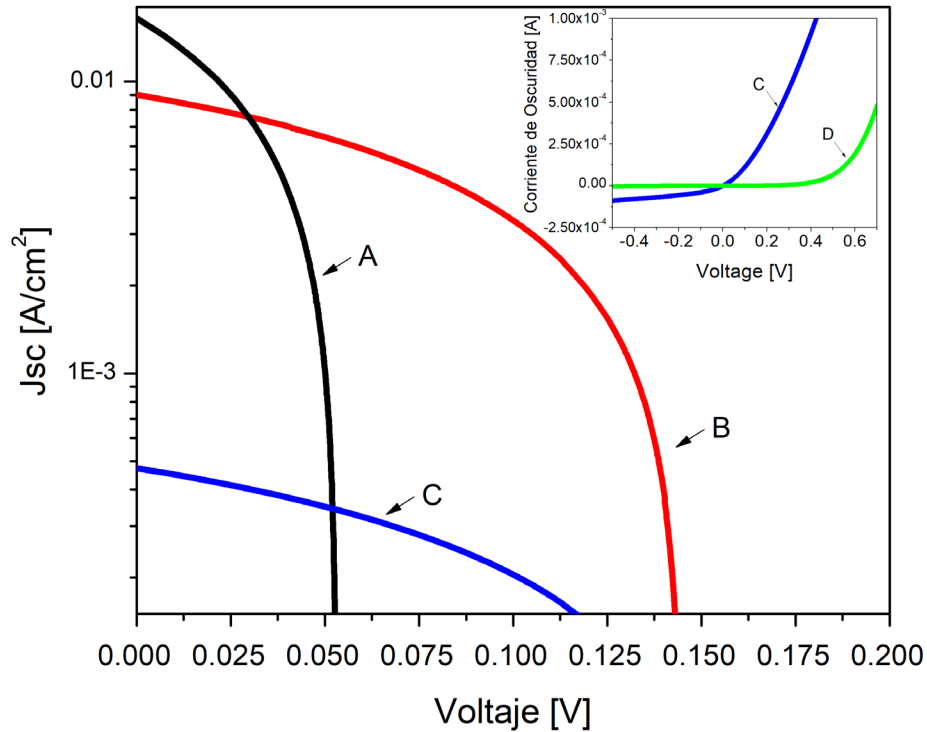


Figura (4.15). Curvas características I-V de las celdas solares bajo la iluminación del estándar AM 1.5, además se insertaron las curvas I-V en oscuridad de las muestras (D y C).

Para comprender con mayor profundidad los resultados de las curvas J-V se pueden extraer los parámetros del circuito equivalente de la celda solar como se mostró en la figura (4.5). Los parámetros J_{sc} , J_0 , n , R_s y R_{sh} se extraen al resolver numéricamente el sistema de ecuaciones no lineales de la ecuación (4.25) tomando 5 puntos experimentales de la curva J-V. Para esto se eligió el método de Newton Raphson por su velocidad de convergencia ya que además ha demostrado su efectividad para extraer los parámetros de las celdas solares [13]. La ecuación (4.28) resume el algoritmo de Newton Raphson para resolver un sistema de ecuaciones no lineales.

$$x_{n+1} = x_0 - J^{-1}f \quad (4.28)$$

Donde x_{n+1} son los parámetros extraídos después de n iteraciones, x_0 son los parámetros iniciales que se proponen como semilla para que el algoritmo converja adecuadamente a los parámetros buscados. J^{-1} es la matriz Jacobiana y f es la función a evaluar. Estas se expresan formalmente como:

$$x_0 = \begin{bmatrix} J_L \\ J_0 \\ n \\ R_S \\ R_{SH} \end{bmatrix}$$

$$J = \begin{pmatrix} \frac{df1}{dJ_L} & \dots & \frac{df1}{dR_{SH}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{df5}{dJ_L} & \dots & \frac{df5}{dR_{SH}} \end{pmatrix}$$

$$f = \begin{bmatrix} J_{SC} - J_0 \left[e^{\frac{q(V_1 + J_1 R_S)}{nKT}} - 1 \right] - \frac{V_1 + J_1 R_S}{R_{SH}} - J_1 \\ J_L - J_0 \left[e^{\frac{q(V_2 + J_2 R_S)}{nKT}} - 1 \right] - \frac{V_2 + J_2 R_S}{R_{SH}} - J_2 \\ J_L - J_0 \left[e^{\frac{q(V_3 + J_3 R_S)}{nKT}} - 1 \right] - \frac{V_3 + J_3 R_S}{R_{SH}} - J_3 \\ J_L - J_0 \left[e^{\frac{q(V_4 + J_4 R_S)}{nKT}} - 1 \right] - \frac{V_4 + J_4 R_S}{R_{SH}} - J_4 \\ J_L - J_0 \left[e^{\frac{q(V_5 + J_5 R_S)}{nKT}} - 1 \right] - \frac{V_5 + J_5 R_S}{R_{SH}} - J_5 \end{bmatrix}$$

La tabla (4.3) muestra los parámetros extraídos de las muestras (A, B y C) a través de un programa que implementa el algoritmo de Newton Raphson elaborado en Matlab, donde el error cuadrático medio fue menor a 10^{-3} en todos los casos. Adicionalmente la tabla incluye la calidad cristalina y su respectiva eficiencia para ayudar a su discusión.

Parámetro	Muestra(A)	Muestra (B)	Muestra (C)	Muestra(D)
$J_0(\text{A/cm}^2)$	20×10^{-3}	2.6×10^{-4}	1.44×10^{-5}	8.5×10^{-8}
n	4.66	2.1	2.2	-
$R_S(\Omega \text{ cm}^2)$	0.9988	0.9995	0.9999	-
$R_{SH}(\Omega \text{ cm}^2)$	5	24.03	515.1	-
$N_t(\text{cm}^{-3})$	1.07×10^{20}	1.38×10^{18}	7.7×10^{16}	4.56×10^{14}
FWHM(Arcmin)	170	161	154	137
Eficiencia (%)	0.04	0.014	0.03	-

Tabla (4.3) Resumen de los parámetros extraídos por Newton Raphson. Además se incluye el FWHM del análisis de rocking curve del plano (002) del c-GaN y la eficiencia de cada celda solar.

El análisis numérico reveló que el transporte en oscuridad está dominado por la recombinación en la zona de vaciamiento. Lo que es consistente con los bajos valores de la resistencia en paralelo (R_{sh}). Como resultado la corriente de saturación inversa presenta valores considerables que reducen el voltaje de circuito abierto.

La corriente de saturación inversa para la muestra (D) fue extraída de la curva experimental J-V en oscuridad y fue agregada en la tabla (4.3). También, se puede observar que las muestras crecidas a menor temperatura (C y D) presentan menor densidad de corriente de saturación inversa. Esto se atribuye a que al disminuir la temperatura de crecimiento, se reduce la razón de crecimiento lo que permite que los átomos se acomoden mejor. Esto fue confirmado por XRD al observar que la incorporación de fase hexagonal se redujo fuertemente, además el análisis de las curvas J-V mostró claramente la reducción de la corriente de saturación inversa para estas muestras crecidas a menor temperatura.

Ahora, dado que nuestros dispositivos están dominados por la recombinación en la zona de vaciamiento se puede considerar que la corriente de saturación inversa se debe únicamente a recombinación. Por lo tanto, de la corriente de saturación inversa se puede extraer la densidad de defectos en la zona de vaciamiento de acuerdo con la ecuación (4.23) (estos fueron agregados en la tabla 4.3). Por lo tanto para incrementar el Voc se requiere mejorar la calidad de la interface GaN/GaAs, esto da pie a una nueva investigación donde se estudien las siguientes dos opciones: a) pasivar los estados permitidos de la interfaz para reducir la recombinación en esa región o b) estudiar la inclusión de alguna capa buffer entre el GaAs y el GaN sin incrementar la resistencia de la unión. Estas dos propuestas están fuera del alcance esta tesis y serán parte del trabajo futuro.

Por último, la figura (4.16) compara la curva experimental J-V de la celda B (círculos abiertos) contra la curva (círculos llenos) que se forma a partir de extraer los parámetros numéricamente. De esta figura se observa que para los valores cercanos al Voc hay una ligera divergencia. Esto se debe a que existe un compromiso entre el error de cada parámetro. Es decir mientras que J_0 se aproxima a su valor real, Rsh podría comenzar a divergir. Es por ello que se deben de elegir cuidadosamente los parámetros semilla y reducir el error cuadrático medio al mínimo posible sin perder el significado físico. En este caso en particular observamos que el método extrae exitosamente Jsc, J_0 y n. Mientras que Rsh puede estar ligeramente reducida y Rs ligeramente sobrevaluada. A pesar de esto el error cuadrático medio es lo suficientemente aceptable para describir la física de este dispositivo.

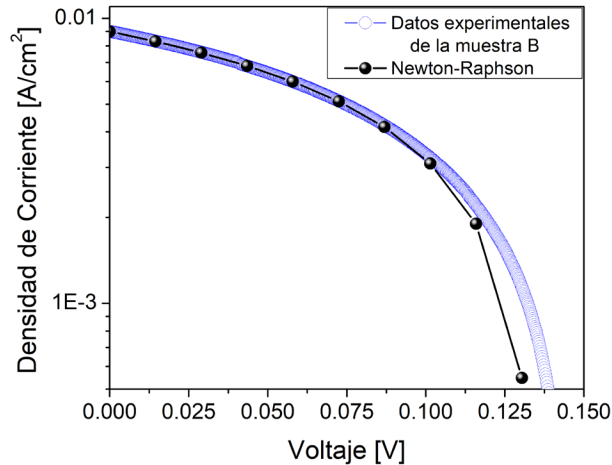


Figura (4.16). Curvas J-V para la celda B donde se muestra la efectividad del algoritmo de Newton Raphson para extraer los parámetros de circuito equivalente.

La figura (4.17a) muestra la eficiencia cuántica externa (EQE) de las muestras (A y C) obtenidas usando un equipo QE/ IPCE Measurement Kit silicon detector. En general nuestros dispositivos tienen una respuesta en el rango de 3.5 eV hasta 1.45 eV correspondiente al E_g del GaAs. Además se observa que en el rango de los fotones de mayor energía de 2.5 a 3.5eV la EQE se reduce mostrando sumideros donde el GaAs en principio debería absorber este rango de energía. Esto lo atribuimos principalmente a la recombinación cercana a la interface GaN/GaAs pero también a la reflexión de la luz como se observa en el espectro de reflectancia.

En la figura 4.17a) se comparan las EQE de muestras (A y C) donde la calidad cristalina FWHM extraída por el análisis de rayos-X es de 170 y 153 arcmin respectivamente. De la figura observamos que la muestra (A) a pesar de contar con una menor calidad cristalina tiene una mayor EQE para el rango de energías atribuidas a la recombinación cercana a la interface (3.5 a 3.2eV). Esto lo explicamos debido a que la impurificación del GaAs con Be incrementa la intensidad del campo eléctrico en la interfaz y por tanto tiende a compensar el efecto de la recombinación en la zona de vaciamiento, es por ello que también observamos una mayor J_{sc} para esta muestra ($16\text{mA}/\text{cm}^2$) y un pico en la EQE. La figura (4.19) muestra la simulación de la interface GaN/GaAs usando las herramientas de Silvaco [14]. De esta se confirma que el campo eléctrico es más intenso en la interface

cuando impurificamos la capa de GaAs con Be lo que mejora la J_{sc} al coleccionar mas eficientemente los portadores en la zona de vaciamiento. Sin embargo, posteriormente afecta al V_{oc} al incrementar la incorporación de la fase hexagonal lo que en turno incrementa la densidad de estados en la interfaz, la densidad de defectos puntuales en la zona de vaciamiento y la densidad de defectos en la región neutra del GaAs.

Por otro lado, la reflexión de luz contribuye a la reducción de la J_{sc} ya que el valor calculado es de $J_{sc} = 27 \text{ mA/cm}^2$ mientras nuestro resultado experimental máximo es de 16 mA/cm^2 . La figura (4.17 b) muestra la reflectancia de las muestras estudiadas, de esta figura se observa que se tienen pérdidas debido a la reflexión de la luz, para reducirlas se propuso reducir el espesor de la capa de GaN en la muestra (D). Sin embargo, esta muestra no presentó efecto fotovoltaico pero a pesar de ello la reflectancia fue reducida a valores menores del 5% y también su calidad cristalina fue la mejor. Como trabajo futuro se propone optimizar las condiciones de la muestra D para obtener el efecto fotovoltaico manteniendo las ventajas de sus propiedades, mejor calidad cristalina y menor reflectancia.

Por último, para evaluar el efecto de la reflexión de la luz en la celda solar, en la figura (4.18) se muestra la eficiencia cuántica interna de la muestra (A) empleando la ecuación $IQE = \frac{EQE(E)}{1-R(E)}$ (definida en el capítulo 3 ecuación 3.20). De la figura se observa que si eliminamos el efecto de la reflexión la eficiencia cuántica se incrementa en los máximos de la reflectancia hasta aproximadamente 30%. Esto indica que el efecto de la recombinación es mayor que el efecto de la reflexión de la luz. Por lo tanto, tenemos centros de recombinación que limitan nuestra eficiencia (en la siguiente sección discutiremos dichos centros de recombinación).

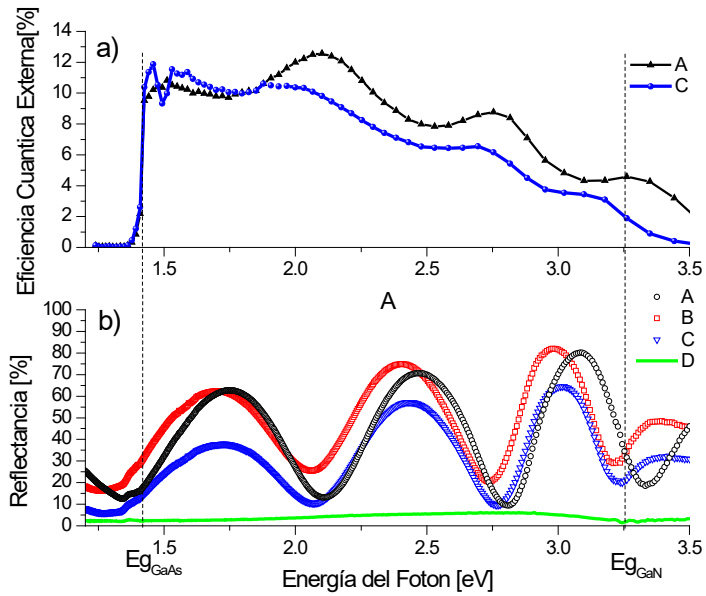


Figura (4.17). a) Eficiencia cuántica externa (EQE) de las muestras (A, C) y b) espectros de reflectancia de las muestras (A, B, C y D).

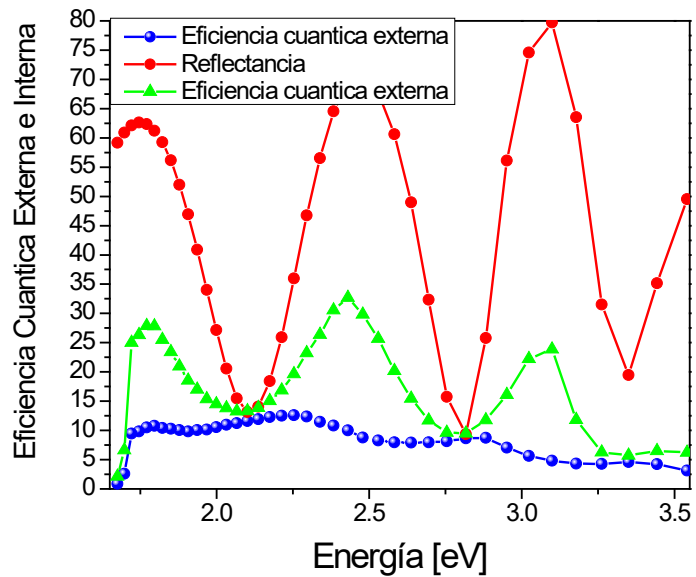


Figura (4.18). Eficiencia cuántica interna (triángulos verdes), Eficiencia cuántica externa (círculos azules), Reflectancia (puntos rojos).

