



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ**



FACULTAD DE CIENCIAS.

**COORDINACIÓN PARA LA INNOVACIÓN Y APLICACIÓN DE
LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA**

**“HETEROESTRUCTURAS GaN-n/Si-p/CeO₂ SOBRE
SISTRATO FLEXIBLE PARA APLICACIÓN EN
CELDAS SOLARES”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

Presenta:

**JOSÉ GABIREL ROBERTO HERNÁNDEZ
ARTEAGA**

Director de tesis:

DR. ÁNGEL GABRIEL RODRÍGUEZ VÁZQUEZ

San Luis Potosí, S.L.P.

Agosto del 2018



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ**



FACULTAD DE CIENCIAS.

**COORDINACIÓN PARA LA INNOVACIÓN Y APLICACIÓN DE
LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA**

**“HETEROESTRUCTURAS GaN-n/Si-p/CeO₂ SOBRE
SUSTRATO FLEXIBLE PARA APLICACIÓN EN
CELDA SOLARES”**

ASESOR

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez

SINODALES:

Dr. Vicente Damián Compeán

Dra. Harumi Moreno García

*No te aflijas porque el mundo gira.
A veces estamos abajo, otras estamos arriba
Porque no importa que tan fuerte sea la tempestad que se avecina
Tendrás siempre lo más valioso, el regalo de la familia*

Para mi padre.

Agradecimientos.

Antes que nada, quiero agradecer a mis padres por el apoyo que me han dado a lo largo de todos estos años, ya que gracias a sus consejos y a los valores que han inculcado en mí desde niño he podido culminar cada una de las metas que me he propuesto

Quisiera agradecer también a mi asesor el Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez y a mis sinodales la Dra. Harumi Moreno García y el Dr. Vicente Damián Compeán por haber depositado en mí la confianza para llevar a cabo este proyecto.

Agradezco a los miembros del Nanocubo y a mis compañeros de generación ya que además de apoyarme en lo académico, son amigos con los que siempre se puede contar.

Quiero agradecer a mis hermanos Luis, Miguel, Caty, Fabi y Coco, porque a pesar de los problemas que a veces pudiéramos llegar a tener, cuando se trata de apoyar siempre están presentes.

Agradezco a la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la tecnología (CIACYT), a su director el Dr. Hugo Navarro Contreras y a toda su planta docente, quienes aportaron en mi formación académica en el transcurso de estos dos años.

Le quiero dar las gracias a CONACYT, por el apoyo con la beca 778610 en estos dos años.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	7
1. Resumen.	7
1.1 Antecedentes.	9
1.2 Nitruro de Galio.	10
1.3 Hipótesis	16
1.4 Objetivos.	17
CAPÍTULO II	18
2 Marco de referencia	18
2.1 Semiconductores.	18
2.2 Unión p-n	26
2.3 Celdas solares.	30
CAPITULO III	39
3. Técnicas de caracterización y crecimiento.	39
3.1 Espectroscopía raman.	39
3.2 Rayos X.	44
3.3 Difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED).	48
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	50
3.5 Recubrimiento por centrifugación (Spin coating).	52
3.6 Pulverización catódica (sputtering).	53
3.7 Epitaxia por haces moleculares (MBE).	55
CAPITULO IV	58
4. Metodología.	58
4.1 Síntesis de capa buffer.	58
4.2 Crecimiento de silicio dopado con aluminio (Si:Al)	59
4.3 Crecimiento de nitruro de galio GaN.	59
4.4 Contacto superior y variaciones en las condiciones de crecimiento.	60
CAPITULO V	62
5. Resultados y discusión.	62
5.1 Rayos X.	62
5.2 Patrones RHEED	66

5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	68
5.3 Raman	70
5.4 Parámetros del diodo	77
5.5 Efecto fotovoltaico	84
5.6 Conclusiones	87
5.7 Referencias	90

CAPÍTULO I

1. Resumen.

En esta tesis se presentan los resultados en cuanto a la fabricación y caracterización de una heteroestructura compuesta por nitruro de galio (GaN) tipo-n y silicio (Si) tipo-p, crecidos sobre un sustrato flexible (cinta Hastelloy C-276 (aleación de Ni-Mo-Cr)) con la adición de una capa colchón de óxido de cerio (CeO_2) en la interfaz Si tipo-p/sustrato.

Se utilizaron varias técnicas de crecimiento como lo son recubrimiento por centrifugación (spin coating), pulverización catódica (sputtering) y epitaxia por haces moleculares (MBE).

Para la caracterización de la heteroestructura fueron llevadas a cabo técnicas como espectroscopía raman, difracción de rayos X, reflexión de electrones de alta energía por difracción (RHEED) y el correspondiente análisis de cada una de las técnicas, lo que indicó que el silicio tiene una fase policristalina y amorfa debido al corrimiento del fonón de 518 cm^{-1} a 490 cm^{-1} y las curvas de difracción mostraron el plano (111). Por otra parte, el nitruro de Galio presentó una fase hexagonal lo que se corroboró tanto por sus espectros raman, como por sus curvas de difracción.

Se obtuvieron también tamaños de cristalito para el GaN entre 16 y 30 nm, parámetros de un comportamiento diodo con factor de idealidad $A = 2.76$, conductancia en derivación $G = 91.42\text{ mS cm}^{-2}$ y resistencia $R = 0.005.9\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$. La

heteroestructura también mostró efecto fotovoltaico y pudo ser obtenida su eficiencia de conversión la cual fue de $\eta=1.093 \times 10^{-5} \%$.

En el capítulo uno se presentan los avances en cuanto a las películas delgadas de GaN, el tipo de sustratos más utilizados para su crecimiento entre ellos el silicio orientado en ambos planos (111) y (001) y su diferencia entre parámetros de red, que es fundamental para la selección de un sustrato adecuado. Se abarca también la implementación de capas colchón para favorecer el crecimiento del GaN, reportes de distintos dispositivos crecidos sobre silicio con la problemática que estos presentan y finalmente las ventajas del CeO_2 como capa colchón.

En el capítulo dos se explica el comportamiento de un semiconductor a partir de su diagrama de bandas, como se forma una unión p-n entre dos semiconductores, y la importancia de esta unión en una celda solar.

En el capítulo tres se explica detalladamente cada una de las técnicas de caracterización, así como las técnicas de crecimiento con las que se obtuvieron las muestras para el presente trabajo

En los capítulos cuatro y cinco, se presentan la metodología, los resultados y discusión del trabajo, así como las conclusiones.

1.1 Antecedentes.

El uso de la energía solar, como alternativa para la generación de energía eléctrica, ha tomado mucha importancia en los últimos años, teniendo ya en el mercado una variedad de dispositivos que aprovechan la irradiancia solar para generar energía eléctrica, calentar agua para uso doméstico, cocción de alimentos y para calefacción mediante diseños específicos.

Utilizar este tipo de energías, no solo favorece el mercado energético, el cual es de mucha importancia en la economía de los países, sino que también ayuda a disminuir la contaminación al medio ambiente debido a la quema de combustibles fósiles.

México debido a su ubicación geográfica presenta valores máximos de irradiación de 7 a 8 kWh/m² por día en el noreste del país durante el mes de julio [1], y tiene promedios en todo el país de 5kWh/m² por día. A pesar de tener estas ventajas sobre otros países como Alemania, Australia y Japón los cuales presentan valores máximos de 4 kWh/m² por día, la inversión en proyectos de energía solar es muy baja.

La generación de energía eléctrica a partir de celdas solares (dispositivos que convierten la energía solar en energía eléctrica) ha tenido un gran avance en los últimos años y se ha tratado de encontrar un balance entre costo de producción y el rendimiento de dichos dispositivos. Actualmente una gran variedad de celdas de segunda y tercera generación ya han sido exploradas.

1.2 Nitruro de Galio.

El primer reporte sobre Nitruro de galio (GaN) se remonta al año 1940 por Juza y Hahn quienes pasaron amoniaco sobre galio caliente variando temperaturas de 950 °C a 1100 °C, reportando tanto el porcentaje de galio como el de nitrógeno y proponiendo estudiar su estructura cristalina así como su constante de red [2]. En la década de los 70's Grimmeiss y colaboradores, utilizando la misma técnica pudieron obtener cristales pequeños de GaN y propusieron medir sus propiedades fotoluminiscentes [3]. H.P Maruska y J.J. Tietjen crecieron nitruro de galio en zafiro mediante deposición química de vapor (CVD), obteniendo resultados ya desde 1969 muy interesantes, el GaN presentaba una fase hexagonal con parámetros de red $a=3.189 \text{ \AA}$ y $c=5.185 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente, mediante el coeficiente de absorción, pudieron obtener su ancho de banda prohibido (band gap) $E_g= 3.39 \text{ eV}$, que era un semiconductor directo, y al tratar de doparlo con Si, Ge, Mg y otros compuestos, no pudieron obtener GaN tipo-p [4]. La mayoría de los estudios en esos años se enfocaban en tratar de explicar la naturaleza tipo-n del nitruro de galio, incluso sin que este fuera dopado deliberadamente, tanto Maruska y Tietjen, como Ilegemes y Montgomery lo atribuían a defectos de la red, específicamente a vacancias de nitrógeno (VN). Otros trabajos realizados por Boguslawski, Neugebauer y Van de Wall mostraban que las VN introducían un nivel resonante dentro de la banda de conducción cerca de 0.8 eV por encima de la banda mínima [5,6] lo que complicaba también el dopaje tipo-p del GaN.