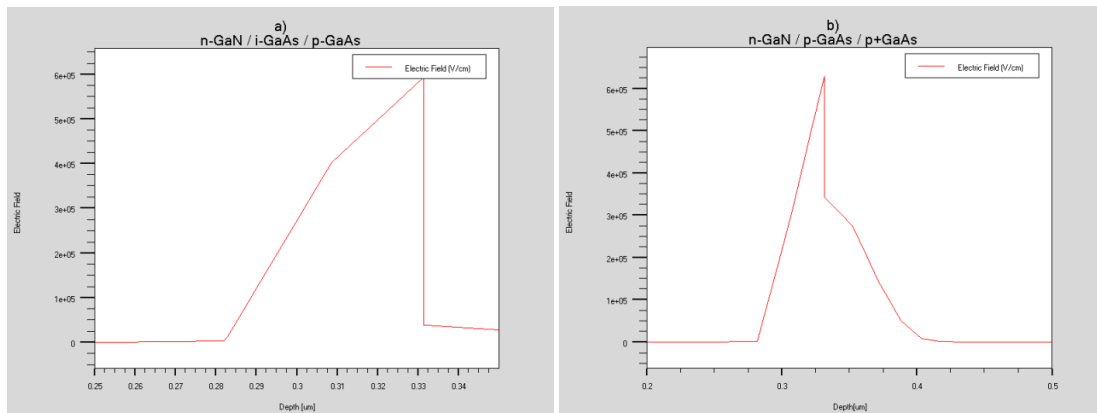


Figura (4.19). Distribución de campo eléctrico usando *Silvaco* en la interface GaN/GaAs para a) GaAs intrínseco y b) para GaAs dopado con Berilio a $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

4.5 Discusión de los resultados.

En resumen con esta heterounión de GaN/GaAs hemos observado el efecto fotovoltaico con densidades de corrientes de 16 mA/cm^2 . Sin embargo, el voltaje de circuito abierto se encuentra por debajo de lo esperado teóricamente, para explicarlo se presentan los siguientes argumentos:

En la figura (4.20) ilustran esquemáticamente las corrientes que conforman a la corriente de corto circuito (J_{sc}) y las corrientes parasitas indeseadas que reducen el rendimiento de la celda solar. Bajo iluminación las corrientes 1 y 2 se deben a difusión de electrones y huecos respectivamente. La corriente 3 es la foto-corriente que se genera en la zona de vaciamiento, la corriente 4 es la corriente de recombinación en la zona de vaciamiento y la corriente 5 se debe a corrientes de fuga que fluyen a través de los bordes. Adicionalmente los estados permitidos en la interfaz, en la superficie del GaN y en la interface p-GaAs/p+GaAs causan recombinación. Debido a que la superficie del GaN no esta pasivada se espera una alta velocidad de recombinación a diferencia de la superficie en la interface pGaAs/p+GaAs donde se espera que la velocidad de recombinación sea reducida por el efecto del campo eléctrico posterior P/P+.

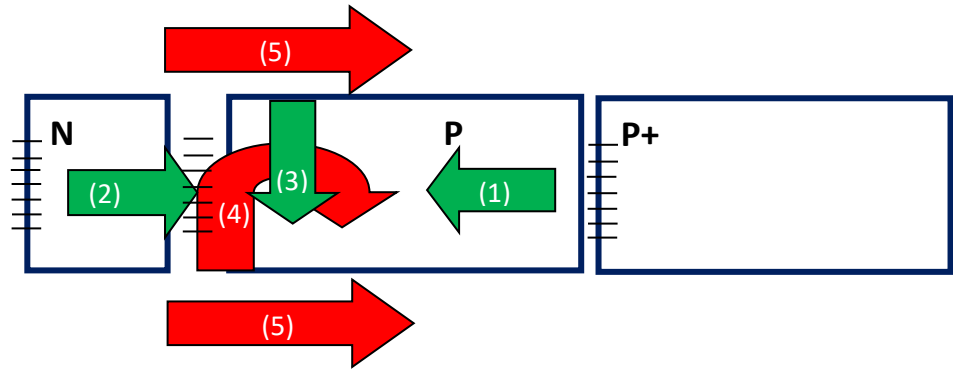


Figura (4.20). Corrientes que actúan en una celda solar de dimensiones finitas.

Debido al desacople de red entre el GaN y el GaAs, podemos asumir que en la interfaz existe una densidad de estados aceptores que actúa como centros de recombinación. En la Figura (4.21) se ilustra el diagrama de bandas de la estructura N-P GaN/GaAs considerando una densidad de estados aceptores dentro de la banda prohibida ubicada justo en la interfaz. Entonces estos defectos capturan electrones y al llegar al equilibrio termodinámico se forma una barrera de potencial. Fuera del equilibrio bajo la iluminación de un sol AM 1.5 estos estados permitidos liberan a los electrones capturados al absorber la energía de los fotones y como resultado la barrera de potencial se reduce. Entonces existe una competencia entre la densidad de fotocorriente (J_L) y la densidad de corriente en polarización directa (J_D) como se muestra en la Figura (4.22). La densidad corriente de polarización directa es pues la corriente de difusión más la de recombinación es decir $J_D = J_d + J_R$ como se expresó en la ecuación (4.21). Si la corriente de recombinación comienza a incrementarse, la corriente total es reducida de acuerdo con nuestro modelo $J = J_L - J_D$ (ecuación 4.23). Como resultado la corriente de saturación inversa también aumenta y afecta fuertemente al V_{oc} .

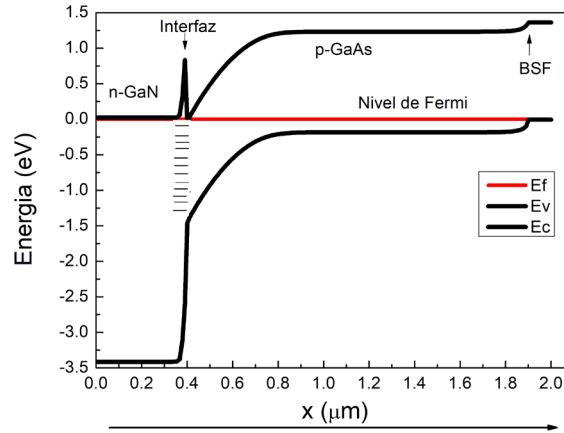


Figura (4.21). Diagrama de bandas de la estructura GaN/GaAs en equilibrio, considerando aceptores profundos formados por el desacople de red.

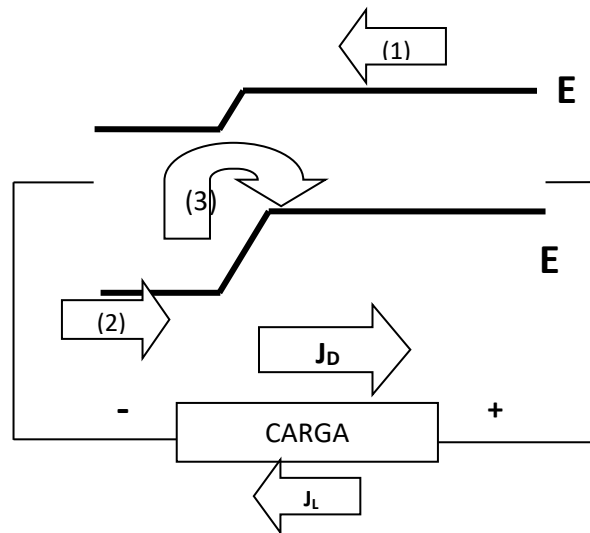


Figura (4.22). Diagrama esquemático de las corrientes que actúan durante la iluminación de la celda solar.

Otro factor que puede degradar el rendimiento de la celda solar son: la reducción de la longitud de difusión de los portadores minoritarios y la compensación de alguna impurificación N o P debido a la incorporación de impurezas. La figura (4.23) muestra el análisis químico en profundidad por SIMS, de este podemos observar que durante el crecimiento de GaN se incorporan impurezas indeseadas como Hidrogeno, Oxigeno y Arsénico. Esto genera defectos puntuales que reducen la longitud de difusión de los

portadores minoritarios, huecos en este caso. Por otro lado, el análisis químico muestra que en la capa de GaAs la concentración de hidrógeno y Oxígeno se reducen. Por lo tanto, el GaAs es una capa más adecuada para el transporte de los minoritarios en este caso electrones. Sin embargo, cabe aclarar que la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} es la suma de las densidades de corriente de difusión debida a los huecos fotogenerados en GaN y electrones fotogenerados en el GaAs más la generada en la zona de vaciamiento, es decir $J_{sc} = J_n + J_p + J_{dr}$, (ecuación 4.19). Dado que el E_g del GaN es grande (3.2 eV) la densidad de fotocorriente que puede generar es despreciable ya que como se comento si se calcula la máxima corriente que se puede foto-generar del espectro solar considerando el gap del GaN ~ 3.2 resulta de $3\text{mA}/\text{cm}^2$ como máximo y además, debido a la incorporación de impurezas como Carbono u Oxígeno, la longitud de difusión es reducida. Entonces, podemos despreciar a la J_p (densidad de corriente de huecos debida al GaN) por lo tanto el funcionamiento de la celda estaría limitado únicamente por el GaAs, es decir $J_n + J_{dr}$ y por la calidad de la interfaz. Donde de acuerdo con nuestros cálculos la corriente más importante es la fotocorriente que se genera en la zona de vaciamiento (J_{dr}), lamentablemente esta será reducida al recombinarse en la interface GaN/GaAs debido a los estados de interface generados por los defectos estructurales. Adicionalmente, nuestro dispositivo se considera de área grande (1cm^2) donde se presentan efectos indeseados que reducen el desempeño a diferencia de los sometidos a procesos tecnológicos rigurosos como fotolitografía donde se pasivan los bordes y se reduce el área de las celdas al rededor de 2mm^2 .

Se concluye que la densidad corriente de corto circuito J_{sc} es reducida principalmente por la recombinación en la interface GaN/GaAs, seguido por las corrientes de fuga en los bordes y por la reflexión de la luz. Por lo tanto, es necesario reducir principalmente los defectos estructurales en GaN/GaAs, secundariamente pero también de suma importancia pasivar los bordes del dispositivo y reducir el área del dispositivo mediante procesos de fotolitografía. El procesamiento por fotolitografía se encuentra fuera de los alcances de esta tesis y es parte del trabajo futuro.

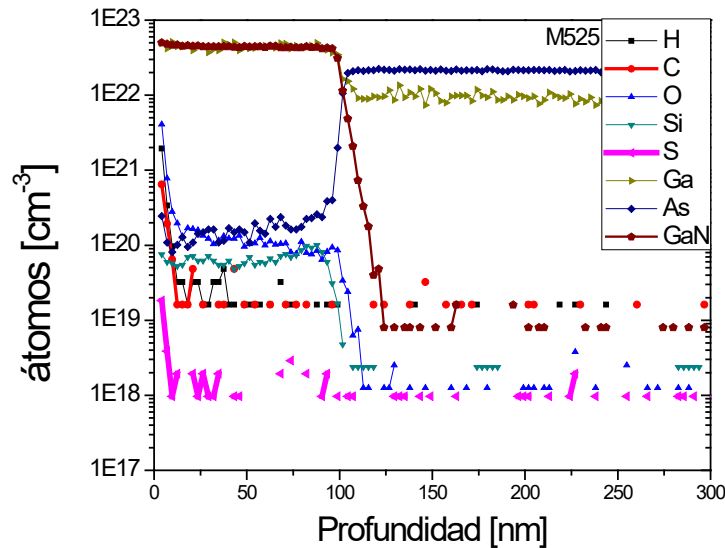


Figura (4.23). Análisis químico por SIMS de la muestra (D) con estructura n-GaN/p-GaAs.

4.6 Resumen final del capítulo 4.

Hasta lo mejor de nuestro conocimiento, en este trabajo integramos por primera vez el GaN en fase cúbica y el GaAs en un dispositivo fotovoltaico. El principal resultado es que se observó el efecto fotovoltaico obteniendo una corriente de corto circuito $J_{sc}=16\text{mA}/\text{cm}^2$ y un voltaje de circuito abierto de $V_{oc}=150\text{mV}$. Además se mejoraron las condiciones crecimiento para reducir los defectos de interfaz GaN/GaAs reduciendo la corriente de saturación inversa hasta $10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$. Por lo cual esta estructura en principio podría ser usada para proteger al GaAs de la radiación de alta energía en aplicaciones espaciales y también se puede aplicar en desarrollo de celdas solares tipo tándem donde los Nitruros se encarguen de absorber las longitudes de onda cortas y los Arsenuros las longitudes de onda largas.

Referencias del capítulo 4.

- [1] William Shockley and Hans J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", Journal of Applied Physics, 32, 510-519, (1961).
- [2] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45), prog. Photovolt: Res. Appl. (2015) 23, 1-9.

- [3] Shyam M. Khanna, Jim Webb, H. Tang, Alain J. Houdayer, and Cosmo Carlone, 2 MeV Proton Radiation Damage Studies of Gallium Nitride Films through Low Temperature Photoluminescence Spectroscopy Measurements, IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, VOL. 47, NO. 6, (2000).
- [4] François Gaudreau, Cosmo Carlone, Alain Houdayer, and Shyam M. Khanna, Spectral Properties of Proton Irradiated Gallium Nitride Blue Diodes, IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, VOL. 48, NO. 6, DECEMBER 2001.
- [5] S. M. Khanna, F. Gaudreau, P. Fournier, C. Carlone, H. Tang, J. Webb, and A. Houdayer, "Effects of proton irradiation on the transport properties of a AlGa_N/Ga_N 2-dimensional Gas system," in Proc. NSREC 2002, PA-4.
- [6] Semiconductors and Semimetals Volume 11, 1975.
- [7] Simon M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition (2007).
- [8] Sandip Tiwari, Material properties of p-type GaAs at large dopings, Appl. Phys. Lett., Vol. 56, No.6, 5 February 1990.
- [9] A. Ionascut-Nedelcescu, C. Carlone, A. Houdayer, H. J. von Bardeleben, J.-L. Cantin, and S. Raymond, Radiation Hardness of Gallium Nitride, IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, VOL. 48, NO. 6, DECEMBER 2001.
- [10] Guosong Zeng, Chee-Keong Tan, Nelson Tansu², and Brandon A. Krick, Ultralow wear of gallium nitride, APPLIED PHYSICS LETTERS 109, 051602 (2016).
- [11] Krishnan Balakrishnan, Guy Feuillet, Kazuo ohta, Hiroshi Hamaguchi, Hajime Okumura and Sadafumi Yoshida, Structural Analysis of Cubic GaN through X-Ray Pole Figure Generation, Japanese Journal of Applied Physics, Volume 36, Part 1, Number 10.
- [12] S.V. Novikov, A.J. Kent, C.T. Foxon, Molecular beam epitaxy as a growth technique for achieving free-standing zinc-blende GaN and wurtzite Al_xGa_{1-x}N, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Volume 63, Issue 2, June 2017, Pages 25-39.
- [13] F. Ghani, G. Rosengarten, M. Duke, J.K. Carson, "The Numerical Calculation Of Single-Diode SoCell Modeling Parameters", Renew. Energy 72 (2014) 105-112.
- [14] <https://www.silvaco.com>
- [15] <http://www.ioffe.ru>

Capítulo 5. Crecimiento e Impurificación del GaN

En este capítulo se muestra el crecimiento y caracterización de la impurificación del GaN para obtener el control de conductividades tipo n y p, con Si y Mg respectivamente.

5.1 Impurificación del GaN tipo n.

La impurificación del GaN con Si permite la conductividad tipo n, la cual es imprescindible en una unión p-n.

Debido a que la impurificación de GaN con Si es noble y permite controlarse de forma reproducible, aquí mostramos brevemente los detalles del crecimiento y la caracterización de esta capa para su incorporación en un dispositivo fotovoltaico.

5.1.1 Descripción del crecimiento:

Las estructuras fueron crecidas por epitaxia de haces moleculares (MBE) en un sistema Riber C21. Los sustratos de Si (111) fueron limpiados químicamente utilizando el método Ishizaka y Shiraki [1]. Los óxidos superficiales de los sustratos se desorbieron térmicamente a 900 °C. A continuación, se realizó una metalización de la superficie de Si con una capa de aluminio (~ 5 monocapas) depositada a 850° C. Esto se hizo para evitar la reacción de nitrógeno (N) con el sustrato y la posible formación de SiN, lo que implica la amorfización de la superficie de Si. Después de este proceso, se creció una capa de AlN a 850°C con un espesor de ~27 nm. El flujo de Nitrógeno atómico se proporcionó mediante la disociación N₂ por un plasma RF operado a 150 W con un flujo de Nitrogeno molecular de 0.25 sccm. La relación de los flujos III/N fue mayor que 1 para asegurar una condición de crecimiento rica en Ga lo que conduce a una superficie más suave. Por último, se crecieron películas de GaN impurificadas con Si con un espesor de ~1.44 μm. Para variar la concentración de electrones en el GaN se varió la temperatura de la celda de de Silicio con las siguientes temperaturas: 1140, 1170, 1210 y 1270 °C correspondientes a las muestras S1, S2, S3 y S4, respectivamente. La estructura general del crecimiento se muestra en la figura 5.1.

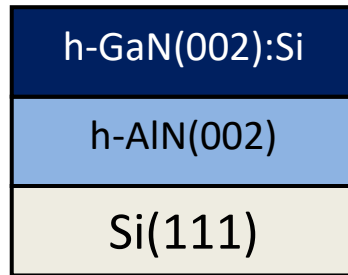


Figura (5.1). Estructura de crecimiento e impurificación del GaN con Si.

5.1.2 Caracterización.

La principal caracterización para el propósito de este capítulo es la caracterización eléctrica mediante la medición de efecto Hall. En la figura 5.2 se muestra la concentración de electrones libres en la banda de conducción como función de la temperatura de la celda de Silicio. De esta se observa que podemos obtener un rango de concentraciones de electrones desde 10^{17} hasta 10^{20} cm^{-3} . Rango que podemos usar para formar una unión p-n abrupta es decir, que el emisor sea GaN tipo n altamente impurificado y la base sea de tipo p ligeramente dopada como se realizó en las celdas de GaN/GaAs del capítulo 4. Adicionalmente las altas concentración de electrones mayores 10^{19} cm^{-3} pueden emplearse para reducir la resistencia de contacto en un dispositivo.

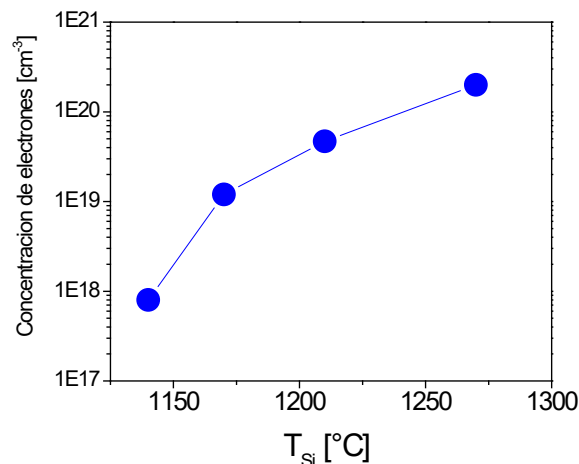


Figura (5.2). Concentración de electrones como función de la temperatura de la celda de Si.

Las propiedades de transporte de las muestras impurificadas con Si se muestran en la figura 5.3. De acuerdo con [2] la movilidad es función de la concentración de electrones donde el principal mecanismo de dispersión para bajas concentraciones de electrones se debe a las

barreras de potencial causadas por las dislocaciones y conforme la concentración de electrones incrementa la dispersión por impurezas ionizadas domina. De la figura 5.3 se observa que para concentraciones de electrones del orden de 10^{17}cm^{-3} se obtiene la máxima movilidad, esto se debe a que para bajas concentraciones de donadores, las impurezas ionizadas apantallan a las barreras de potencial causadas por las dislocaciones. Finalmente cuando la concentración de electrones supera este régimen de ligeramente impurificado la movilidad comienza a disminuir debido a que la dispersión por impurezas ionizadas comienza a dominar.

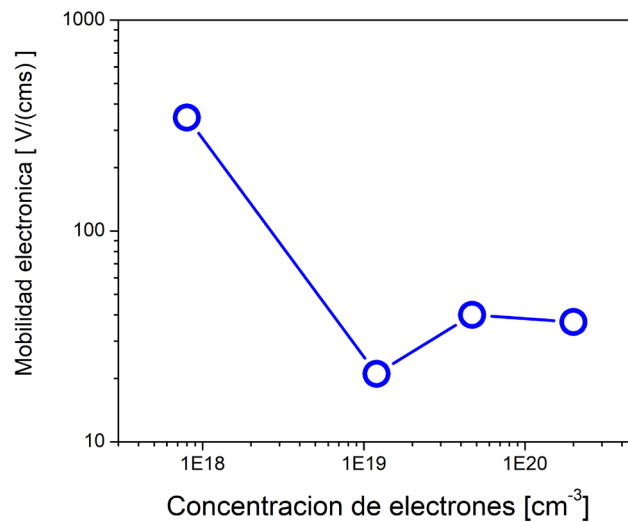


Figura (5.3). Movilidad de electrones como función de la concentración de electrones en GaN impurificado con Si.

Adicionalmente por microscopía electrónica SEM y por análisis de rayos X se observó que para altas concentraciones de Si, las propiedades morfológicas y estructurales mejoran. La figura 5.4 muestra comparativamente la superficie de la muestra menos impurificada contra la más impurificada. En esta figura se observa cualitativamente que la muestra más impurificada tiene una superficie más suave (la cuantificación de la rugosidad por AFM no pudo ser realizada).

La figura 5.5 muestra el análisis de la calidad cristalina obtenida por un análisis de “rocking curve”. Del comportamiento del FWHM podemos inferir que la calidad cristalina

comienza a mejorar al incrementar la concentración de Si, hasta llegar a un máximo correspondiente a una concentración de $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$, después de este punto la calidad cristalina comienza a reducirse de nuevo. Por último, para mayor soporte, esta mejora en la calidad cristalina fue comprobada por STEM, donde se aprecia la reducción de la densidad de dislocaciones para altas concentraciones de Si (figura 5.6).

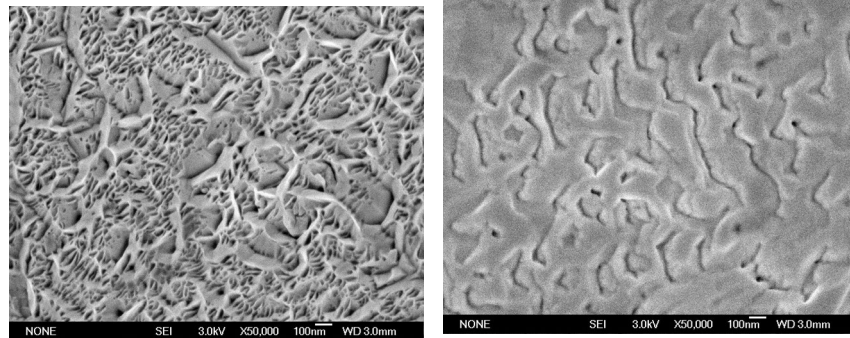


Figura (5.4). Análisis por SEM de la muestra menos impurificada S1 a la izquierda y a la derecha la superficie de la muestra más impurificada S4.

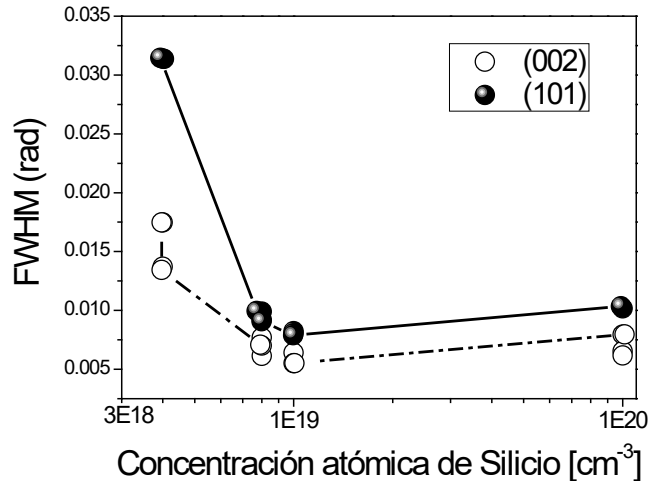


Figura (5.5). Análisis de la calidad cristalina por rocking curve como función de la concentración atómica de Silicio medida por SIMS. Los círculos blancos son las mediciones centradas en el plano (002) del h-GaN y los círculos negros corresponden a los planos asimétricos (101).

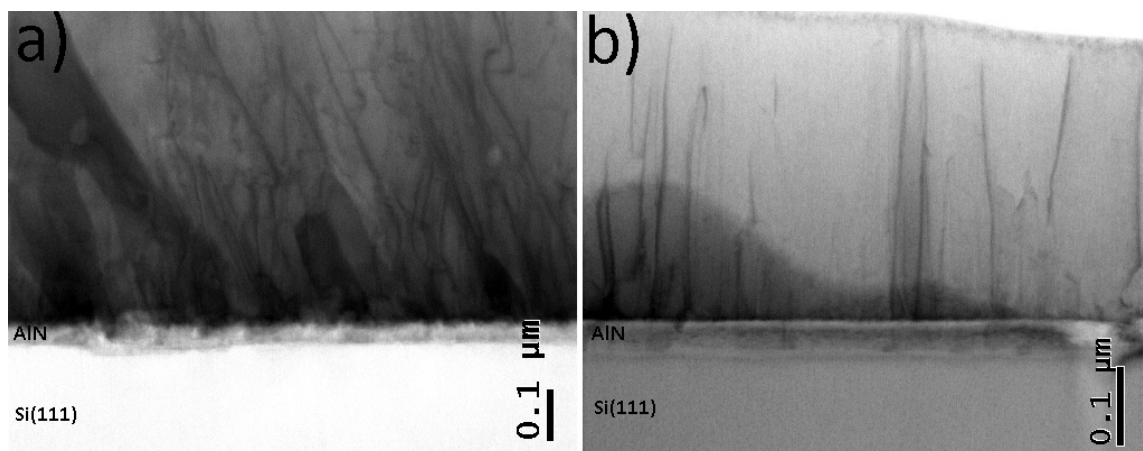


Figura (5.6). Análisis por STEM de la muestra menos impurificada S1 a la izquierda y a la derecha la superficie de la muestra más impurificada S4.

Para investigar el origen de la mejora estructural y morfológica se estudió químicamente a las dislocaciones por STEM-EDS (figura 5.7). Se realizó un mapeo químico de Silicio a través de las dislocaciones y fuera de ellas, del mapeo se observa que el Si se aglomera únicamente dentro de las dislocaciones.

Dado que el cristal hexagonal del GaN se construye por la coalescencia de columnas y las dislocaciones se forman en las regiones donde las columnas no logran la coalescencia. Nos parece razonable explicar que el Silicio se incorpora principalmente en las dislocaciones donde la barrera de difusión es menor en comparación con cualquier otra parte del cristal. Concluyendo que el Si se incorpora principalmente en las dislocaciones ayudando a la coalescencia y como resultado reduciendo su densidad. Esto último es soportado por mediciones de STEM-EDS.

Por último, de nuestros resultados no es claro si el Si se liga a las vacancias de Ga ó a las vacancias de N. Sin embargo, los crecimientos fueron diseñados para ser ricos en Ga, es por ello que es razonable pensar que el Si se incorpore principalmente en las vacancias de N. Sin embargo, esta investigación se dejara para trabajo futuro ya que el objetivo de este capítulo está enfocado principalmente a la obtención de un rango controlado de impurezas

de Si con el cual se obtenga la concentración de electrones libres que se requiera en un dispositivo bipolar.

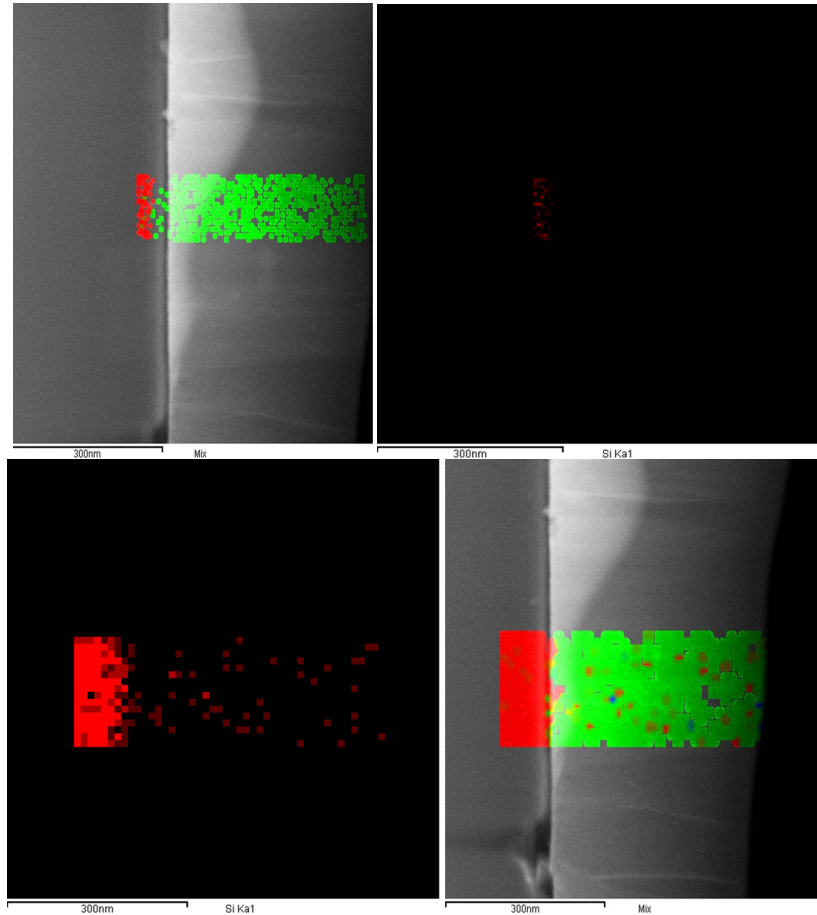


Figura (5.7). Mapa químico de Si y Ga por STEM-EDS para la muestra S4. Donde la pareja de graficas de arriba corresponden a un mapeo a través de una dislocación y las figuras de abajo corresponden a un mapeo fuera de una dislocación. Los pixeles en rojo y verde son Si y Ga respectivamente.

5.2 Impurificación del GaN con Mg.

El objetivo de este estudio es tener el control de la conductividad tipo p en películas de GaN, con el espesor suficiente para ser estudiadas por efecto Hall (~450nm). Las concentraciones de huecos libres deben estar en el rango de 10^{18} a 10^{19} cm^{-3} para emplearse en un dispositivo bipolar y además se requiere de una baja conductividad para lograr un buen contacto Óhmico. Como se mencionó en el capítulo 2 tanto la obtención del GaN impurificado con Mg como los contactos óhmicos sobre p-GaN son problemas de estado del arte. Después de haber revisado la literatura proponemos estudiar la variación de los siguientes parámetros en el crecimiento del GaN impurificado con Mg:

- a) Variar la temperatura de la celda de Mg con el propósito de modificar el flujo de Mg.
- b) Variar la temperatura de sustrato con el objetivo de modificar la razón de crecimiento y el coeficiente de pegado del Mg.
- c) Crecer con dos diferentes potencias de Plasma de Nitrógeno para estudiar el efecto de la relación Ga/N.

5.2.1 Descripción del crecimiento.

Las películas de GaN se crecieron sobre sustratos de GaAs(001). El crecimiento comienza con la desorción del GaAs a 590°C . Después de la desorción se incrementa la temperatura de sustrato en el rango de 670°C a 700°C según sea el caso, entonces a esta temperatura de sustrato nucleamos el GaN bajo sobre-presión de As por 40 segundos. Posteriormente incrementamos la temperatura de sustrato en un rango de 700 a 740 $^{\circ}\text{C}$ para crecer el GaN impurificado con Mg. La temperatura del sustrato se varió de 700°C a 740°C con el objetivo de estudiar su efecto en la razón de crecimiento. La temperatura de la celda de Mg se varió desde 320 $^{\circ}\text{C}$ hasta 440 $^{\circ}\text{C}$ para establecer diferentes flujos de Mg en las películas estudiadas. Por último, se seleccionaron dos regímenes de incorporación de Nitrógeno mediante la variación de la potencia del plasma RF a 150W y a 100W .

5.2.2 Caracterización eléctrica por efecto Hall y química por SIMS.

La figura 5.8 muestra la concentración atómica de Mg medida por SIMS como función de la temperatura de la celda de Mg para dos diferentes temperaturas de crecimiento 670°C y 700°C pero manteniendo constante la potencia de plasma de Nitrógeno a 150W . De la

figura se observa que cuando la temperatura de la celda es menor a 400°C las muestras presentan conductividad tipo n y la conductividad cambia a tipo "p" cuando superamos esta temperatura. De las muestras de conductividad "p" crecidas con una temperatura de la celda de Mg de 430°C, se observa que la muestra con temperatura de sustrato de 670°C muestra una mayor incorporación de Mg que la crecida a 700°C. Esto último se atribuye a que al reducir la razón de crecimiento se incorpora una mayor concentración de Mg.

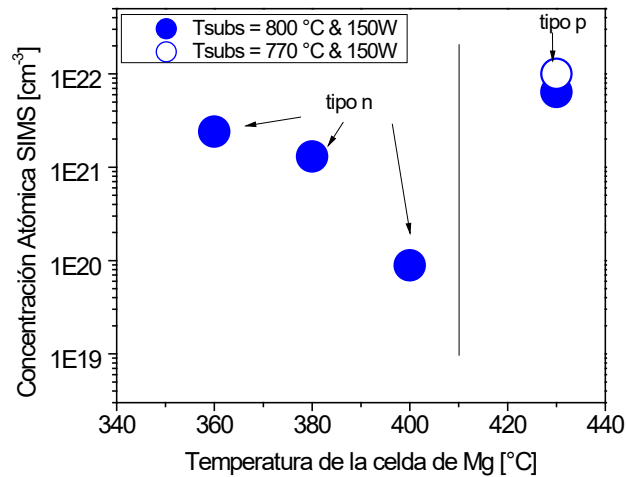


Figura (5.8). Concentración atómica de Mg como función de la temperatura de la celda de Mg para temperaturas de crecimiento de 670 y 700 °C manteniendo constante la potencia de plasma de Nitrógeno a 150W.

La figura 5.9 muestra la concentración de huecos libres en la banda de valencia, manteniendo la temperatura de crecimiento a 700°C para las diferentes potencias de plasma de Nitrógeno empleadas. De la figura se observa que cuando se crece con una potencia de plasma de 100W se obtienen mayores concentraciones de huecos libres, sugiriendo que la estequiometría de la muestra influye en la capacidad de generar huecos libres ya que con un potencia de 100W se observan las mayores concentraciones de huecos incluso para un menor flujo de la celda de Mg. Para investigar esta hipótesis estudiaremos las muestras químicamente (Ver la sección 5.2.5).

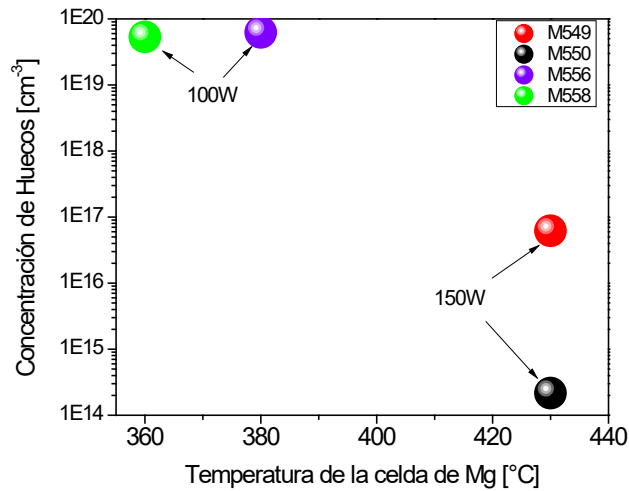


Figura (5.9). Concentración de huecos libres para las muestras crecidas a 700°C bajo diferentes potencias de plasma de Nitrógeno.