El nitruro de galio se puede presentar en dos fases, la fase estable hexagonal conocida como wurtzita y la fase metaestable cúbica zincblenda, ambas estructuras dependen del tipo de sustrato y de las condiciones experimentales. El GaN es depositado principalmente mediante dos técnicas, deposición metal orgánica química de vapor (MOCVD) y epitaxia por haces moleculares (MBE) ambas técnicas requieren de ultra alto vacío 10^{-6} - 10^{-9} torr y de altas temperaturas entre los 700°C y 1300°C , lo que limita la cantidad de sustratos que pueden ser utilizados.

Uno de los sustratos más comunes para el crecimiento de GaN es el zafiro debido a su estabilidad térmica, y su estructura hexagonal, su diferencia en cuanto a la constante de red de $a=0.318$ nm y $a=0.4758$ nm produce una alta densidad de dislocación de 5×10^9 cm^{-2} . Otro de los sustratos utilizados, es el carburo de silicio (SiC) en ambos politipos (4H y 6H). Aunque para estos compuestos el parámetro de red es mucho más parecido al del nitruro de galio (3.1%), comparado con el de zafiro (15%), el ancho de banda es de 3.26 y 3.02 eV para el 4H-SC y 6H-SC respectivamente [7], lo que podría limitar el rango de absorción en cuanto a la fabricación de celdas solares. Otros sustratos utilizados son el Arseniuro de galio (GaAs) y el nitruro de aluminio (AlN), teniendo constantes de red y ancho de banda de $a=0.5653$ nm, $E_g=1.43$ eV y $a=0.31106$ nm, $E_g=6.2$ respectivamente [8, 9, 10].

El Si ha sido utilizado también para el crecimiento de GaN debido a sus propiedades físicas y bajo costo, lo que lo hace un excelente candidato para la fabricación de dispositivos. El Si tiene una estructura cristalina diamante, con un grupo espacial $Fd\bar{3}m$. (no. 227), con una constante de red $a=0.543$ nm y un ancho de banda prohibido de 1.12 eV. Es posible crecer GaN en ambas fases, hexagonal y cúbica

sobre Si (001), pero la diferencia entre parámetros de red hace que se forme una fase mixta, o únicamente wurtzita [11,12,13].

Al crecer GaN sobre Si (111) crece en su fase wurtzita, la diferencia entre la constante de red del GaN $a=0.318$ nm y la distancia entre átomos en el silicio de $\frac{a}{\sqrt{2}}=0.384$ nm (con $a=0.543$ nm) el cual difiere en un 16.9% produce una densidad de dislocaciones de 10^{10} cm⁻² [14], la diferencia en cuanto a sus coeficientes de expansión térmica 5.59×10^{-6} k⁻¹ y 3.77×10^{-6} k⁻¹ para el GaN y Si respectivamente, provoca una tensión al enfriarse ambas estructuras causando el rompimiento de la película de GaN lo que tiene repercusiones en cuanto a la eficiencia de los dispositivos [15]. Otro problema que enfrenta el crecimiento de GaN sobre Si directamente, es la formación de una capa de nitruro de silicio amorfo de entre 20 y 30 nm de espesor que se forma al nitrogenar la película de Si [16].

Debido a los problemas antes mencionados, se ha tratado de utilizar capas buffer (colchón) entre la superficie de Si y GaN, que ayuden amortiguar estas complicaciones. Distintas capas colchón se han implementado tales como AlAs [17], óxido de AlAs [18], GaAs [19], ZnO [20] y 3C-SiC(111) y AlN todas probadas sobre Si (111) y siendo la de AlN la más utilizada. También la capa de AlN puede prevenir la formación de SiN, y a disminuir el problema de rompimiento debido a su coeficiente de expansión térmico [21].

Una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos y electrónicos son fabricados utilizando GaN, el primer diodo emisor de luz (LED) azul, se fabricó dopando GaN con zinc (Zn), y dependiendo de la concentración de Zn, este podía emitir en el

verde, amarillo y el rojo [22,23]. Lo que proporcionó un gran avance en la fabricación de dispositivos con alta eficiencia, fue conseguir el dopaje tipo-p para el GaN. El Dr. Akasaki y Amano al estar analizando una muestra en un microscopio electrónico de barrido (SEM) observaron que al irradiar la muestra con el haz de electrones ésta aumentaba su luminiscencia [24], fenómeno que fue explicado después por Vetchen [25]. Posteriormente Nakamura y colaboradores, encontraron que aplicando un tratamiento térmico al GaN:Mg a temperaturas de 750°C en N₂ el material se convertía en un semiconductor tipo-p [26]. Este gran avance condujo a la fabricación de LEDs brillantes en el espectro visible, específicamente en el azul y a aumentar el rendimiento de los dispositivos, por lo que en 2014 le fue otorgado el premio nobel de física [27].

También ha sido posible fabricar otro tipo de dispositivos como transistores de heteroestructuras de efecto de campo [28,29], detectores ultravioleta de barrera Schottky [30], y celdas solares de segunda y tercera generación. Como lo son las celdas solares de InGaN/GaN en zafiro con valores de $I_{sc}= 3.4 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc}= 1.98 \text{ V}$ [31], celdas solares de pozos cuánticos múltiples con estructuras un poco más robustas con un $V_{oc}= 1.8 \text{ V}$ [32], celdas solares con heteroestructuras p-i-n muestran un $V_{oc}= 2.4 \text{ V}$, densidades de corriente $J_{sc}=0.4 \text{ mA/cm}^2$ con factor de forma (FF) de 70% [33,34], celdas solares con super redes (SL), con eficiencias de 0.6% y 1.61% [35]. Hetero estructuras crecidas sobre silicio(111) con (MQWs) muestran eficiencias de 5.19 %, [36].

Las celdas solares de heteroestructuras con Si pueden contenerlo en su fase cristalina (c-Si), amorfa (a-Si) y policristalino (p-Si), recientemente se ha tratado de

explorar tanto a-Si como a p-Si, debido a su bajo costo de producción, y a que las eficiencias que se pueden obtener con estos compuestos pueden mejorarse con el uso de capas colchón [37].

Algo que juega un papel importante para la fabricación de dispositivos con un buen rendimiento, es la incorporación de un contacto adecuado. Para el nitruro de galio, debido a una gran variedad de estudios existentes en cuanto a la función de trabajo entre el metal y el semiconductor, es conocido el contacto necesario para las diferentes conductividades tanto tipo-p como tipo-n del GaN. Para el tipo-p los mejores candidatos son níquel-oro (Ni/Au), platino-níquel-oro (Pt/Ni/Au). Mientras que para el tipo-n se colocan capas de Titanio/Aluminio (Ti/Al), Titanio/plata (Ti/Ag) los cuales presentan un alto de barrera schottky de 0.4-0.5 eV, con espesores de depósito menores a los 100 nm y con tratamientos térmicos (por un tiempo corto cercano a los 30 segundos) de 600°C a 900°C para disminuir la resistencia específica de contacto [38].

En los últimos años se ha tratado de fabricar celdas solares flexibles, con el objetivo de mejorar el rendimiento de los dispositivos y que éstos se puedan acoplar a diferentes espacios, existen ya reportes sobre celdas solares flexibles, pero en su mayoría utilizan sustratos que no soportan altas temperaturas.

Celdas solares de a-Si:H reportan valores de $V_{oc} = 0.8 \text{ V}$, $J_{sc} = 12.5 \text{ mA/cm}^2$ y $FF=55$. [39], otros reportes muestran celdas solares sobre un polímero (Polimida,PI) con a-Si [40], laipan zhu y colaboradores muestra una celda solar de óxido de zinc tipo-p (ZnO) con sulfuro de estaño tipo-n (SnS) sobre un sustrato de Terefalato de polietileno (PET), con $V_{oc} = 0.5 \text{ V}$ y $J_{sc} = 4.63 \text{ mA/cm}^2$ [41]. Son pocos los reportes

de heteroestructuras en sustratos flexibles, Sunghyun Moon y colaboradores utilizan un sustrato de GaAs tipo-p (p-GaAs) orientado en la dirección (100), con una estructura muy robusta alcanzando eficiencias de conversión de 21% [42].