La figura 5.10 muestra la resistividad de las muestras de conductividad tipo p, de esta se observa que se obtuvieron resistividades en el rango de 8×10^{-3} hasta 0.1 ohm-cm, donde las muestras con menor resistividad son adecuadas para la fabricación de contactos óhmicos. La figura 5.11 las propiedades de transporte del GaN impurificado con Mg de conductividad tipo "p". Dado que las muestras son de estructura cúbica, no son influenciadas por la dispersión por dislocaciones como es el caso del GaN de fase hexagonal. Por lo tanto, el mecanismo de dispersión dominante a temperatura ambiente es la dispersión por a las impurezas ionizadas.

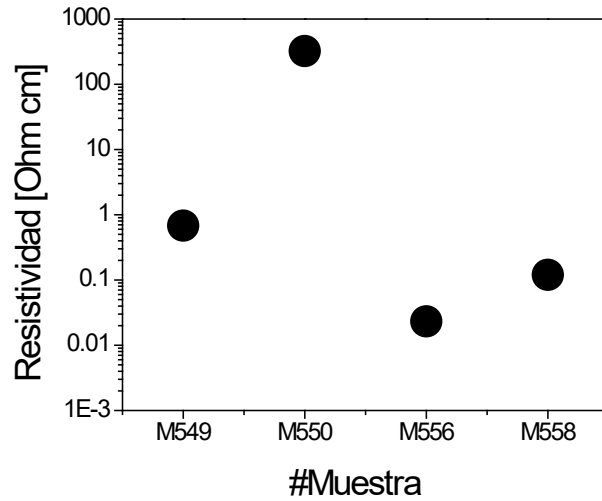


Figura (5.10). Resistividad de las muestras de conductividad tipo p.

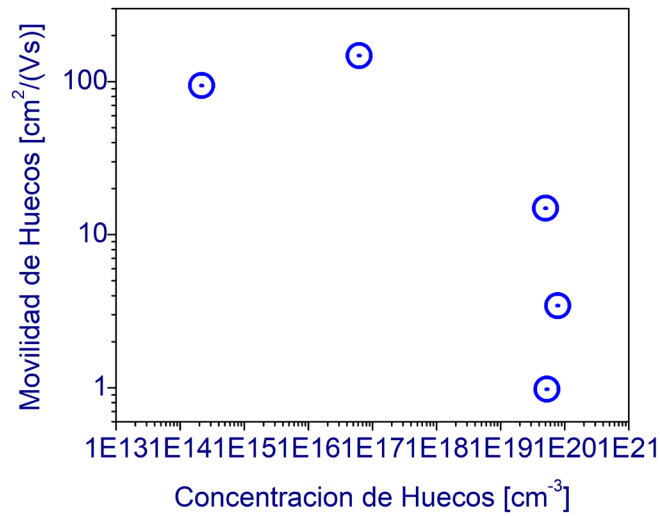


Figura (5.11). Movilidad de las muestras de conductividad tipo p en función de la densidad de portadores.

5.2.3 Caracterización estructural.

La caracterización estructural por XRD $2\theta-\omega$ se muestra en la figura 5.12, esta revela que las muestras crecidas a 150W y con altas temperaturas de la celda de Mg de 430°C (M549 y M550) presentan señales atribuidas a la fase metálica de Mg [4]. Por otro lado, la muestra M558 crecida a 100W y menor temperatura de la celda de Mg no muestran la

incorporación de Mg, además se observa una mejora en la pureza cubica con una pequeña incorporación de la fase hexagonal. Por lo tanto, de los resultados sugerimos que la temperatura de la celda de Mg no debe de superar los 380°C para evitar la incorporación atómica de Mg y con ello la formación de esta fase de Mg en GaN.

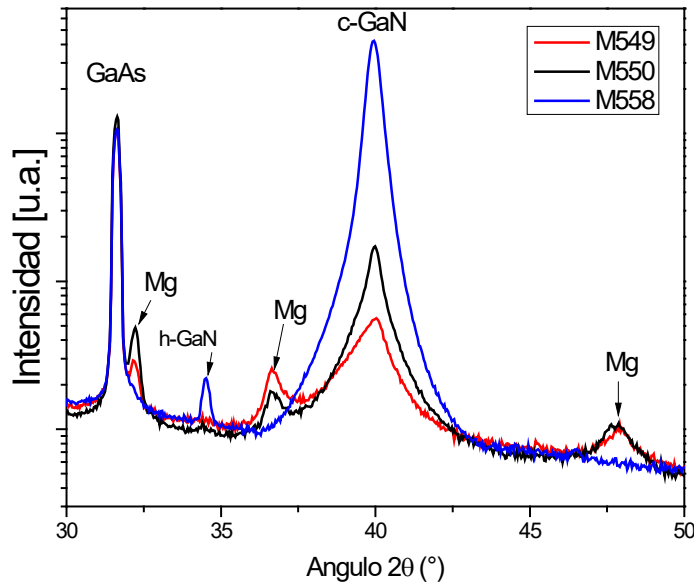


Figura (5.12). Difracción de rayos-x $2\theta-\omega$ de las muestras crecidas a 150W y altas temperaturas de la celda de Mg de 430°C (M549 y M550) y la muestra M558 crecida a 100W con temperatura de la celda de Mg de 380°C.

5.2.4 Estudio de la superficie.

Con el objetivo de sintetizar dispositivos bipolares es necesario crecer capas apiladas de conductividad n y p, con rugosidades de 1 a 3 nm. La figura 5.13 muestra una imagen de AFM de la superficie de la muestra M449 la cual está altamente impurificada con Mg y crecida con una potencia de plasma de 150W. De esta figura se observa que la muestra es muy rugosa para una análisis en un área de $10 \times 10 \text{ um}^2$ con una rugosidad cuadrática media (RMS) de $\sim 37 \text{ nm}$. Además es importante mencionar que el GaN es crecido por heteroepitaxia (sobre sustratos diferentes a GaN) y al introducirse Mg este incrementa su rugosidad, es por ello que típicamente en los artículos se reportan las superficies con un

área de $1\mu\text{m}^2$. Como resultado la Rugosidad RMS de la muestra M549 para un área de $1\mu\text{m}^2$ es de $\sim 8\text{nm}$.

Por último, la figura 5.14 presenta la superficie medida por AFM de la muestra M558 para un área de $10 \times 10\mu\text{m}^2$. De esta se observa que esta muestra es más homogénea, mucho menos rugosa, y claramente se observa que la densidad de granos que aparecen en la M549 es reducida. Para las muestras menos resistivas crecidas a 100W (M556 y M558) evaluadas sobre un superficie de $1\mu\text{m}^2$ resultaron con una Rugosidad RMS de 2.8 nm y 1.4 nm, respectivamente. Lo que nos aproxima a las condiciones de crecimiento óptimas para el crecimiento de dispositivos bipolares [8].

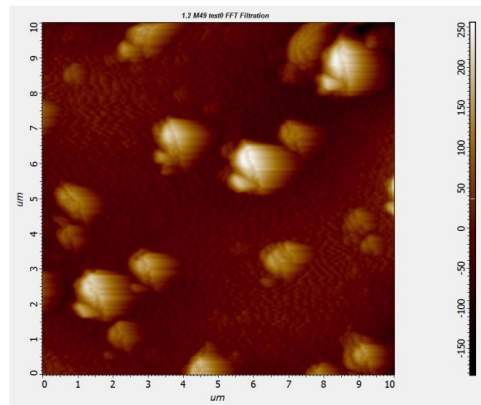


Figura (5.13). Medición de la superficie por AFM en modo semi-contato dentro de un área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ para la muestra M549.

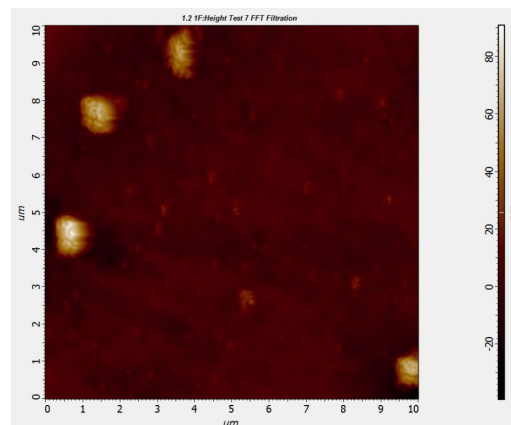


Figura (5.14). Medición de la superficie por AFM en modo semi-contato dentro de un área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ para la muestra con menor rugosidad la M558.

5.2.5 Discusión de la Caracterización química.

La caracterización química se realizó por SEM-EDX, SIMS y XPS. Sin embargo, estas técnicas cuentan con cierto error experimental que dificulta la adecuada cuantificación de cada elemento, el error de cada técnica será expuesto en esta sección.

Debido a que nuestras películas de GaN:Mg son delgadas de $\sim 450\text{nm}$ y crecidas sobre GaAs. Este espesor dificulta el análisis por EDX debido a que típicamente se realiza la medición empleando un voltaje de aceleración de 20keV lo que produce el análisis de $\sim 1\mu\text{m}$ en profundidad. Como resultado la muestra emite señales desde el sustrato de GaAs.

Para resolver este problema se reduce la energía de los electrones. Sin embargo, aparece otro problema el cual es que para As tenemos la transición: $L\alpha = 1.28\text{ keV}$ y para Mg tenemos: $K\alpha = 1.25\text{ keV}$. Donde la diferencia es 0.03keV y la resolución del detector es de $\sim 0.15\text{ keV}$. Entonces, no podemos resolver los picos de Mg y de As (desde sustrato). Si, reducimos la energía de los electrones esta no debe ser más de 3keV para estar seguros de que realmente se mide Mg y no la suma de Mg+As. Sin embargo al reducir tanto la energía de los electrones perdíamos las señales de interés y el error también aumentaba donde la mínima energía que se pudo medir fue de 5keV no obstante la señal de As persistía, es por ello que la cuantificación química no puede realizarse con SEM-EDX.

Respecto a la cuantificación del Mg la técnica de caracterización más adecuada debería ser SIMS. Sin embargo, como se mencionó se requiere impurificar al GaN con una alta concentración de Mg de $\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ó mayor. Entonces, la concentración de Mg en GaN se aproxima al 1%. No obstante el factor de sensibilidad relativo (RSF) de SIMS, no se comporta lineal para concentraciones atómicas mayores a $\sim 1\%$ [2]. Es por ello que debido al error que nos ofrece SIMS, la relación entre los huecos libres medidos por Hall y concentración atómica de Magnesio por SIMS no puede compararse. Por lo tanto, ya que la medición de Hall es una técnica más sencilla que no requiere alto vacío ni calibración por factores relativos, esta ofrece una medición confiable de la concentración de huecos.

Finalmente las muestras M550, M56 y M558 fueron analizadas por XPS. Para las muestras M556 y M558 se estudiaron las señales correspondientes a N1s, Ga3d, O1s, Mg1s y Mg2s. Como resultado de la cuantificación se obtuvieron las siguientes concentraciones atómicas:

Muestra	Ga3d%	N1s%	Mg2s%	O1s%	Total%
M556	50	49	0	1.066	100
M558	49.2	48.9	0	1.895	100
M550	47.5	47.3	3.83	1.325	100

Tabla (5.1) Cuantificación por XPS de las muestras de c-GaN impurificadas por Mg.

Para las muestras M556 y M558 la concentración de Mg no pudo ser estimada ya que se midió la señal de Mg1s y el software casaXPS no cuenta con el factor de sensibilidad relativo (RFS) y por tal motivo no pudo ser cuantificado. Sin embargo para la muestra M550, en lugar de medir la señal Mg1s se midió la señal del Mg2s de la cual el soft CasaXPS si cuenta con RFS es por ello que el magnesio pudo ser cuantificado en esta muestra. Del análisis de XPS se puede observar que para las muestras M556 y M558 la relación Ga/N es cercana a la estequiometria con una concentración atómica de ~1% de Oxígeno. Además, el Carbono se observó únicamente en la superficie de la muestra pero a medida que se erosiona la muestra con iones de Ar⁺ la señal de Carbono desaparece.

Respecto de la muestra M550 el análisis reveló una alta concentración de Mg del orden de 4% lo que es consistente con el análisis estructural por difracción de rayos X donde se observaron ángulos de difracción asociados al Mg. Entonces del análisis de químico y estructural concluimos que las mejores muestras (M556 y M558) se encuentran cercanas a la estequiometria y aunque no pudo ser exactamente determinado se sugiere que el Mg se encuentra por debajo ó como máximo 1% atómico ya que no se observó ninguna señal de difracción de rayos-X asociada al Mg.

Por último, por XPS se puede extraer la diferencia de energía entre la banda de valencia y el nivel de Fermi a través de una extrapolación del background de los primeros fotoelectrones eyectados [5, 6]. De este análisis se observa que la muestra M550 presenta $\Delta(E_f - E_v)$ de ~1.3 eV lo que significa que la muestra es conductividad tipo "p". Mientras que las muestras más conductivas (M556 y M558) mostraron un ΔE mucho menor de ~0.15eV lo que es consistente con una mayor concentración de huecos.

En principio con esta diferencia de energía se puede calcular la concentración de huecos a través de la siguiente expresión:

$$p = N_v \exp \left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT} \right] \quad (5.1)$$

Donde N_v es la densidad de estados en la banda de valencia que de acuerdo con [7] en c-GaN es de $\sim 4.15 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Por lo tanto la concentración de huecos calculada para ΔE de 0.15eV y 1.3eV resulta de: $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $\sim 0 \text{ cm}^{-3}$ respectivamente.

Como resultado la diferencia entre las concentraciones de huecos medida por Hall y la estimada por XPS es considerable. Sin embargo, la discrepancia puede provenir de un ligero error en la calibración del pico de carbono por XPS ya que típicamente se calibran con la señal de C donde algunos autores afirman que esta debe de estar en 284.5eV y otros reportan con 285eV. Lo que puede introducir un error de al menos 0.5eV lo cual es suficiente subestimar fuertemente la concentración de huecos además para obtener mayor resolución por XPS se requiere de incrementar el número de horas de análisis lo que no pudo realizarse. Sin embargo, desde el punto de vista cualitativo la energía estimada por XPS corrobora claramente que las muestras crecidas a 100W son mucho más conductivas que las muestras crecidas a 150W.

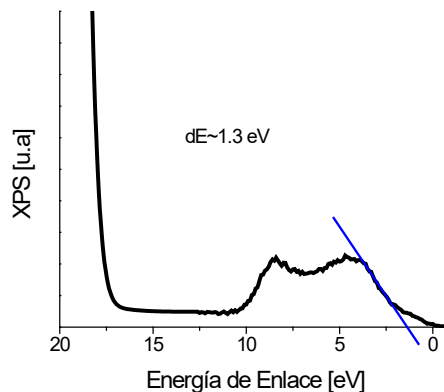


Figura (5.15). Análisis XPS del Ga3d y de los primeros fotoelectrones eyectados de la muestra M550.

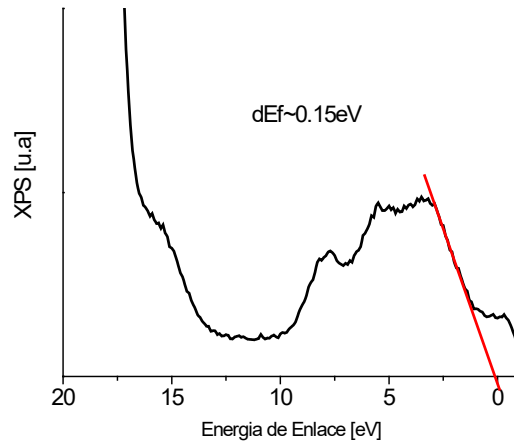


Figura (5.16). Análisis XPS del Ga3d y de los primeros fotoelectrones eyectados de la muestra M556.

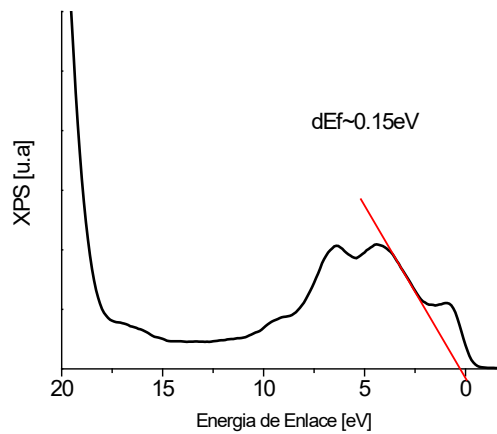


Figura (5.17). Análisis XPS del Ga3d y de los primeros fotoelectrones eyectados de la muestra M556.

Para concluir en este trabajo se lograron optimizar las condiciones de crecimiento para sintetizar c-GaN impurificado con Mg adecuado para ser empleado en un dispositivo bipolar. Estas son crecer el GaN a 700°C con una potencia de plasma de Nitrógeno de 100W y variar la temperatura de la celda de Mg de 300°C a 380°C para obtener una concentración de huecos en el rango de 10^{18} a $\sim 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ con Rugosidades RMS menores a 3nm.