Un sustrato que se propone para la fabricación de dispositivos superconductores es un sustrato flexible conocido como cinta Hastelloy C-276 (aleación de Ni-Mo-Cr), el cual tiene un punto de fusión entre 1270°C y 1390°C, tiene una estructura cúbica fcc, con parámetro de red $a=0.362$ nm y también puede ser utilizado como contacto [43, 44]. Por otra parte, en el laboratorio se ha estado trabajando con capas colchón de CeO_2 . El CeO_2 tiene una estructura cúbica tipo fluorita perteneciente al grupo espacial $Fm\bar{3}m$, con parámetro de red muy parecido al del silicio, de $a=0.541$ nm, con un ancho de banda electrónico de 3.5 eV y uno óptico de 5.4 eV [45], sus picos de emisión entre 400 y 500 nm lo hacen un excelente candidato para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [46]. Recientemente se ha buscado dopar este compuesto con diversas tierras raras como samario gadolinio y europio (Sm, Gd, Eu) para ampliar su espectro de emisión y favorecer en la eficiencia de diversos dispositivos [47, 48]. Mediante mediciones experimentales en el laboratorio ha sido posible obtener valores para su conductividad de $\alpha=3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ y movilidad de $\mu_n=3.5 \times 10^{-8} (\Omega \text{ m})^{-1}$ datos reportados en la tesis de licenciatura del Ing. Luis Eduardo Ríos Saldaña, de la carrera Ingeniería en Nanotecnología y Energías Renovables de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y en el XXVI IMRC con el trabajo "Influence of CeO2 buffer layer in the performance of Bi2S3/PbS solar cells by spin-coating and chemical bath deposition".

También se ha estado trabajando en el crecimiento de películas delgadas de silicio dopadas con aluminio (Si:Al), de las cuales se han obtenido parámetros como una conductividad de $\alpha=1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, una movilidad de portadores de carga $\mu_n= 11.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una densidad de portadores de $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ de tipo huecos, valores reportados en la tesis de licenciatura “Películas delgadas de Silicio dopado tipo p por sputtering para aplicaciones fotovoltaicas ” del alumno Diego González Vinaja.

En el presente trabajo se fabricará una hetero estructura GaN-n/Si-p/ CeO_2 sobre cinta hastelloy (el cual es un sustrato flexible), heteroestructura que hasta donde se sabe no se ha explorado, buscando darle una aplicación en celdas solares, partiendo de que ya se cuenta con un silicio tipo-p y que el GaN presenta una conductividad tipo-n incluso sin ser dopada.

1.3 Hipótesis

A partir de los materiales GaN-n, Si-p, CeO_2 , se puede fabricar una heteroestructura sobre cinta Hastelloy C-276 (flexible, aleación de Ni-Mo-Cr), la cual puede presentar efecto fotovoltaico.

1.4 Objetivos.

General

- Obtener un dispositivo flexible y caracterizar su potencial como heteroestructura fotovoltaica.

Específicos.

- Fabricación de la heteroestructura variando parámetros de crecimiento.
- Caracterización de la heteroestructura a partir de distintas técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido.
- Obtención de las gráficas de corriente contra voltaje para las heteroestructuras
- Análisis de la unión n-p formada por GaN-n y Si-p mediante la adición de un contacto de prueba.
- Obtención de la eficiencia de conversión del dispositivo.

CAPÍTULO II

2 Marco de referencia

2.1 Semiconductores.

Para entender el comportamiento de un electrón en una red cristalina, existen varias contribuciones de la mecánica cuántica que nos permiten tener una idea de cómo es el diagrama de bandas para un sólido cristalino, se parte de considerar la periodicidad de una red cristalina mediante el teorema de Bloch, y la solución de la ecuación de Schrodinger realizada por Kronig y Penny. Con estas consideraciones algo idealizadas se llega a la conclusión de que existen valores de energía para determinados k que no pueden ser ocupados por electrones (**Figura 2.1**).

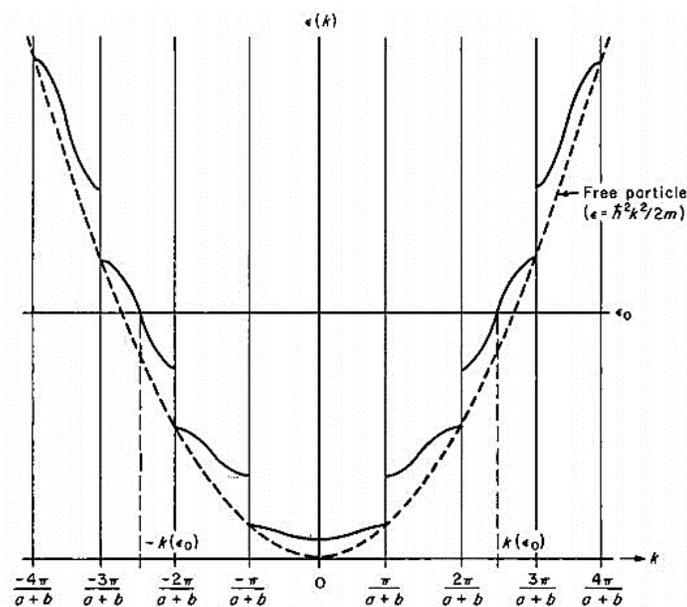


Figura 2.1. Representación del modelo de Kronig-Penny, tomado de referencia^[49]

Otros modelos que proporcionan una predicción más certera para un electrón dentro de un cristal real es la aproximación del electrón libre o enlace firme. En los que se incorporan dos conceptos importantes, la consideración de una masa efectiva, la cual se añade debido a que el momento p de un electrón en la banda de conducción está relacionado por la ecuación (2.1)

$$E = \frac{p^2}{2m_0} \quad (2.1)$$

Donde p es el momento de la partícula y m_0 es la masa del electrón libre. Debido al potencial periódico de los núcleos, la masa efectiva de un electrón m_n es diferente a la masa del electrón libre y está relacionada por

$$E = \frac{\bar{p}^2}{2m_n} \quad (2.2)$$

Donde \bar{p}^2 es el momento del cristal y el subíndice n hace referencia a la carga negativa del electrón, una expresión similar puede ser escrita para los huecos, pero con masa efectiva m_p [49].

Los materiales se clasifican en tres grupos de acuerdo con el número de electrones que ocupan en sus últimas bandas permitidas, estos son, conductores, semiconductores y aislantes. Para un aislante el número de electrones dentro del cristal es apenas el suficiente para llenar completamente cierto número de bandas

de energía y entre las bandas llenas y vacías se encuentra una región de energía prohibida, también llamada brecha de energía (E_g) tan ancha que es imposible que con cierta temperatura los electrones sean excitados desde la parte superior de la banda llena más alta (banda de valencia) a la base de la banda vacía más baja (banda de conducción).

En un conductor la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran tan cercanas, que los electrones pueden fácilmente comportarse como portadores de carga.

Un semiconductor, tiene la característica de que su brecha de energía es pequeña en comparación con la de un aislante por lo que es posible a ciertas temperaturas poder excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción generando así lo que se conoce como par electrón hueco. La esquematización para los tres materiales se presenta en la **Figura 2.2**

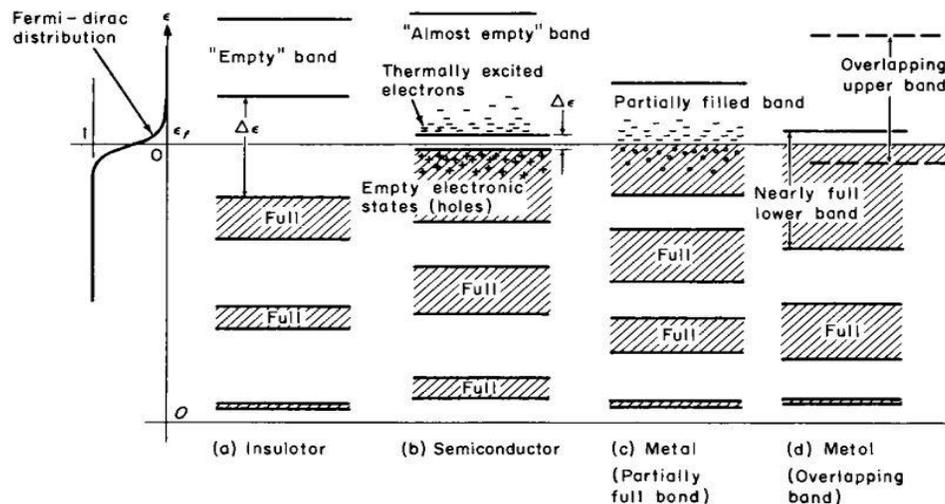


Figura 2.2. Esquematización de bandas de valencia y conducción en semiconductores conductores y aislantes [49].

Puede ocurrir en un semiconductor, al cual se le conoce como semiconductor indirecto, que el máximo de la banda de valencia no esté alineado con el mínimo de la banda de conducción, y que los electrones no solo necesiten un cambio de energía E_g , sino que también necesiten un cambio en el momento del cristal \bar{p} , como es el caso del Si (**Figura 2.3**) el cual tiene una brecha de energía de 1.12 eV, y que a diferencia de otros materiales como el GaAs o el GaN la banda de valencia y la de conducción están alineados, estos últimos reciben el nombre de semiconductores directos en los que una transición entre la banda de valencia y la de conducción no requieren un cambio en el momento del cristal.

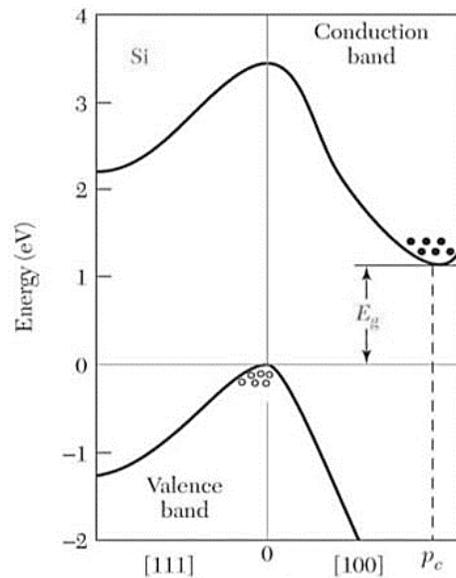


Figura 2.3. Diagrama de bandas para el silicio [50].

Esta diferencia entre estructuras de bandas directas e indirectas es muy importante para el diseño de diodos emisores de luz y láseres, debido a que requieren una alta eficiencia en cuanto a generación de fotones.

Un semiconductor intrínseco es aquel que contiene una pequeña cantidad de impurezas comparado con la generación de electrones y huecos, de otra manera es aquel semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica, comúnmente se le conoce a los huecos y electrones generados de esta manera como portadores intrínsecos de carga.

La probabilidad de que un estado electrónico con energía E sea ocupado por un electrón está dada por la función de distribución de Fermi-Dirac.

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F/kT)}} \quad (2.3)$$

En la cual E_F es el nivel de Fermi, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura en grados Kelvin [49].

El nivel de fermi es entonces la energía a la cual la probabilidad de ocupación por un electrón es exactamente la mitad.

Mediante el dopaje de un semiconductor con algún otro material, se puede tener un control de los portadores de carga mayoritarios que se quieren obtener, debido a esto se le conoce como semiconductor extrínseco. En un semiconductor tipo-n la concentración de portadores mayoritarios son electrones, un ejemplo es el dopaje con Arsénico (As) en el Si, siendo el silicio de la familia IV, tiene cuatro electrones de valencia y el As de la familia V, tiene cinco electrones de valencia, cuatro de sus electrones forman enlaces covalentes, y uno de ellos se enlaza al átomo de impurezas solo mediante fuerzas electrostáticas y por ende se puede ionizar fácilmente.

En un semiconductor tipo-p la concentración de portadores mayoritarios son huecos, si ahora al Si se dopa con átomos del grupo III, los cuales tienen tres electrones de valencia, estos forman enlaces covalentes con tres átomos cercanos pero el cuarto enlace siempre carece de un electrón, este hueco puede alejarse del sitio de la impureza debido a que un electrón de algún enlace covalente cercano puede llegar a ocupar el sitio de la impureza. Ambas situaciones se ilustran en la

Figura 2.4.

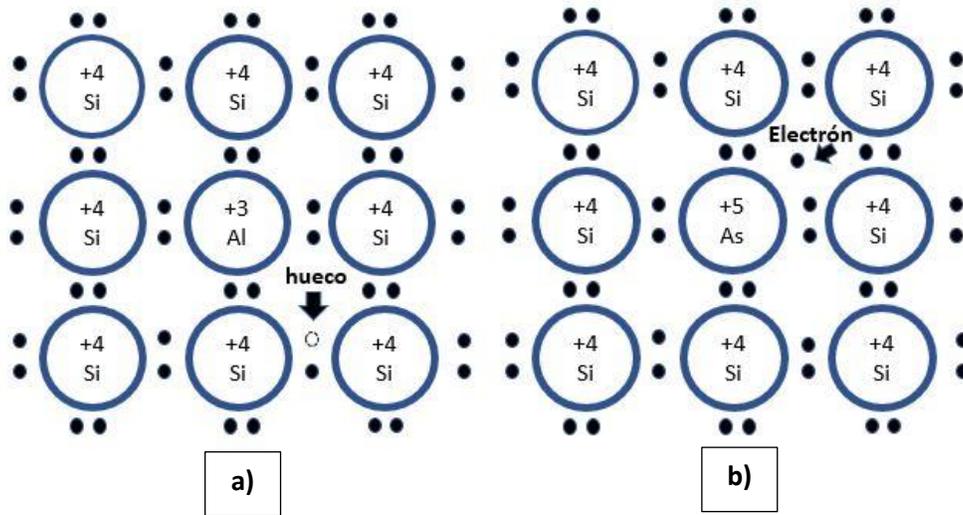


Figura 2.4. Dopaje en silicio para obtener **a)** semiconductor tipo-p, **b)** semiconductor tipo-n

Al dopar un semiconductor con impurezas el nivel de fermi sufre un desplazamiento hacia la banda de conducción si la concentración de portadores mayoritarios son electrones (tipo-n) o un desplazamiento hacia la banda de valencia si la concentración de portadores mayoritarios son huecos (tipo-p), esto debido a la compensación que debe de haber de acuerdo a la probabilidad de ocupación de estados esto se ejemplifica en la **Figura 2.5.**

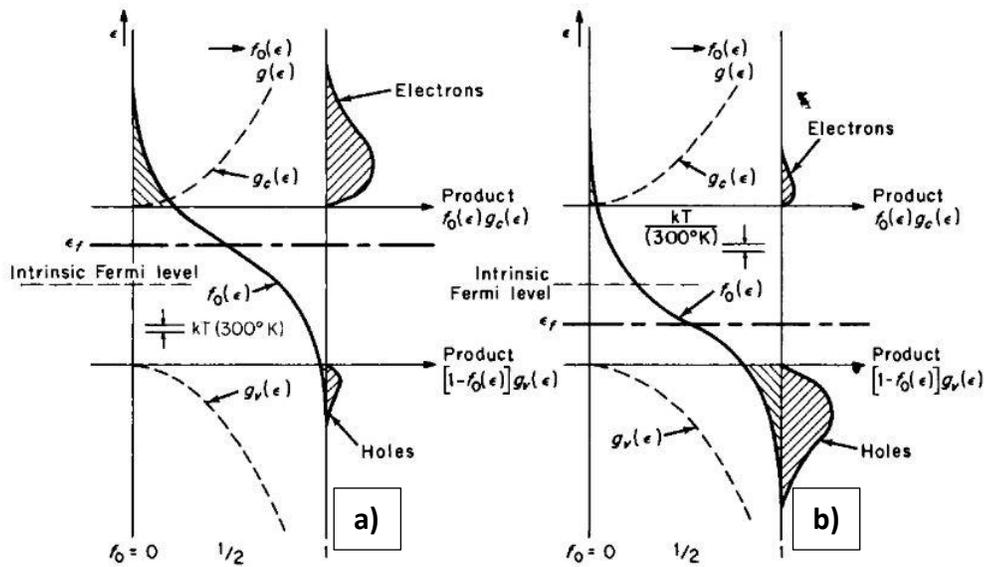


Figura 2.5. Desplazamiento del nivel de Fermi debido impurezas **a)** semiconductor tipo-n **b)** semiconductor tipo-p [49].

La densidad electrónica, es decir el número de electrones por unidad de volumen, se puede obtener integrando el producto de la densidad de estados energéticos permitidos $N(E)$ por la función de distribución de Fermi $F(E)$.

$$\eta = \int_0^{E_{top}} N(E)F(E)dE \quad (2.4)$$

la densidad de portadores intrínseca puede ser calculada con la siguiente ecuación

$$\eta_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-(E_g/2kT)} \quad (2.5)$$

Donde N_c y N_v son las densidades efectivas de estados en la banda de conducción y en la banda de valencia respectivamente, y $\sqrt{N_c N_v}$ es un valor muy parecido para todos los semiconductores, del orden de $1.706 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ [49].