5.3 Resumen final del capítulo 5.

Se crecieron capas de c-GaN n y p por MBE para desarrollar dispositivos bipolares. La capa de conductividad tipo "n" se obtiene de impurificar el GaN con Si y la capa de conductividad tipo "p" de impurificar al GaN con Mg. Logrando incorporar concentraciones de electrones y huecos en el rango de 10^{17} a 10^{19} cm^{-3} . Además es importante resaltar que se logró obtener altas concentraciones de huecos de $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ en c-GaN con una rugosidad aceptable menor a 3nm.

Referencias del Capítulo 5.

- [1] Akitoshi Ishizaka and Yasuhiro Shiraki, Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE, J. Electrochem. Soc. 1986 volume 133, issue 4, 666-671.
- [2] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, and L. F. Eastman, "The role of dislocation scattering in n-type GaN films", Applied Physics Letters 73, 821 (1998).
- [3] SIMS, R. G. Wilson, F. A. Stevie, and C. W. Magee, Wiley, New York (1989).
- [4] Masahiro Uda, Hideo Okuyama, Tohru S Suzuki and Yoshio Sakka, Hydrogen generation from water using Mg nanopowder produced by arc plasma method, Sci. Technol. Adv. Mater. 13 (2012) 025009.
- [5] P. D. C. King, Variation of band bending at the surface of Mg-doped InGaN: Evidence of p-type conductivity across the composition range, PHYSICAL REVIEW B 75, 115312 (2007).
- [6] P. D. C. King, InN/GaN valence band offset: High-resolution x-ray photoemission spectroscopy measurements, PHYSICAL REVIEW B 75, 115312 (2007).
- [7] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/bandstr.html>
- [8] Marian A. Herman, MBE growth physics: application to device technology, Microelectronics Journal 27(1996) 257-296.

Capítulo 6. Fabricación de Nano-estructuras por la implantación de In⁺ en GaN

En este capítulo se muestra el efecto y las aplicaciones de la implantación de In⁺ en GaN.

Los experimentos de la implantación de In⁺ en GaN se realizaron con el objetivo de estudiar el efecto de la implantación de alta dosis que dé lugar a la posible formación de nano-estructuras embebidas en GaN. Por ejemplo Lorenz et al [1] mostraron la formación de nano-estructuras en GaN al implantar Er con una energía y dosis de implantación de 300keV y 2.5×10^{15} ions/cm² respectivamente. Adicionalmente Wood et al [2] mostraron la formación de nano partículas de GaN embebidas en GaAs mediante la implantación de que N en GaAs. Por lo tanto, estos resultados nos motivaron a proponer un régimen de implantación que pueda generar la formación de nano-partículas ó la formación de un ternario In_xGa_{1-x}N en GaN. Con el propósito de aplicarse en optoelectrónica.

Por último, es importante resaltar que hasta nuestro conocimiento el régimen de implantación que se estudia en esta tesis no ha sido explorado. Los reportes existentes de In⁺ implantación en GaN se centran en los daños por radiación a diferentes energías y dosis [14, 15].

6.1 Descripción del experimento.

En este trabajo estudiamos un régimen específico de implantación este es de baja energía y alta dosis 25KeV y 5×10^{15} cm⁻² respectivamente. La idea principal es que la implantación sea superficial ó que el Indio se implante en aproximadamente los primeros 20 nm con una alta concentración del orden del 3% atómico en GaN como se ilustra en la figura 6.1.

Después del bombardeo con alta dosis de iones de In se espera que la muestra sufra amorfización es por ello que seguido de la implantación, la oblea se cortó en pedazos para estudiar el efecto del recocido a las temperaturas de 400°C, 500°C y 900°C durante 30 minutos en una atmósfera de amonio.

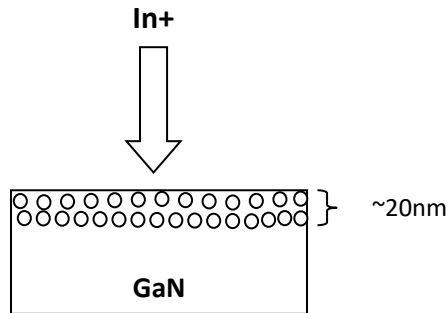


Figura (6.1). Esquema de implantación en el régimen de baja energía y alta dosis 25KeV y $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ respectivamente.

6.1.2 Análisis químico.

El análisis químico se llevó a cabo por las técnicas de SIMS y XPS, como se muestra en la figura 6.2. En la figura 6.2a se muestra el perfil de SIMS únicamente para la muestra implantada y se contrasta con una simulación usando el programa de frenado y rango de iones en materia (SRIM). De esta se observa que SRIM predice una concentración atómica de In de $\sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ mientras que la concentración medida por SIMS fue de $2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ lo que implica que durante el proceso de implantación se pierde más del 40% de concentración de In debido a Sputtering. La figura 6.2b muestra el perfil de Indio medido por SIMS como función de la temperatura de recocido, de este se observa que el Indio tiende a salir del material durante el recocido y a 900°C el Indio sale completamente del material. Por otro lado la figura 6.3 muestra el análisis por XPS únicamente de la muestra implantada (as implanted). El análisis por XPS se llevó a cabo en la superficie y también a una profundidad de unos cuantos nanómetros dentro de la zona implantada, del análisis se observa que en la superficie se encuentra Indio metálico y enlaces relacionados con In-O congruente con SIMS donde observamos Oxígeno en la superficie. Después de decapar por 600 segundos con iones de Ar^+ , la señal de Oxígeno desaparece y el análisis revela que el Indio se encuentra enlazado al Nitrógeno lo que sugiere la formación de InN o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

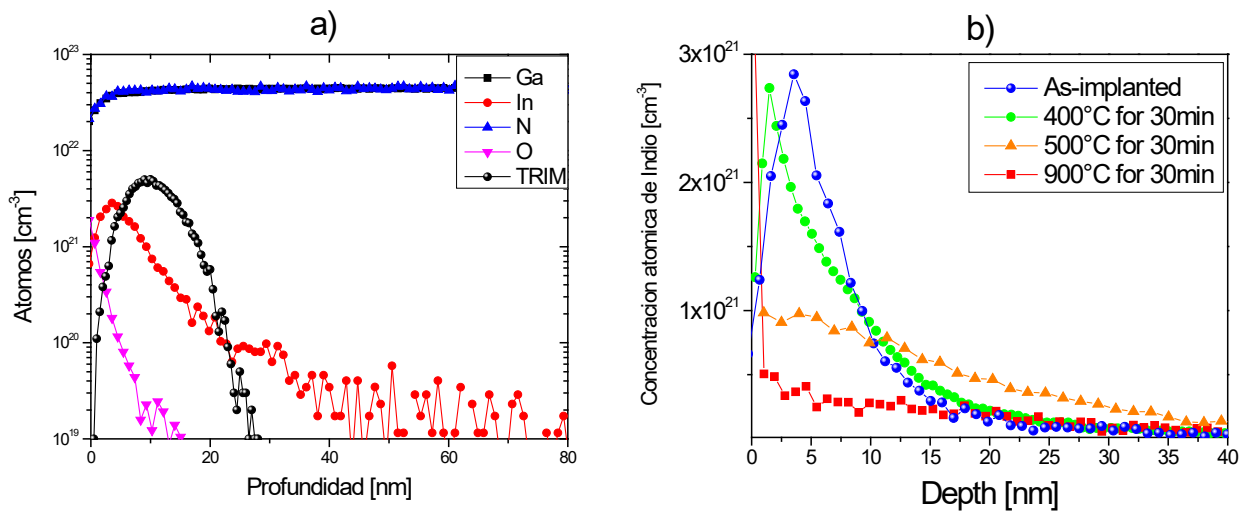


Figura (6.2). a) Medición SIMS de la muestra implantada en contraste con su simulación por TRIM, b) Análisis del Indio implantado por SIMS como función de la temperatura de recocido.

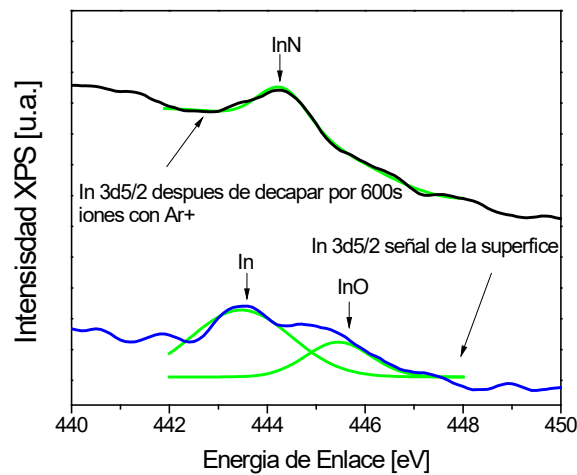


Figura (6.3). Análisis XPS de la muestra implantada analizada en la superficie y después de decapar con iones de Ar por 600 segundos dentro de la zona implantada.

6.1.3 Análisis estructural.

El análisis estructural se realizó por Raman, XRD y STEM. La figura 6.4 muestra el análisis por Raman de la muestra implantada y recocida a 400°C, de esta se observa que la muestra implantada presenta señales atribuidas a amorfización y a In-O, además se observa que las señales características del GaN están atenuadas. Después de recocer la muestra implantada, se observa que las señales asociadas a la amorfización e In-O desaparecen y las señales características del GaN E2 high y LO mejoran, lo que interpretamos como una mejora en la estructura cristalina de la muestra. Además vale la pena resaltar que después del recocido aparece un pico asociado al enlace In-N que se encuentra corrido $\sim 8\text{cm}^{-1}$ del pico bien establecido pico de InN en 488cm^{-1} [3]. El corrimiento sugiere que esto se debe a la formación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ó a la formación de regiones manométricas de InN. Sin embargo, este resultado no es concluyente y con esta información no podemos estimar el contenido de In en GaN es por ello que se necesita el análisis de XRD y STEM.

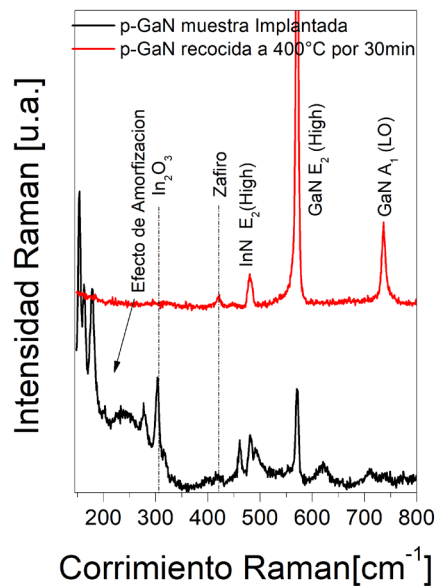


Figura (6.4). Análisis por Raman para la muestra implantada y después de recocer a 400°C.

La figura 6.5 muestra el análisis por difracción rayos-X de las muestras estudiadas y se comparan con una simulación donde se considera que se tiene una película de 20nm de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecida sobre GaN, donde en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ existe un perfil de concentración de Indio cóncavo, es decir que en la superficie la concentración de Indio es cero mientras que justo a la mitad de la película o a los 10nm en profundidad se tiene una concentración de

Indio en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ de $x=0.06$, después la concentración de Indio comienza a disminuir hasta llegar a cero para 20nm en profundidad. Esta simulación se llevo a cabo con el objetivo de predecir el posible comportamiento de la formación de InGaN con una concentración variable de In que se aproximé al de un perfil de implantación. Además en la misma figura agregamos la medición de un sustrato de GaN no implantado como referencia.

De nuestra simulación se espera un hombro con un máximo en $x=0.06$ como se muestra en la figura 6.5. De esta se observa que para la muestra implantada se forma una señal asimétrica corrida hacia los ángulos correspondientes a $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pasando por $x=0.06$ pero a diferencia de la simulación en este caso la señal de difracción no cae completamente más bien se extiende hacia ángulos con mayor concentración de In en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ reduciéndose paulatinamente. La muestra recocida a 400°C muestra un comportamiento similar al de la muestra implantada pero la intensidad de difracción se reduce ligeramente. Esto lo atribuimos a que después del recocido a 400°C el Indio se redistribuye y tiende a salir como se observó por SIMS formando a su vez $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con diferentes concentraciones de x , lo que sugiere que las pequeñas intensidades de difracción para ángulos con $x>0.06$ se deben a pequeños cristales con altas concentraciones de In. Para confirmar esta interpretación se requiere estudiar la muestra por STEM como se muestra a continuación.

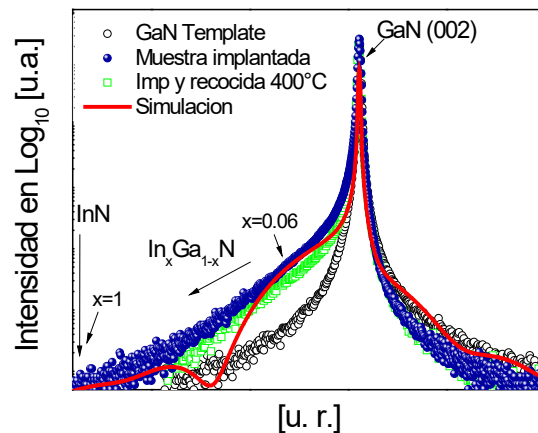


Figura (6.5). Análisis por XRD de las muestras template, implantada, implantada y recocida a 400°C y una simulación considerando una película de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crecida sobre GaN con un perfil cóncavo de Indio.

Para mayor soporte, las muestras implantadas y recocidas a 500°C fueron estudiadas por STEM. El análisis de la muestra implantada se muestra en la figura 6.6, de esta se observa que la zona implantada es de ~20nm y que después de implantar la muestra no es amorfa. La transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona implantada confirma que la muestra es cristalina, para explicar este resultado sugerimos que se debe de considerar el régimen de picos termales donde la implantación genera una alta temperatura durante algunos picosegundos lo que parcialmente mitiga su amortización [4]. Por último, el análisis de alta resolución de la figura 6.6b muestra que el Indio no se encuentra distribuido uniformemente.

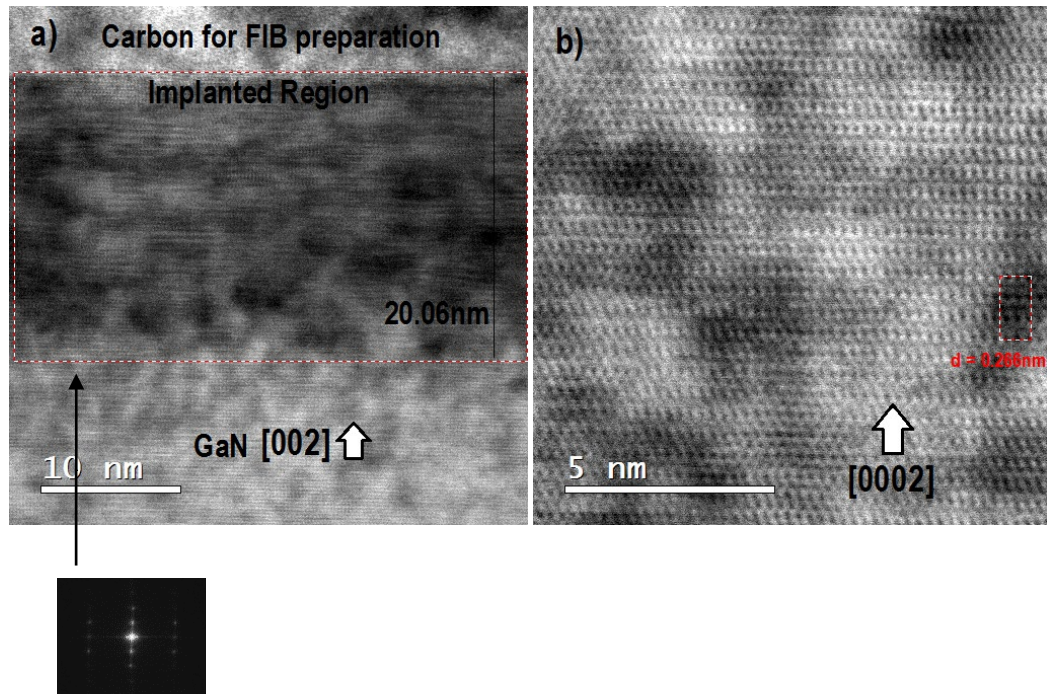


Figura (6.6). Análisis por STEM para las muestras Implantada a) Micrografía general que revela que la implantación se encuentra distribuida en ~20nm, debajo de esta se muestra la FFT de la zona implantada y b) Imagen de alta resolución muestra que el Indio no se encuentra distribuido uniformemente.

El análisis por STEM para la muestra implantada y recocida a 500°C se muestra en la figura 6.7, de esta se observa por contraste Z la permanencia del Indio después del recocido. La figura 6.7a muestra la micrografía general de la muestra revelando que esta es cristalina y que la distribución de Indio no es homogénea. La figura 6.7b muestra el análisis de alta resolución donde se observan regiones manométricas ricas en Indio con distancias interplanares de $\sim 0.267\text{nm}$, estas distancias interplanares corresponden a $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con $x \sim 32\%$.