La densidad de portadores para un semiconductor tipo-n está relacionada con la conductividad el material y con su movilidad de la forma

$$\eta_n = \frac{\sigma}{e\mu_n} \quad (2.6)$$

Así se puede obtener un cálculo de donde se encuentra ubicado el nivel de fermi debido a la concentración del dopaje utilizando la siguiente ecuación.

$$E_{Fn} = E_{Fi} + kT \ln\left(\frac{\eta_n}{\eta_i}\right) \quad (2.7)$$

En donde E_{Fi} corresponde al nivel de Fermi intrínseco y tiene el valor de $E_g/2$.

Esta expresión es muy útil para obtener la función de trabajo de un material, y así poder establecer un dopaje adecuado para los semiconductores con los que se esté trabajando.

2.2 Unión p-n

Cuando un semiconductor tipo-p se pone en contacto con un semiconductor tipo-n forman lo que se conoce comúnmente como unión p-n, donde los huecos del semiconductor tipo-p tienden a difundirse en el material tipo-n, y los electrones de

este último se difunden en el material tipo-p y debido a esto se produce un campo eléctrico que contrarresta este proceso de difusión. A la región formada debido a este proceso de difusión se le conoce como zona de deserción donde el flujo neto de corriente en estado de equilibrio es cero, y los niveles de fermi tienden a alinearse y permanece constante como se ilustra en la **Figura 2.6**

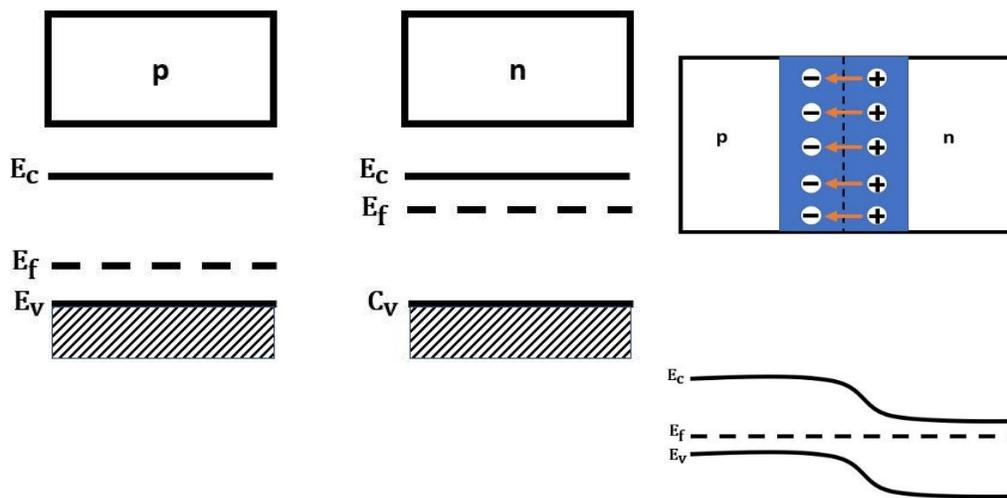


Figura 2.6 Unión p-n, zona de deserción y campo eléctrico interno.

Una de las características más importantes de una unión p-n es que puede rectificar, es decir permitir el flujo de corriente solo en una dirección. La **Figura 2.7** muestra la gráfica de corriente contra voltaje de una unión p-n de silicio [50]. A una polarización directa al aumentar el voltaje aumenta la corriente rápidamente, mientras que, para una polarización inversa, no hay flujo de corriente o esta es muy pequeña hasta cierto voltaje conocido como voltaje de ruptura inverso, en el que la corriente se dispara drásticamente.

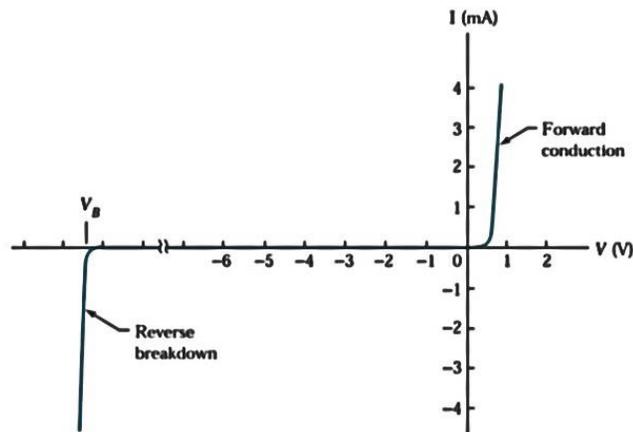


Figura 2.7 Corriente contra voltaje para una unión p-n de silicio [50].

Para poder entender un poco, que ocurre con la polarización directa e inversa, primero hay que mencionar que, asociado con el campo eléctrico en la zona de deserción, existe un potencial V_{bi} , el cual se obtiene de integrar dicho campo eléctrico.

La **Figura 2.8 a)** muestra que la diferencia de potencial entre la parte p y la parte n esta dado por qV_{bi} . Si se aplica un voltaje positivo a la parte p respecto a la parte n se dice que la polarización es directa, y de acuerdo con la ley de Kirchoff, el potencial electrostático total decrece por una cantidad de V_F , por lo que la zona de deserción disminuye **Figura 2.8 b)**.

Caso contrario a lo que ocurre cuando se aplica un voltaje positivo al lado n con respecto al lado p, en esta configuración conocida como polarización inversa, la zona de deserción tiende a ampliarse y el potencial electrostático se incrementa por V_R **Figura 2.8 c)**

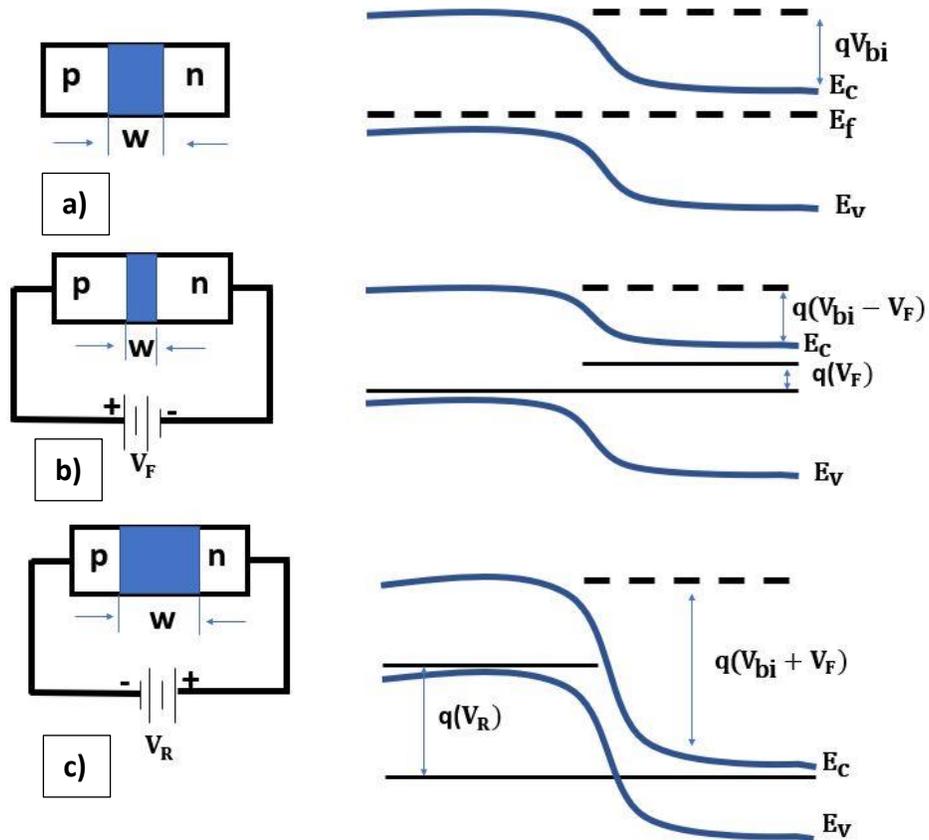


Figura 2.8. Ancho de la zona de deserción, **a)** sin voltaje aplicado, **b)** polarización directa **c)** polarización inversa.

Una unión p-n es la base para una gran variedad de dispositivos como diodos rectificadores, diodos emisores de luz (LEDs), diodos láser, fotodetectores, transistores de unión bipolar (BJTs), transistores de heterounión bipolar (HBTs) y celdas solares.

2.3 Celdas solares.

Una celda solar es un dispositivo basado en una configuración tipo diodo que convierte la energía solar en energía eléctrica. Las celdas solares se clasifican en tres generaciones, la primera generación donde las celdas estaban conformadas por obleas enteras principalmente de Si con las que se obtenían eficiencias entre 12 y 16 %. Si la oblea está compuesta por granos de cristal, se conoce como celda solar multicristalina y la producción de celdas solares con estas características es más barato, lo que las hace competitivas con las celdas de primera generación. La segunda generación de celdas solares se conforma por películas delgadas basadas en silicio amorfo (a-Si), silicio multicristalino (mc-Si), Teluro de Cadmio (CdTe), selenio-indio-cobre (CIS) y seleniuro de indio galio cobre (CIGS). Además, tienen una ventaja en estética visual, debido a que tienen espesores que van desde 1 a 300 μm , lo que las hace más aplicables a ventanas, automóviles, integraciones de edificios entre otras y se pueden crecer también en sustratos flexibles.

Las celdas solares de tercera generación están compuestas por películas delgadas que tienen espesores del orden de nanómetros, son celdas fabricadas en laboratorios con técnicas de crecimiento controladas, es aquí donde se encuentran las celdas de multi unión, las celdas basadas en polímeros con eficiencias de conversión entre 2.4% y 8% [51] y celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC).

Las celdas conformadas por una heteroestructura se forman mediante el apilamiento de varias capas, donde cada capa puede ser de materiales diferentes y

fabricada por distintas técnicas de crecimiento. La **Tabla 2.1** muestra algunas heteroestructuras basadas en silicio, con su eficiencia de conversión.

Tabla 2.1 Eficiencias para heteroestructuras basadas en silicio.

Heteroestructura	Eficiencia de conversión η (%)
a-Si/cSi [⁵²]	25%
InGaN/Si [⁵³]	35.01%
InGaN/GaN (MQW) [³²]	2.95%
InGaN/GaN sobre SiCN/Si(111) [³⁶]	5.95%
InGaN/AlN/SiO ₂ [³⁷]	8.3%

La **Figura 2.9** reporta las eficiencias para los distintos tipos de celdas por parte del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL).

Best Research-Cell Efficiencies

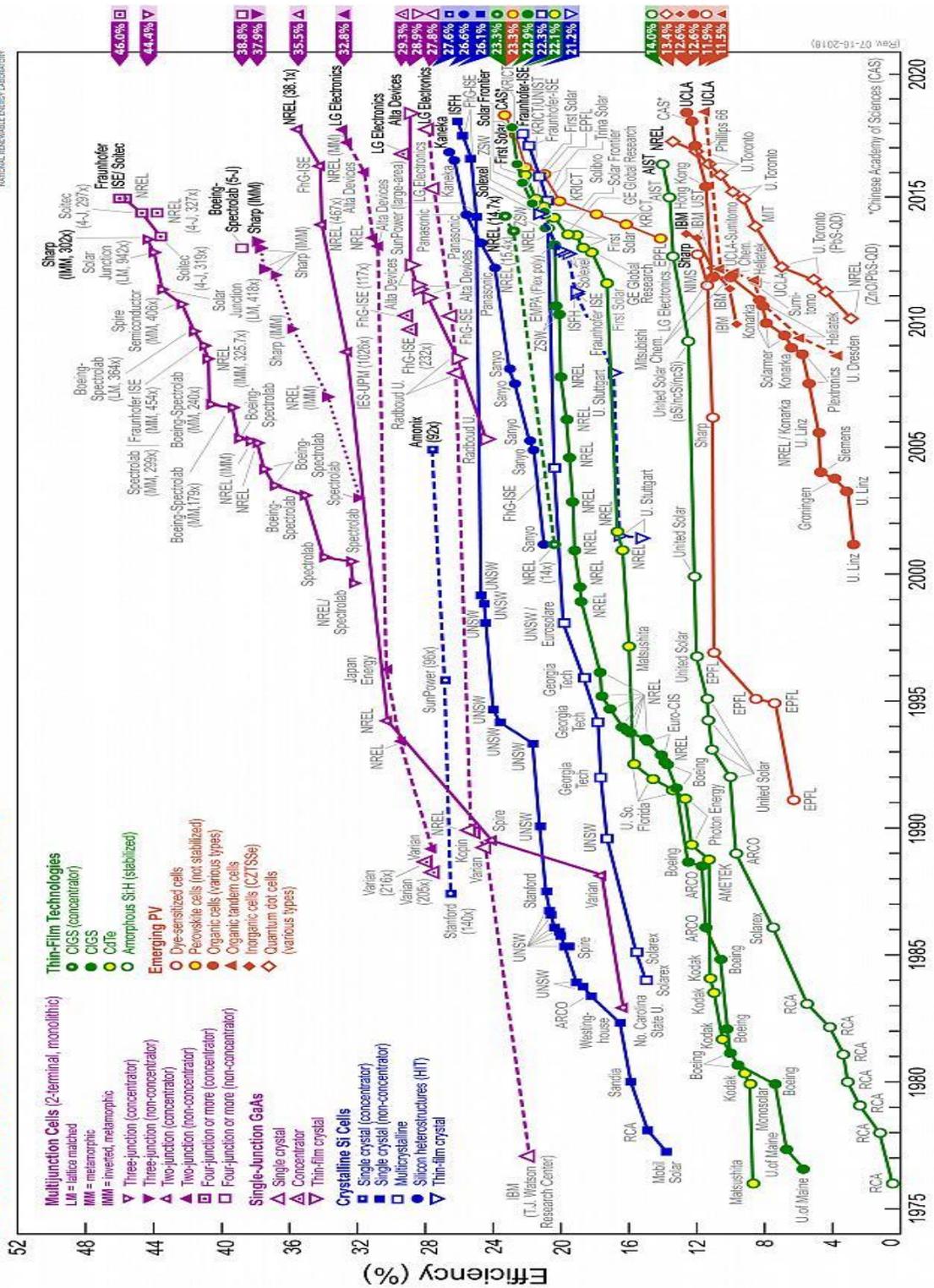


Figura 2.9 Eficiencias reportadas (NREL).

La elección de los materiales semiconductores adecuados para la fabricación de una celda solar depende en gran medida de su ancho de banda prohibida, ya que esto delimitará la absorción de fotones provenientes de la luz solar y se verá reflejado en el rendimiento del dispositivo.

Una configuración para una celda simple consiste en la unión de dos materiales uno tipo-p y el otro tipo-n, donde uno cumple la función de absorbedor que es donde se generan los portadores de carga y el otro sirve como ventana, es decir que con el ancho de banda de este último se puede abarcar un rango mayor del espectro solar emitido, un esquema de una configuración simple se puede observar en la **Figura 2.10**.

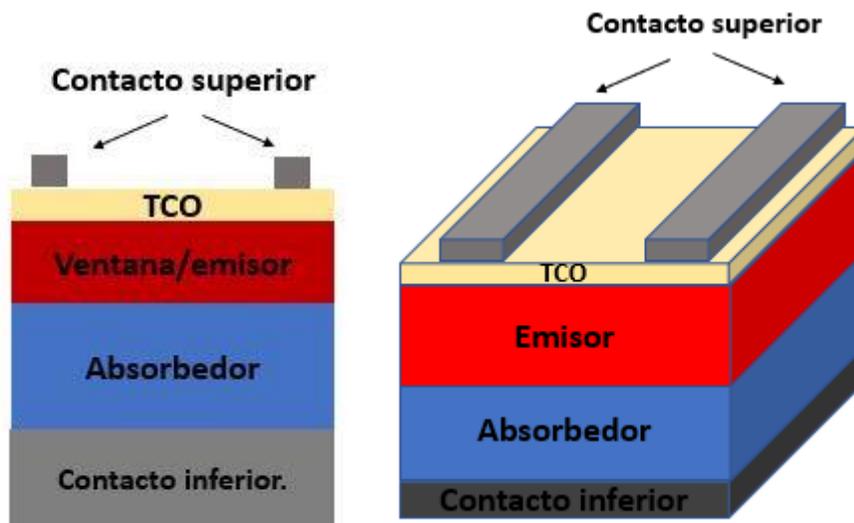


Figura 2.10. Configuración simple para una celda solar.

El principio de operación de una celda solar se basa en el efecto fotovoltaico, el cual consiste en la absorción de un fotón incidente de la luz, la generación de un par electrón hueco por medio de éste y la producción de una corriente eléctrica.