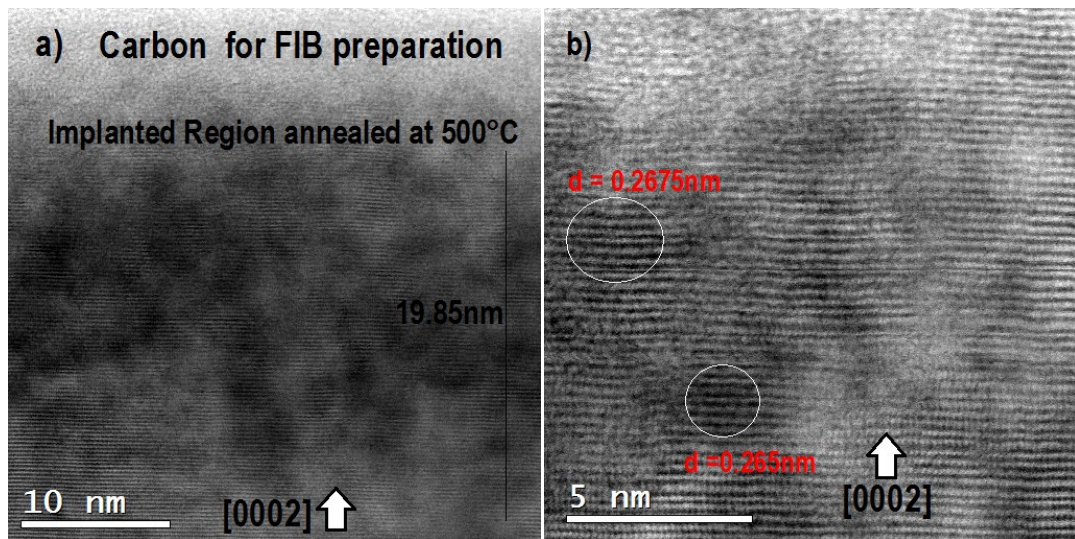


Figura (6.7). Análisis por STEM para las muestra implantada y recocida a 500°C. a) Micrografía general que revela que la distribución de Indio es no homogénea, b) Imagen de alta resolución para medir las distancias interplanares dentro de la región implantada, los círculos solo son guías visuales.

6.1.4 Caracterización Óptica.

Dado que el análisis estructural mostró que con este régimen de implantación se forma $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dentro de GaN, esto en principio debe modificar las propiedades ópticas del GaN, es por ello que se estudió la fotoluminiscencia de las muestras. La figura 6.8 muestra el análisis por fotoluminiscencia de las muestras implantada, recocida a 500°C, 900°C y como referencia se midió un template de GaN impurificado con Mg. De esta figura se

observa primero que el pico de FL del template se encuentra en $\sim 3\text{eV}$ debido al corrimiento causado el nivel de Mg. El pico de FL en la muestra implantada esta corrido hacia el rojo atribuido a la formación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. La muestra recocida a 500°C muestra dos picos ensanchados el primero se encuentra cercano a GaN atribuido a $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con baja concentración de In, el segundo pico es un pico interesante en $\sim 2.3\text{eV}$ atribuido a la formación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con una alta concentración de In. Por último, la emisión de la muestra recocida a 900°C reveló que no aparecen emisiones menores al E_g del GaN:Mg y ocurre un ligero corrimiento hacia el azul, quizá debido a la incorporación de la incorporación del algún donador raso durante el recocido que recombinen con los huecos de la banda de valencia como el Carbono ya que los recocidos no se realizaron en un sistema de ultra alto vacío que impidiera la incorporación de impurezas como Carbono u Oxígeno.

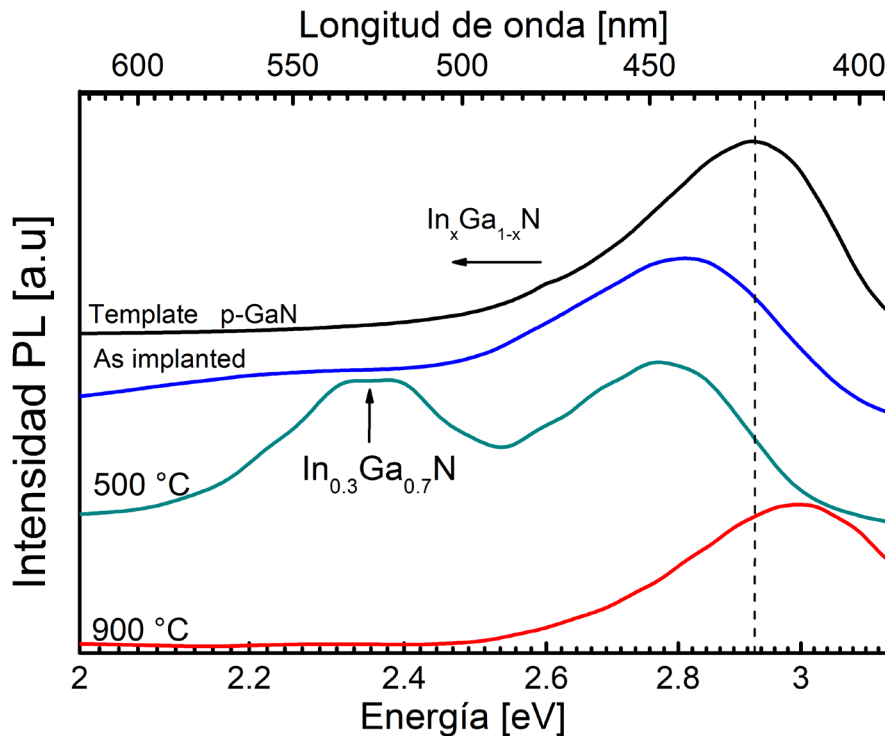


Figura (6.8). Fotoluminiscencia de las muestras témpate, implantada, implantada + recocida a 500°C e implantada y recocida a 900°C .

Finalmente para integrar todos los resultados de las distancias interplanares medidas por STEM se obtuvo la concentración de In en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ empleando la ley de Vegard [8]. Posteriormente con x conocida se estimó su correspondiente E_g empleando el factor de Bowing de la referencia [5] aplicando una expresión de segundo grado como se muestra en la ecuación (6.1). La tabla 6.1 integra los resultados de las mediciones por STEM de la muestra recocida a 500°C para los planos (002) con distancias interplanares de 0.267, 0.266 y 0.265 nm con su correspondiente E_g .

$$E_g = 0.7 x + 3.4 (1 - x) - 1.43 x (1 - x) \quad (6.1)$$

Distancias interplanares medidas por STEM (nm)	Concentración de In (x) empleando la ley de Vegard (%)	Ancho de banda usando la ecuación (1) (eV)
0.266	29	2.32
0.2675	32.5	2.2

Tabla (6.1) Resumen e integración de los resultados obtenidos por STEM, la concentración de In empleando la ley de Vegard y su correspondiente E_g empleando el coeficiente de Bowing de la referencia [5].

En conclusión en este trabajo se mostró consistentemente por Raman, XRD y STEM la formación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ por la implantación In^+ en GaN para este régimen de implantación de baja energía y alta dosis. El análisis por PL reveló la emisión de luz verde para la muestra implantada y recocida a 500°C , la emisión fue explicada por la formación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con altas concentraciones de In en regiones nanométricas ricas en indio. Esta tendencia del Indio en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a formar regiones no homogéneas se ha observado en películas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ y en pozos cuánticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ incluso para concentraciones de In menores que 20%. Esto se ha atribuido a la separación de fases [6].

6.2. Aplicación a contactos óhmicos en p-GaN.

Como se comentó en el capítulo 2, los contactos óhmicos para GaN y AlGaN, especialmente tipo “p”, son un problema de estado del arte ya que la diferencia en funciones de trabajo es de ~ 6.5 eV y no existen metales para reducir la barrera Shottky. Entonces para reducir la resistencia de contacto específica típicamente se incrementa la concentración de huecos en la muestra o se generan efectos de polarización que incrementen la probabilidad de efecto túnel. Por lo tanto, como hipótesis inicial proponemos estudiar el efecto de la implantación de In⁺ en p-GaN con el objetivo de reducir la diferencia de funciones de trabajo entre el p-GaN y el metal de contacto.

6.2.1 Descripción del experimento.

En este trabajo se propone implantar In⁺ con las condiciones de baja energía y alta dosis 25KeV y 5×10^{15} cm⁻² respectivamente en p-GaN a través de una capa metálica la cual puede ser Nb, In, W y Ni según el caso. Esta capa metálica funge como capa protectora para evitar los efectos de sputtering principalmente del Nitrógeno y efectos de amorfización por la alta dosis. En este último caso en la capa metálica se acumulan la mayor parte de los defectos generados por la implantación (ver la siguiente sección). Además el metal también puede presentar una barrera para que el Indio no escape del material durante el recocido. La figura 6.10 ilustra esquemáticamente la implantación del In⁺ a través del metal.

Posterior a la implantación se recocieron las muestras a 850°C y a 1100°C, después se removió el metal usando ácido nítrico. Cabe aclarar que en una serie de contactos se removió el metal protector y en la otra no se removió y se empleó como parte del contacto, es decir que estudiamos dos tipos de contactos. Para el primer tipo de contactos después de remover el metal protector se depositan nuevos contactos de Ni/Au para su posterior recocido y caracterización. Para el segundo tipo de contactos después del recocido únicamente se depositó Au y se recoció por segunda vez para formar el contacto Óhmico.

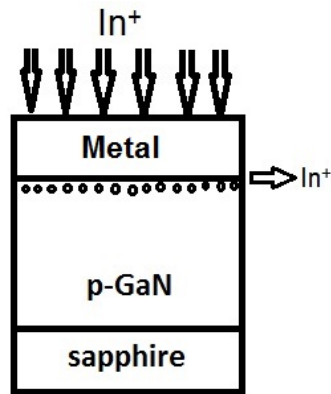


Figura (6.10). Esquema de implantación de In⁺ a través de la estructura Metal/p-GaN.

6.2.2 Simulación por computadora.

La simulación de la implantación de In⁺ en la estructura de metal/GaN y su daño se realizó usando el método Monte-Carlo que implementa el programa SRIM. La figura 6.11a muestra la simulación de la distribución de iones implantados y la figura 6.11b muestra la distribución de vacancias causada por las colisiones de los iones de In⁺. De la figura 6.11a se observa que una alta dosis de indio se implanta en la interface metal-semiconductor. La figura 6.10b muestra el beneficio de usar una capa de metal delgada para evitar el daño por la implantación en la capa de GaN, donde se observa claramente que las vacancias se generan principalmente en el metal. Sin embargo, la implantación iónica puede dañar al GaN y parcialmente amorfizarlo. Con el fin de re-cristalizar esta capa, se empleó un recocido rápido (RTA) a 850 °C y a 1100°C. El proceso de RTA a alta temperatura reveló que el níquel no es capaz de soportar este intervalo de temperatura, es por ello que se usaron Nb y W como capas metálicas debido a que su punto de fusión mayor.

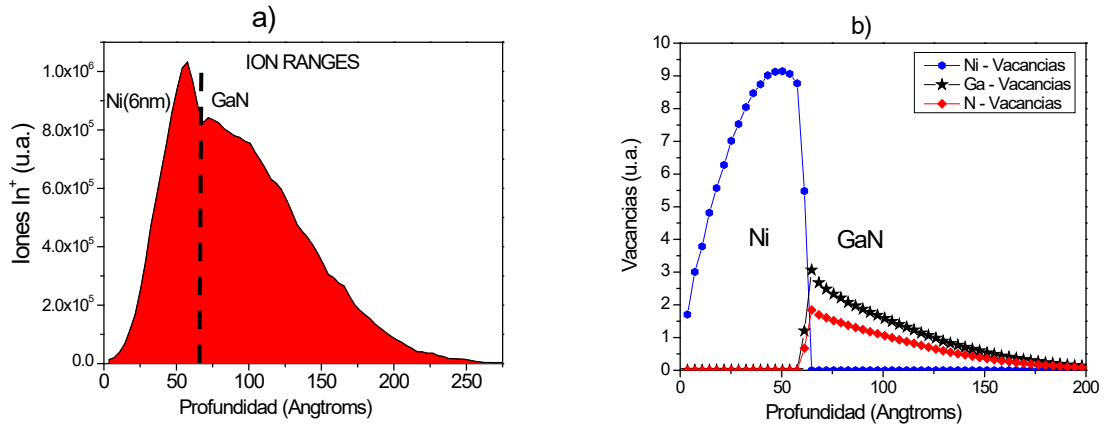


Figura (6.11). a) Distribución de Iones y b) Distribución de vacancias en la estructura M/p-GaN.

6.2.3 Análisis estructural.

El análisis de espectroscopia Raman se empleó para estudiar la amorfización y recristalización del GaN después de implantar, para cada la temperatura de recocido y para cada capa metálica. Las figuras (6.12a) y (6.12b) muestran los espectros Raman de las muestras implantadas a través de Niobio y Tungsteno respectivamente. Después de la implantación ambos espectros muestran una contribución de fondo en el intervalo de 200 a 300 cm^{-1} centrado en 298 cm^{-1} asociada con amorfización. Después del primer RTA de las muestras implantadas, Raman mostró que la intensidad del rango asociado a la amorfización disminuye, en contraste se observa el aumento de los modos característicos de GaN E2 High y A1 [7], lo que indica que el proceso RTA recupera significativamente la estructura cristalina. En ambas estructuras Nb y W se observó un comportamiento similar, donde para una temperatura de recocido de 850°C se observó cualitativamente una buena recuperación de la calidad cristalina. Sin embargo, a la temperatura de 1100 °C, la calidad estructural tiende a disminuir de nuevo, esto puede deberse probablemente, a una tensión estructural causada por el gradiente de alta temperatura. Además, se encontró un pico en 480 cm^{-1} en todos los espectros atribuidos a la formación del enlace In-N como se discutió en la sección anterior.

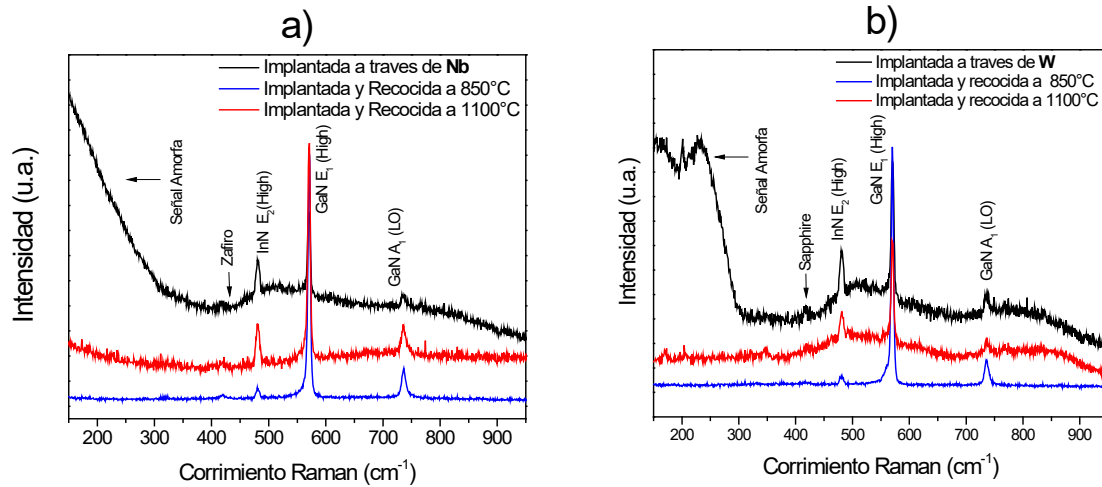


Figura (6.12). Análisis por Raman para las muestras después de implantar y recocer para a) Implantada a través de Nb y b) Implantada a través de W.

Para mayor soporte, el contacto implantado a través Nb fue estudiado por STEM. La micrografía se presenta en la figura 6.13 y se etiquetó en las regiones de interés para describir la estructura. El contraste z revela que la zona implantada se distribuye alrededor de 20 nm correspondiente a la región oscura debido al mayor contraste de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en comparación con GaN. De la figura se afirma que el In no escapó de la capa de p-GaN como resultado del primer proceso de RTA a 850 °C, esto se atribuye a que el metal genera una barrera que impide la salida del In del GaN a diferencia de lo que se observó en la sección 6.1 donde a 900°C el In salía completamente del material. Por último las distancias interplanares del GaN e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ fueron extraídas por STEM resultando en 0.26 y 0.272 nm respectivamente. Un valor intermedio de las distancia entre planos (002) ente GaN e InN se interpreta como la formación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ya que el GaN e InN tienen las distancias interplanares de 0.2593 a 0.2851 nm respectivamente y nuestra medición resultó de 0.272 nm la cual aplicando la ley de Vegard corresponde a InGaN con ~40% de In [8]. Por lo tanto por STEM se concluye que se formó la estructura M/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /pGaN consistente con lo que se presentó en la sección 6.1 de este capítulo.