Para poder conocer el rendimiento de una celda solar es necesario conocer la irradiancia solar que llega al planeta. De acuerdo con la ubicación que se tenga en el globo terráqueo la cantidad de irradiancia que llega a distintos puntos puede variar, por lo que para comparar entre la eficiencia de dispositivos es necesario tener estándares de medición. AM0 es el espectro de la luz que se observaría fuera de la atmosfera, AM1 es el espectro que se tendría sobre la cabeza y AM1.5 es el espectro de la luz a un ángulo de 48.2° respecto a la normal de la superficie y cuya irradiancia es de 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2), esta última es la más utilizada para comparar el rendimiento de las celdas solares. La **Figura 2.11** muestra el espectro correspondiente para las irradiancias AM0 y AM1.5

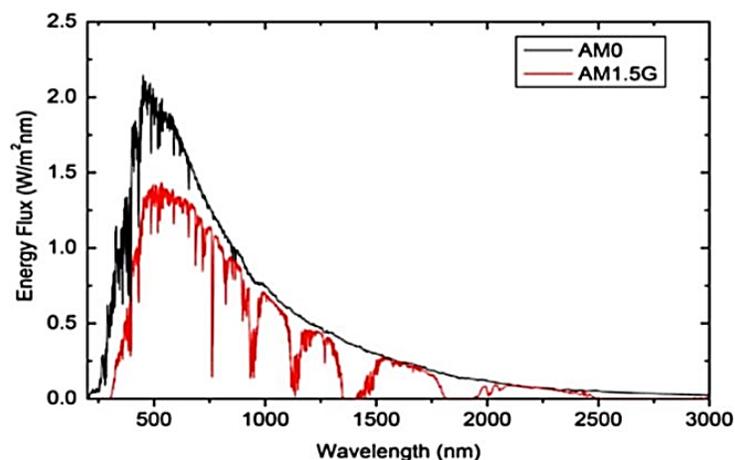


Figura 2.11. Estándares de medición AM0 y AM1.5G [54].

La **Figura 2.12** muestra la importancia del ancho de banda de cada elemento de la celda, ya que solo longitudes de onda menores a este, será aprovechado para la generación de pares electrón-hueco.

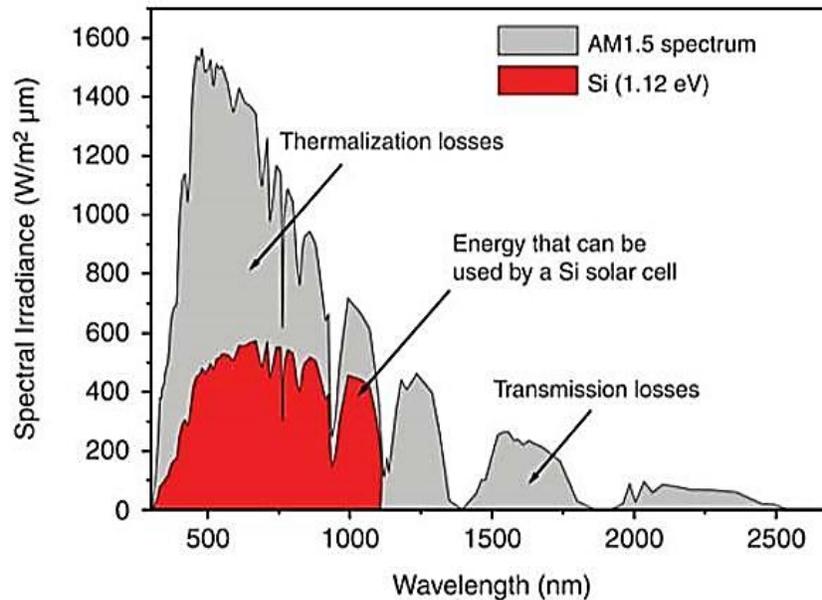


Figura 2.12. Espectro AM1.5 y aprovechamiento del ancho de banda del silicio

[55].

Una herramienta de análisis muy útil para obtener el rendimiento de una celda solar es una gráfica de corriente contra voltaje (I-V) (**Figura 2.13**).

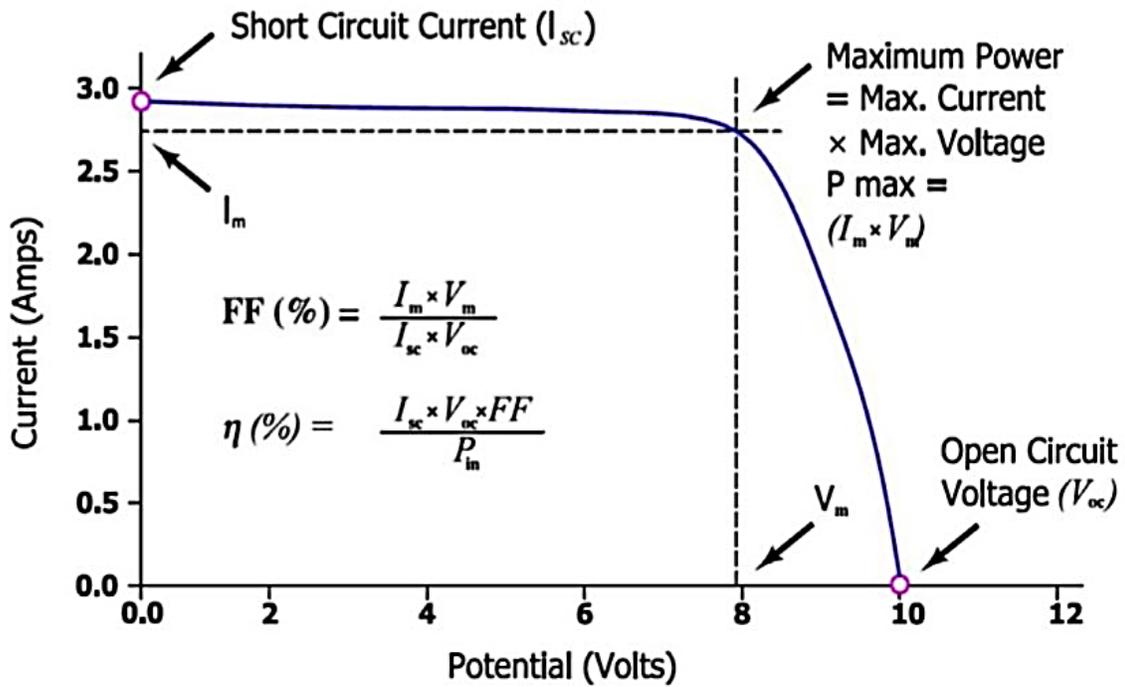


Figura 2.13. Curva de corriente contra voltaje (I-V) para una celda solar [54].

La grafica se extiende, desde la corriente en corto circuito o densidad de corriente en corto circuito (a cero volts), hasta el voltaje en circuito abierto (a corriente cero).

Cuatro parámetros fundamentales pueden ser obtenidos de la gráfica de (I-V), los cuales incluyen la corriente en corto circuito (I_{sc}), el voltaje en circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión (η).

Donde el factor de forma este dado por.

$$FF = \frac{I_m * V_m}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (2.8)$$

Y la eficiencia de la celda

$$\eta(\%) = \frac{P_{max}}{P_{in}} * 100 \quad (2.9)$$

En términos de la densidad de corriente el comportamiento (J-V) para una celda solar está dado por [56].

$$J = J_0 * \exp\left[\frac{q}{AkT}(V - RJ)\right] + GV - J_L \quad (2.10)$$

Partiendo de esta ecuación, si se obtiene dJ/dV graficada contra V , es posible obtener el valor de la conductancia cuando esta cruza por cero.

Donde la densidad de corriente de carga J_L , la resistencia en serie R y la conductancia en derivación G forman parte del circuito equivalente que se forma con el diodo.

Si se obtiene la dV/dJ a partir de (2.10) y despejando correctamente, se obtiene la siguiente ecuación.

$$\frac{dV}{dJ} = R + \frac{AkT}{q} (J + J_L)^{-1} \quad (2.11)$$

La densidad de corriente de saturación J_0 esta dada por.

$$J_0 = J_{00} \exp\left(-\frac{\Phi_b}{AkT}\right) \quad (2.12)$$

Con el factor de idealidad A , el alto de barrera ϕ_b y J_{00} que depende del mecanismo de recombinación que gobierna la corriente directa. Combinando las ecuaciones anteriores para $G \ll J_L/V_{oc}$, se obtiene que

$$J_0 = J_{00} \exp\left(-\frac{\phi_b}{AkT}\right) \quad (2.13)$$

Un objetivo en la obtención de estos parámetros es identificar el tipo de pérdidas que ocurren en la celda, las cuales pueden ser por recombinación, lo que limita el voltaje en circuito abierto, pérdidas parásitas, provocadas por la resistencia en serie y conductancia en derivación, que afectan principalmente al factor de llenado (FF) y finalmente, pérdidas ópticas, las cuales delimitan la generación de portadores y por ende la corriente en corto circuito. Un análisis para obtener el comportamiento del diodo se puede realizar a partir de las curvas de corriente contra voltaje, dónde el factor de idealidad A puede ser obtenido y valores en el rango $1.3 \ll A \ll 2$ indican un buen comportamiento para un diodo de silicio [56].