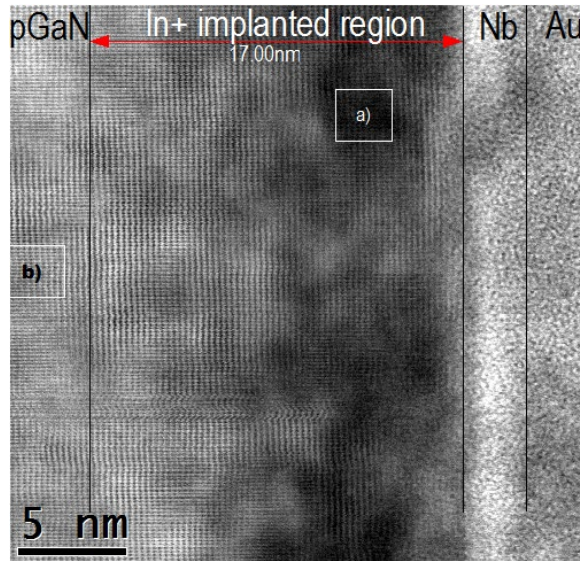


Figura (6.13). Análisis STEM de la muestra implantada a través de Nb. La región del recuadro b fue reconocido como GaN mientras que la región del recuadro a) se reconoció como $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

6.2.4 Mediciones eléctricas.

La Figura 6.14 muestra la resistencia de contacto específica extraída del análisis de las curvas I-V usando el método de línea de transmisión (TLM). La resistencia de contacto específica se estudió en función de la temperatura de recocido para cada estructura metálica presentada aquí: Au/Ni, Au/Nb, y Au/W. Las funciones de trabajo de cada metal son: 5.35eV (Ni), 4.87eV (Nb), 5.2eV (W) y 5.47eV (Au), respectivamente [9]. La atmósfera de recocido fue Nitrógeno puro y esta se comparó con una mezcla de 90% de Nitrógeno y 10% de oxígeno. Los resultados revelan que la menor resistencia de contacto específica se obtiene para contactos recocidos sobre una mezcla de N_2 y O_2 . El efecto positivo del recocido con esta mezcla se ha atribuido típicamente a la formación de NiO en la interface metal-semiconductor, que tiene una mayor función de trabajo en comparación con él Ni [10]. Sin embargo, las mediciones eléctricas, estructurales macroscópicas y microscópicas (locales) han demostrado que la mejora de los contactos después de los

tratamientos térmicos en atmósfera oxidante se debe a la reducción del valor de la altura de la barrera Schottky en lugar de la formación de NiO [11].

La Figura 6.14a presenta la resistencia específica de contacto para las muestras donde se retiró la capa metálica protectora y luego se depositó Ni/Au, utilizamos (In :), (Nb :) y (W :) para establecer una notación en la figura que indica que la implantación se realizó a través de In, Nb ó W. La Figura 6.14b presenta los resultados para las muestras en las que no se eliminó la capa protectora y se depositó Au directamente después de la implantación y del primer proceso de RTA.

Los mejores resultados se observaron en las muestras para la cuales se eliminó la capa de metálica. Atribuimos este resultado a que la capa de Níquel tiene una mayor función de trabajo que Nb y W. Además se encontraron las menores resistencias para los contactos implantados a través de la capa de metal Nb el cual se removió después de la implantación como se mencionó en el enunciado anterior. La razón de que el mejor resultado se obtuvo a través de la implantación de Nb, aún no está clara y debe estudiarse en el futuro. La temperatura de recocido se varió de 300°C a 600°C observado que la menor resistencia específica de contacto se obtuvo a una temperatura de recocido de 500°C y al incrementar la temperatura a 600°C la resistencia comienza a incrementarse como se observa en la figura 6.14b. Para los contactos Au/Nb y Au/W, la resistencia de contacto específica aumenta fuertemente hasta valores que no pudieron ser medidos por nuestro equipo. Un aumento de la resistencia de contacto durante el RTA a una temperatura superior a 500°C se ha explicado por una reacción térmicamente asistida entre el metal y el semiconductor y además por la desorción de los átomos de Nitrógeno de la superficie del GaN [12-13]. En nuestro caso, consideramos que la interdifusión de elementos entre GaN y la capa metálica aumenta a 600 °C y que una reacción entre el metal y el GaN puede ocurrir durante el recocido reduciendo a su vez la resistencia específica de contacto. Además las deformaciones debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica para el metal, GaN e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ aumentan la resistencia de contacto específico. Por último, concluimos que nuestros resultados experimentales son suficientes para afirmar que la reducción de la resistencia de contacto específica es asistida por la formación de

p-In_xGa_{1-x}N en la interfaz Metal/p-GaN modificando convenientemente la banda de valencia para mejorar el transporte de huecos por efecto túnel como se esquematiza en el insert de la figura 6.13a.

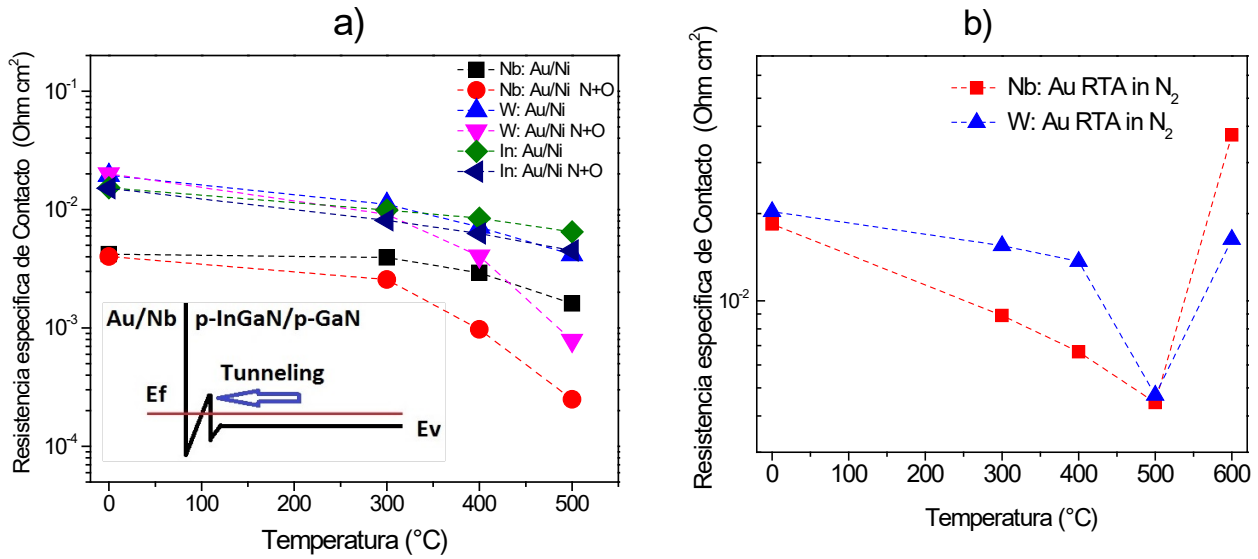


Figura (6.14). Resistencia específica de contacto para a) Contactos en los cuales se removió la capa metálica. Además se inserta un diagrama de la banda de valencia de la estructura formada por la implantación. b) Resistencia específica de contacto para las muestras donde la capa metálica no fue removida y se depositó Au directamente.

6.3 Resumen final del capítulo 6.

El estudio de la implantación de iones de In⁺ con baja energía 25keV pero alta dosis $\sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ en GaN reveló ser efectivo para formar InGaN con altas concentraciones de In de $\sim 30\%$ capaz de emitir y absorber luz verde centrada en $\sim 2.3 \text{eV}$. Adicionalmente aplicamos este régimen de implantación al desarrollo de contactos Óhmicos logrando reducir la resistencia específica de contacto a 10^{-4} Ohm cm^2 .

Referencias del capítulo 6.

- [1] Pierre Ruterana, Marie-Pierre Chauvat, and Katharina Lorenz, Mechanisms of Damage Formation during Rare Earth Ion Implantation, in Nitride Semiconductors Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013).
- [2] A. W. Wood, Formation and transformation of embedded GaN nanocrystals, APPLIED PHYSICS LETTERS 100, 203113 (2012).
- [3] O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, B. Gil, C. Pinquier, F. Demangeot, J. Frandon. Absorption and Raman scattering processes in InN films and dots, J. Cryst. Growth 269 (2004) 22–28.
- [4] T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek, W.E. King, Role of Thermal Spikes in Energetic Displacement Cascades, Phys. Rev. Lett. 59, 1930 (1987).
- [5] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, and J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff. Small band gap bowing in In_{1-x}Ga_xN alloys, Appl. Phys. Lett. 80, 25 (2002).
- [6] F. A. Ponce et al., “Microstructure and electronic properties of InGaN alloys”, Phys. Status Solidi B, vol. 240, no. 2, pp. 273–284, Nov. 2003.
- [7] M. Kuball, J. M. Hayes, T. Suski, J. Jun, M. Leszczynski, J. Domagala, H. H. Tan, J. S. Williams, and C. Jagadish, High-pressure high-temperature annealing of ion-implanted GaN films monitored by visible and ultraviolet micro-Raman scattering, J. Appl. Phys. 87, (2000) 2736-2741.
- [8] M A Moram and M E Vickers, X-ray diffraction of III-nitrides, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 1-40.
- [9] CRC Handbook of Chemistry and Physics, version 2008, p. 12–114.
- [10] J.K. Ho, C.S. Jong, C.C. Chiu, C.N. Huang, K.K. Shih, L.C. Chen, F.R. Chen, and J-J. Kai, Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films, J. Appl. Phys. 86 (1999) 4491-4497.
- [11] G. Greco, P. Prystawko, M. Leszczyński, R.L. Nigro, V. Raineri, F. Roccaforte, Electro-structural evolution and Schottky barrier height in annealed Au/Ni contacts onto p-GaN, J. Appl. Phys. 110, (2011) 123703(1)- 123703(7).

- [12] L. Xiao-Jing, Z. De-Gang, J. De-Sheng, C. Ping, Z. Jian-Jun, L. Zong-Shun, L. Ling-Cong, Y. Jing, H. Xiao-Guang, Low contact resistivity between Ni/Au and p-GaN through thin heavily Mg-doped p-GaN and p-InGaN compound contact layer, *Chin. Phys. B*, 24 11 (2015) 116803(1)-116803(4).
- [13] S.V. Pettersen, A.P. Grande, T. Tybell, H. Riechert, R. Averbeck, J.K. Grepstad, Formation and electronic properties of oxygen annealed Au/Ni and Pt/Ni contacts to p-type GaN, *Semicond. Sci. Technol.* 22 (2007) 186–193.
- [14] M. Katsikini, J. Arvanitidis², S. Ves, E. C. Paloura, E. Wendler, and W. Wesch, Indium implantation and annealing of GaN: Lattice damage and recovery, *Phys. Status Solidi C* 7, No. 1, 36–39 (2010).
- [15] M Katsikini, F Pinakidou, E C Paloura, E Wendler, W Wesch, and R Manzke. N - K edge NEXAFS study of the defects induced by indium implantation in GaN, *Journal of Physics: Conference Series* 190 (2009) 012065.

Capítulo 7 Conclusiones y Perspectiva

7.1 Conclusiones generales de la tesis.

En esta tesis el objetivo principal fue establecer las condiciones experimentales para desarrollar dispositivos fotovoltaicos basados en III-Nitruros. Para ello fue necesario crecer el GaN en fase cúbica, impurificarlo con Si y Mg para formar las capas N y P respectivamente. Además estudiamos la implantación de In en GaN con el objetivo de reducir la resistencia específica de contacto en pGaN. Por lo tanto, de este trabajo de investigación enunciamos las siguientes conclusiones:

1. La impurificación del c-GaN con Si se llevo a cabo con éxito logrando obtener un rango de concentraciones de electrones de 10^{17} hasta 10^{19} cm^{-3} .
2. Los resultados experimentales revelaron que la impurificación del c-GaN con Mg depende de la estequiometria. Los mejores resultados se observaron para GaN crecido con una potencia de plasma de 100W y una temperatura de nucleación de 670°C .
3. Se logro el efecto fotovoltaico por primera vez en la heterounión GaN/GaAs donde se concluye que para incrementar la eficiencia en esta estructura se requiere buscar un material intermedio que sirva como película colchón que evite la recombinación en la interfaz.
4. De nuestro estudio de la implantación iónica de In en GaN bajo el régimen de alta dosis y baja energía (Ver cap 6) se concluye que este régimen forma el ternario InGaN donde dentro de esta capa implantada el Indio no se distribuye homogéneamente, formando regiones nano-métricas ricas en Indio. Dentro de estas regiones ricas en Indio se determino por STEM que se forma InGaN con concentraciones de In de $\sim 30\%$.

7.2 Perspectiva.

1. Como trabajo futuro se pueden combinar las capas estudiadas para formar las estructuras que se ilustran en la figura 7.1. En la figura 7.1a se propone la implantación de In con una alta dosis como la que se estudió en el capítulo 6 pero se debe incrementar la energía de los iones (~ 200 keV) para implantar al In en la capa de nid-GaN para posteriormente recocer adecuadamente la estructura y formar $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ como se ilustra en la figura 7.1b.

2. Investigar un material que actúe como capa colchón para acoplar al GaN y al GaAs para incrementar el Voc de nuestra celda solar evitando la recombinación de interfaz.
3. Se puede extender la integración del GaN/GaAs para fabricar una estructura tandem de InGaN y GaAs como se ilustra en la figura 7.2. Es decir que en principio esta estructura podría absorber el rango de longitudes de onda desde los 300nm hasta 890nm. Incluso la idea se puede extender incorporando una tercera celda solar basada en InGaAs para absorber longitudes de onda mucho más largas dependiendo de la concentración de In en InGaAs.
4. Investigar la implantación de In en GaN incrementando la dosis de In con el objetivo de formar el InGaN con concentraciones que superen el 50%. Esto podría ser atractivo para el desarrollo de celdas solares ya que el ancho de banda óptimo es de $\sim 1.45\text{eV}$ correspondiente a una concentración de In en InGaN de $\sim 60\%$.

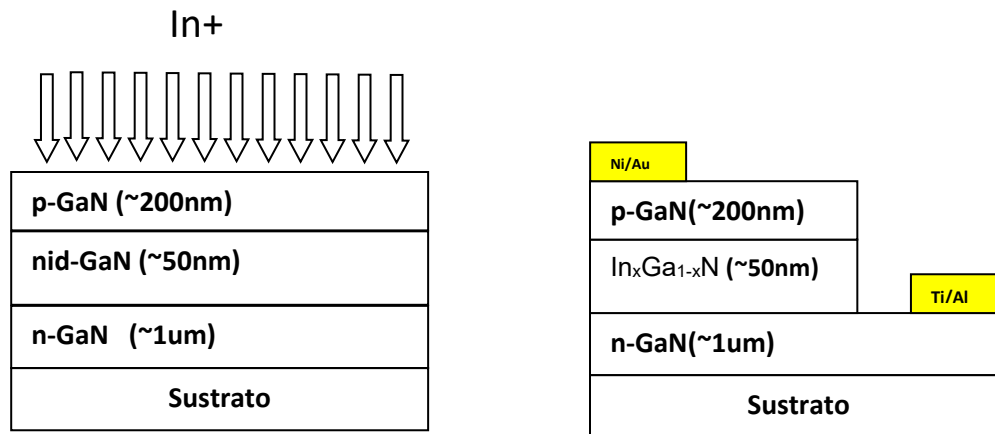


Figura (7.1). a) Implantación iónica de In⁺ sobre una estructura de PIN de GaN crecida por MBE y b) Estructura después de la implantación donde se espera que con el adecuado régimen de implantación se forme In_xGa_{1-x}N entre la capa n y p.

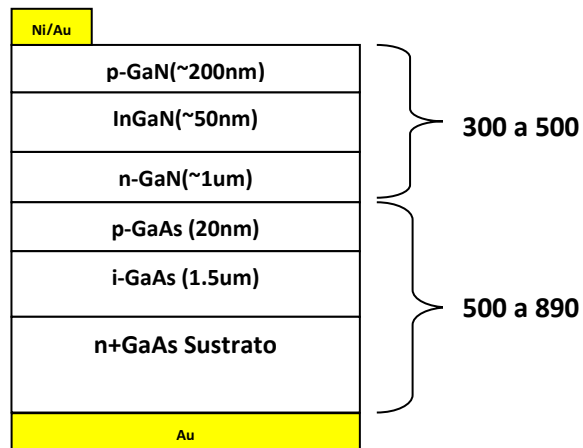


Figura (7.2). Estructura tandem apilando la estructura de la figura 7.1b con una celda solar de GaAs que absorba el rango de longitudes de onda mayores a 300nm hasta 890nm.

Apéndice A

1. Análisis electrostático y cálculo de la extensión de la región de carga espacial.

De manera similar a la de una homo-unión PN. En la heterounión n-GaN/p-GaAs se considera que los electrones libres que se encontraban en el n-GaN se difunden transitoriamente a la zona de p-GaAs hasta que se genera una barrera de potencial. Entonces se genera una distribución de carga a través de la heterounión, donde los donadores ionizados generan una delgada densidad de carga positiva cercana a la unión y debido a que el GaAs está ligeramente impurificado una distribución de carga negativa se extiende en el volumen de esta región como se ilustra en la figura A1.

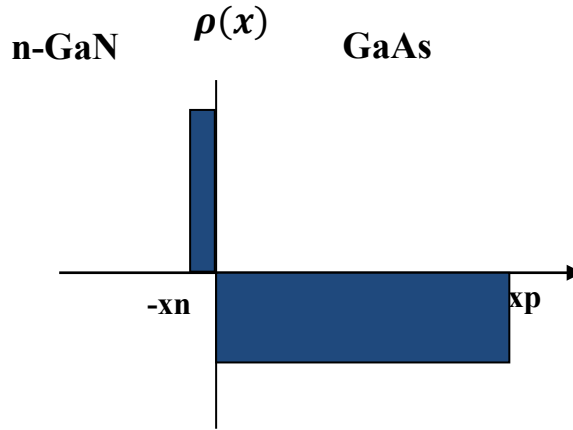


Figura A1. Diagrama de Carga en la heterounión GaN/GaAs.

La densidad de Carga para la región n-GaN y la p-GaAs se expresan respectivamente como:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= +qN_d & -x_n < x < 0 \\ \rho(x) &= -qN_a & 0 < x < x_p \end{aligned}$$

Entonces a partir de la ecuación de Poisson se puede relacionar la carga con el potencial electrostático como se expresada en la ecuación A1.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r} = -\frac{\partial E(x)}{\partial x} \quad (A1)$$

Donde N_d y N_a son la concentración de donadores en el GaN y de aceptores en el GaAs respectivamente, ϵ_r es la permitividad relativa del material. Entonces, para encontrar la distribución de campo eléctrico en la región n-GaN se integra la ecuación A1 considerando la densidad de carga positiva en la región N como se muestra a continuación.

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_{GaN}}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}}$$

$$E(x) = \frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}} \int dx = \frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}} x + c \quad (A2)$$

Para encontrar la constante de integración de la ecuación A2 consideramos que el campo eléctrico se extenderá hasta una región neutra, es decir $x = -x_n$. Por lo tanto el campo eléctrico evaluado en $x = -x_n$ es igual a 0. Como resultado se obtiene el campo eléctrico en la región n-GaN expresado en la ecuación A3.

$$E(-x_n) = 0 \quad \therefore \quad \frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}}(-x_n) + c = 0$$

$$c = \frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}} x_n$$

$$E(x) = \frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}} x + \frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}} x_n \quad \therefore$$

$$E(x) = \frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}} [x + x_n] \quad , \quad -x_n < x < 0 \quad (A3)$$

Para la región p-GaAs el proceso es similar, donde que la densidad de carga en la región p es negativa.

$$-\frac{\rho(x)}{\epsilon_{GaAs}} = -\frac{\partial E(x)}{\partial x}$$

$$\rho(x) = -qN_a \quad 0 < x < x_p$$

$$E(x) = \int -\frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} dx = -\frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} x + c$$

De la misma manera el campo eléctrico en la zona neutra es cero, es decir:

$$E(x = x_p) = 0 \quad \therefore \quad -\frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} x_p + c = 0$$

$$c = \frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} x_p$$

$$E(x) = \frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} x_p - \frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} x$$

$$E(x) = \frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} [x_p - x] \quad \text{ó} \quad E(x) = -\frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} [x - x_p] \quad , \quad 0 < x < x_p$$

Entonces dado que el campo eléctrico es una función continua, es decir que el campo en la región N es igual al campo eléctrico en la región P. Como se expresa en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}} [x + x_n] = -\frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} [x - x_p]$$

evaluando en $x = 0$ resulta:

$$\frac{qN_d}{\epsilon_{GaN}} x_n = -\frac{qN_a}{\epsilon_{GaAs}} [-x_p]$$

Por lo tanto la densidad de carga en n-GaN es igual a la densidad de carga en la región p-GaAs.

$$\frac{N_d}{\epsilon_{GaN}} x_n = \frac{N_a}{\epsilon_{GaAs}} x_p \quad (\text{A4})$$

Para obtener el cálculo del potencial electrostático en la región p-GaAs se integra el campo eléctrico. Lo que resulta en:

$$\varphi(x)_{GaAs} = - \int E(x) dx$$

$$\varphi(x)_{GaAs} = - \left[\int - \frac{qN_a}{\varepsilon_{GaAs}} [x - x_p] \right]$$

$$\varphi(x)_{GaAs} = \frac{qN_a}{\varepsilon_{GaAs}} \left[\frac{x^2}{2} - x_p x \right] + c$$

Donde $\varphi(x)_{GaAs}$ es el potencial electrostático en la región n-GaAs. Dado que el potencial electrostático está distribuido a través de la unión, entonces hay una diferencia de potencial en los extremos de la unión. Para encontrar la constante de integración de la última ecuación se considera que el potencial es cero en $x = x_p$. Por lo tanto:

$$\varphi(x_p)_{GaAs} = 0$$

$$\varphi(x_p)_{GaAs} = \frac{qN_a}{\varepsilon_{GaAs}} \left[\frac{x_p^2}{2} - x_p^2 \right] + c = 0$$

$$c = \frac{qN_a}{2\varepsilon_{GaAs}} x_p^2$$

$$\varphi(x)_{GaAs} = \frac{qN_a}{\varepsilon_{GaAs}} \left[\frac{x^2}{2} - x_p x \right] + \frac{qN_a}{2\varepsilon_{GaAs}} x_p^2, \quad 0 < x < x_p \quad (A5)$$

De la misma manera se integra el campo eléctrico en la región n-GaN para obtener el potencial electrostático en la región N.

$$\varphi(x)_{GaN} = - \int \frac{qN_d}{\varepsilon_{GaN}} [x + x_n] \quad -x_n < x < 0$$

$$\varphi(x)_{GaN} = - \frac{qN_d}{\varepsilon_{GaN}} \left[\frac{x^2}{2} + x_n x \right] + c$$

Para encontrar la constante de integración del potencial en la región N, se aplica la continuidad del potencial eléctrico es decir:

$$\varphi(0)_{GaN} = \varphi(0)_{GaAs}$$

$$c = \frac{qN_a}{2\varepsilon_{GaAs}} x_p^2$$

Entonces el potencial en la región n puede escribirse como:

$$\varphi(x)_{GaN} = -\frac{qN_d}{\varepsilon_{GaN}} \left[\frac{x^2}{2} + x_n x \right] + \frac{qN_a}{2\varepsilon_{GaAs}} x_p^2 \quad (A6)$$

Como se mencionó el potencial está distribuido a través de la unión y la diferencia de potencia es justamente la altura de la barrera v_{bi} . Donde la diferencia de potencial se establece respecto del potencial en la región neutra en GaAs es decir $\varphi(x_p)_{GaAs} = 0$. Entonces la magnitud del potencial evaluado en $x = -x_n$ es igual al potencial inter-construido v_{bi} .

$$\varphi(-x_n)_{GaN} = |v_{bi}| = \frac{q}{2} \left[\frac{N_d}{\varepsilon_{GaN}} x_n^2 + \frac{N_a}{\varepsilon_{GaAs}} x_p^2 \right] \quad (A7)$$

Por último, para calcular la extensión de carga espacial en el GaAs se despeja x_n de la ecuación de neutralidad de carga eléctrica (A4) y se sustituye en la ecuación del potencial inter-construido. Como se expresa a continuación.

$$x_n = \frac{N_a \varepsilon_{GaN}}{N_d \varepsilon_{GaAs}} x_p$$

$$|v_{bi}| = \frac{q}{2} \left[\frac{N_d}{\varepsilon_{GaN}} \left[\frac{N_a \varepsilon_{GaN}}{N_d \varepsilon_{GaAs}} x_p \right]^2 + \frac{N_a}{\varepsilon_{GaAs}} x_p^2 \right]$$

$$x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{GaAs}^2 v_{bi} N_d}{q N_a} \left[\frac{1}{N_a \varepsilon_{GaN} + N_d \varepsilon_{GaAs}} \right]} \quad (A8)$$

De la misma manera despejamos x_p de (A4) y sustituimos en el potencial inter-construido (3.7) para obtener x_n :

$$x_p = \frac{\varepsilon_{GaAs} N_d}{\varepsilon_{GaN} N_a} x_n$$

$$x_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{GaN}^2 N_a}{q N_d} \left[\frac{v_{bi}}{\varepsilon_{GaN} N_a + \varepsilon_{GaAs} N_d} \right]} \quad (A9)$$

Donde la extensión de la zona de vaciamiento W , es la suma de x_p y x_n :

$$W = x_n + x_p$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{GaN}^2 v_{bi} N_a}{q} \left[\frac{l}{N_a \varepsilon_{GaN} + N_d \varepsilon_{GaAs}} \right]} + \sqrt{\frac{2\varepsilon_{GaAs}^2 v_{bi} N_d}{q} \left[\frac{l}{N_a \varepsilon_{GaN} + N_d \varepsilon_{GaAs}} \right]} \quad (A10)$$

2. Cálculo del potencial Inter-construido.

Para obtener la diferencia de potencial electrostático que cae en la unión se comienza relacionando las concentraciones de electrones en cada región N y P a partir de las siguientes ecuaciones [1,2]:

$$n_{n0} = N_{cGaN} \exp \left[\frac{-(E_{cn} - E_F)}{KT} \right] \quad (A11)$$

$$n_{p0} = N_{cGaAs} \exp \left[\frac{-(E_{cp} - E_F)}{KT} \right] \quad (A12)$$

Donde n_{n0} y n_{p0} son las concentraciones de electrones en la capa N y P respectivamente. N_c es la densidad de estados en la banda de conducción en cada material y el potencial inter-construido se expresa como:

$$qV_{bi} = E_{cn} - E_{cp} \quad (A13)$$

Donde después de despejar las energías de la ecuación (A13) de de la concentración de electrones ecuaciones (A11) y (A12) el potencial inter-construido resulta:

$$qV_{bi} = kT \ln \left[\frac{n_{p0} N_{cGaN}}{n_{n0} N_{cGaAs}} \right] \quad (A14)$$

3. Construcción del diagrama de bandas empleando el modelo de Anderson.

Las ecuaciones para construir el diagrama de bandas de la heterounión empleando la regla de Anderson se resumen a continuación [4].

$$\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1 \quad (A15)$$

$$\Delta E_v = (\chi_1 - E_{g1}) - (\chi_2 + E_{g2}) \quad (A16)$$

$$V_{bi} = \varphi_1 - \varphi_2 = (\chi_1 + (E_{g1} - E_{F1})) - (\chi_2 + (E_{g2} - E_{F2})) \quad (A17)$$

Nivel de Vacío

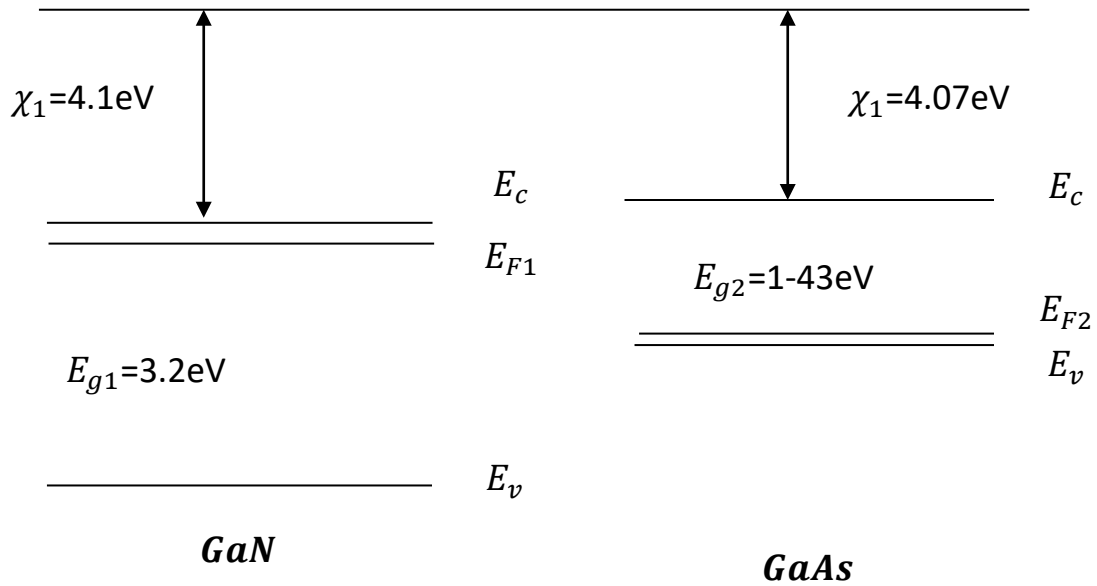


Figura A2. Diagrama de bandas individual de cada material GaN y GaAs.

De acuerdo con la regla de Anderson el diagrama de bandas en equilibrio resultante se ilustra en la figura A3. Donde los niveles de Fermi en cada material se calcularon empleando las siguientes ecuaciones [1]:

$$E_F = E_i + KT \ln \frac{n}{n_i}$$

$$E_F = E_i - KT \ln \frac{p}{n_i}$$

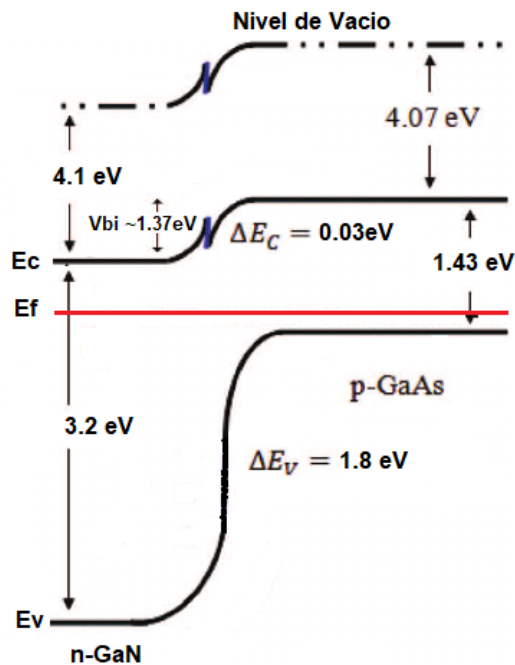


Figura A3. Diagrama de bandas obtenido empleando el modelo de Anderson.

De esta figura se observa que debido a la diferencia en las funciones de trabajo se genera una caída de potencial qV_{bi} de 1.37eV . Además, de esta se observa que existe una pequeña barrera en la banda de conducción debido a las diferencias de las afinidades electrónicas la cual en principio no debería de afectar el transporte de electrones. Sin embargo, es importante mencionar que el modelo de Anderson es una aproximación válida cuando las afinidades electrónicas son grandes y este modelo comienza a perder su precisión cuando las afinidades se aproximan a cero. Además, este modelo no considera la distribución de carga debido a los defectos planares causados por el desacople de red entre los materiales el cual es de 20% para nuestra hetero-unión de GaN/GaAs.

Para complementar el análisis usando la regla de Anderson se estudió la hetero-unión empleando las herramientas de *Silvaco*. La figura A4 muestra el diagrama de bandas de la simulación de *Silvaco*, de esta se observa de nuevo la aparición de una barrera en la interfaz. Sin embargo, en este caso la barrera es más alta de $\sim 1\text{eV}$, también se observa que

esta barrera es lo suficientemente delgada para que los electrones puedan cruzar por efecto tunel.

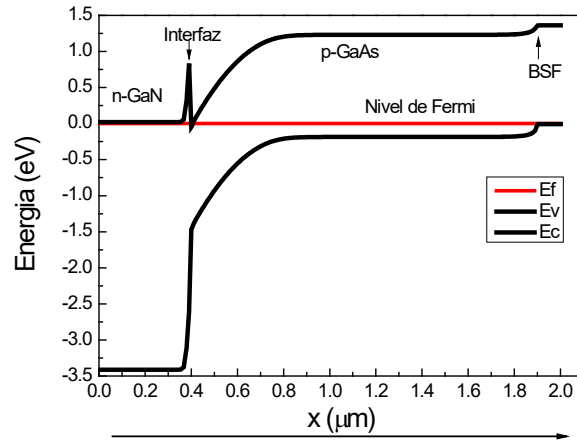


Figura A4. Diagrama de Bandas de la heterounión p-GaN/n-GaAs empleando las herramientas de Silvaco.

Debido a las limitaciones del modelo de Anderson y la simulación por *Silvaco* en las cuales no se considera el desacople de red entre el GaN y el GaAs. Consideramos que es necesario estudiar experimentalmente esta heterounión GaN/GaAs ya que estos resultados teóricos preliminares no son suficientes para determinar las propiedades de transporte de los portadores en esta hetero-unión.

La ligera discrepancia entre los diagramas de banda de las figuras A3 y A4 se debe a que *Silvaco* no cuenta con los parámetros de GaN cúbico y además este utiliza métodos numéricos mientras que la regla de Anderson emplea expresiones analíticas más simples. Por último, de este análisis emplearemos la extensión de la zona de vaciamiento para calcular la foto corriente de nuestro dispositivo. Donde al potencial inter-construido utilizando el análisis de la sección 2 resulta de $\sim 1.2\text{eV}$ mientras que el potencial inter-construido empleando la regla de Anderson de la sección 3 resulta de 1.37eV . Donde para el cálculo de la zona de vaciamiento de nuestro dispositivo en esta tesis utilizaremos el potencial de obtenido en la sección 2 de 1.2eV .

Referencias del apéndice A.

[1] Simon M. Sze, Kwok K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition, October 2006.

[2] Donald A. Neamen , An Introduction to Semiconductor Devices, 16 feb 2005.

[3] Lei Z., Wei W., Min L., Zhanxia Z., Yuhong Z., Ma Z. (2008) The Interface Recombination Current of the CDS/CDTE Heterojunction Solar Cell. In: Goswami D.Y., Zhao Y. (eds) Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol. I – Vol. V). Springer, Berlin, Heidelberg.

[4] Anderson, R. L., (1960). Germanium-gallium arsenide heterojunction, IBM J. Res. Dev. 4(3), pp. 283–287.

[5] <http://www.ioffe.ru>