CAPITULO III

3. Técnicas de caracterización y crecimiento.

3.1 Espectroscopía raman.

En 1926 Chandrasekhra Venkata Raman descubrió el fenómeno de esparcimiento inelástico de la luz utilizando la luz solar como fuente de excitación, un telescopio como colector y sus ojos como detector. En sus inicios las fuentes de excitación eran lamparas de mercurio, helio o bismuto, y estas tenían el inconveniente de ser de muy baja intensidad. Dos avances importantes fueron los que permitieron optimizar y mejorar esta técnica de caracterización, uno fue la invención del láser en 1962 y la mejora en cuanto al sistema de detección, lo que permitió optimizar el análisis de los datos.

Es importante saber que la espectroscopia raman, se basa en la interacción luz-materia, por lo que es necesario presentar una serie de parámetros que describen el comportamiento de una onda.

Una onda electromagnética propagándose en la dirección z cuya componente eléctrica está en la dirección X y perpendicular a ella está la componente magnética en la dirección Y, se puede observar en la **Figura 3.1**.

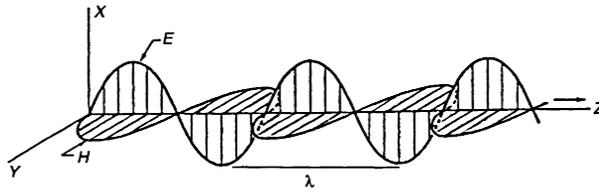


Figura 3.1. Onda electromagnética propagándose en la dirección z [57].

El campo eléctrico en función del tiempo (t) está dado por.

$$E = E_0 \cos 2\pi vt. \quad (3.1)$$

Donde E_0 es la amplitud, la distancia entre dos puntos a la misma fase en ondas sucesivas se le conoce como longitud de onda λ

$v = c/\lambda$ es el número de ondas que recorre la luz en un segundo (conocido como frecuencia y está dada en “Hertz” (Hz)).

Otro parámetro de gran importancia es el número de onda (“*wavenumber*”)

$$\bar{\nu} = v/c = 1/\lambda(\text{cm}^{-1}) \quad (3.2)$$

Cualquier sistema que se mueve alrededor de una posición de equilibrio puede ser descrito como un oscilador armónico. En mecánica cuántica la vibración de una molécula diatómica con masa μ y potencial expresado por $V = \frac{1}{2}Kq^2$ tiene su ecuación de Schrödinger de la siguiente manera

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}Kq^2 \right) \psi = 0 \quad (3.3)$$

Resolviendo esta ecuación con la condición de que ψ debe de ser un valor continuo y finito, obtenemos los siguientes valores propios.

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = hc\bar{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.4)$$

Donde n se conoce como número cuántico vibracional. Y esta ecuación nos dice que el nivel mínimo con n=0 corresponde a un valor de $E_0 = h\nu/2$.

Si una molécula interactúa con un campo electromagnético una transferencia de energía del campo a la molécula puede ocurrir solo si se satisface la condición de frecuencia de Bohr, la cual está dada por.

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (3.5)$$

Es decir que el número de onda es directamente proporcional a un cambio ΔE de energía, ya sea mediante un proceso de absorción es decir de un estado de menor energía E_1 a uno de mayor energía E_2 o emisión de E_2 a E_1 .

Cuando un haz de luz interactúa con una muestra ocurre un fenómeno llamado esparcimiento, la luz esparcida es por lo regular observada en la dirección perpendicular al haz incidente. Este se clasifica en dos tipos, esparcimiento Rayleigh, el cual es demasiado intenso y tiene la misma frecuencia que el haz incidente (ν_0), y esparcimiento Raman el cual es muy pequeño del orden de 10^{-5} respecto al haz incidente y con un cambio en frecuencia el cual está dado por $\nu_0 + \nu_m$ y $\nu_0 - \nu_m$ conocidos como efecto anti-Stokes y Stokes respectivamente. Donde (ν_m) es la frecuencia vibracional de la molécula en cuestión. La **Figura 3.2** muestra las líneas características de un espectro Raman, teniendo sin un cambio en la frecuencia el esparcimiento Rayleigh.

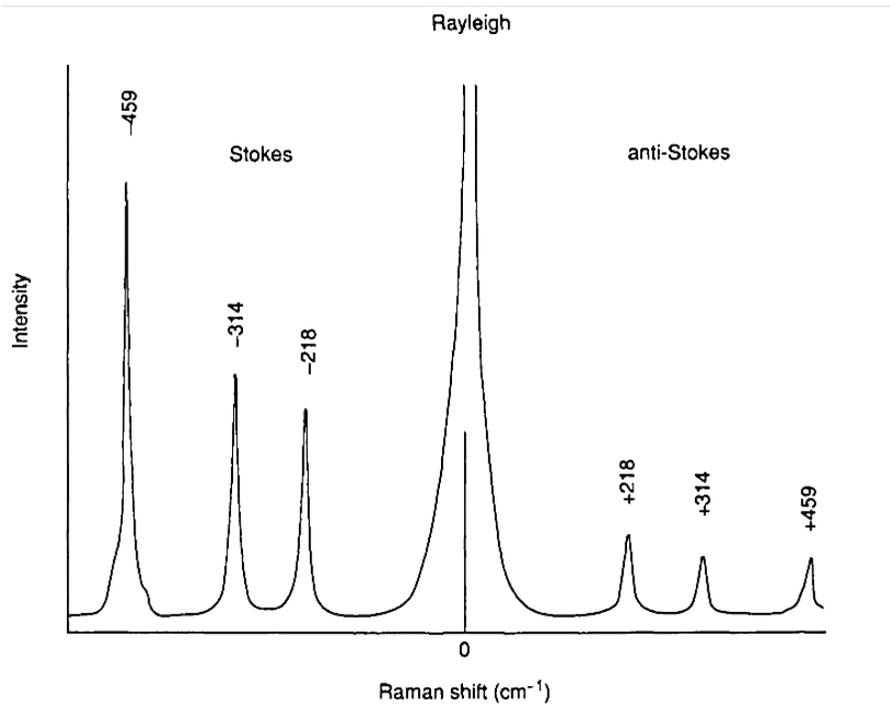


Figura 3.2 Líneas de intensidad para esparcimiento Rayleigh y Raman [57].

En el presente trabajo, se utilizó un microscopio Raman Xplora plus **Figura 3.3**, el cual cuenta con dos láseres con longitudes de onda de 785nm y 532nm, y tres magnificaciones de 10X, 20X y 100X.



Figura 3.3 Equipo raman utilizado.

3.2 Rayos X.

El uso de la difracción de los rayos X como herramienta de análisis en la estructura de un cristal data del año 1912, cuando M. Laue propuso irradiar un cristal con rayos X con el objetivo de ver si la interacción entre el haz y la estructura interatómica podría provocar interferencia. Esto con el objetivo de comprobar la naturaleza ondulatoria de los rayos X que había sido descubierta por W.C Röntgen 17 años antes. El experimento fue todo un éxito, por lo que se le otorgó el premio nobel de física en 1914, por el descubrimiento de la difracción de rayos X por cristales.

El proceso de generación de rayos X consiste en bombardear un objeto metálico, comúnmente llamado blanco, con electrones de alta energía. Si existe un potencial V_0 entre el cátodo y el ánodo de un tubo de rayos X, los electrones adquieren una energía eV_0 (donde e es la carga del electrón) al llegar al ánodo. El cuanto energético de rayos X que pueden producir tales electrones es aquel para el que la energía del cuanto $h\nu$ es igual a eV_0 . Así podemos decir que

$$eV_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (3.6)$$

Donde $h=4.1356 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ es la constante de Planck, y esta longitud depende del material que se utiliza como blanco para producir los rayos x, para un blanco de cobre a 35KV su $K_\alpha=1.54\text{Å}$, para uno de molibdeno es $K_\alpha=0.7\text{Å}$, para el Bromo (Br) su $K_\alpha=1.03 \text{ Å}$. Esta magnitud es del orden de las distancias interatómicas que

existen en un cristal lo cual es fundamental para poder observar los efectos de difracción.

En la **Figura 3.4** podemos observar el proceso de generación de rayos X, los cuales se generan por el desprendimiento de un electrón de las capas internas del átomo mediante un electrón con alta energía y una ocupación de este espacio por otro electrón que se encuentra en una capa superior, la transición de un electrón de una capa de mayor energía a una de menor energía produce la emisión de rayos X.

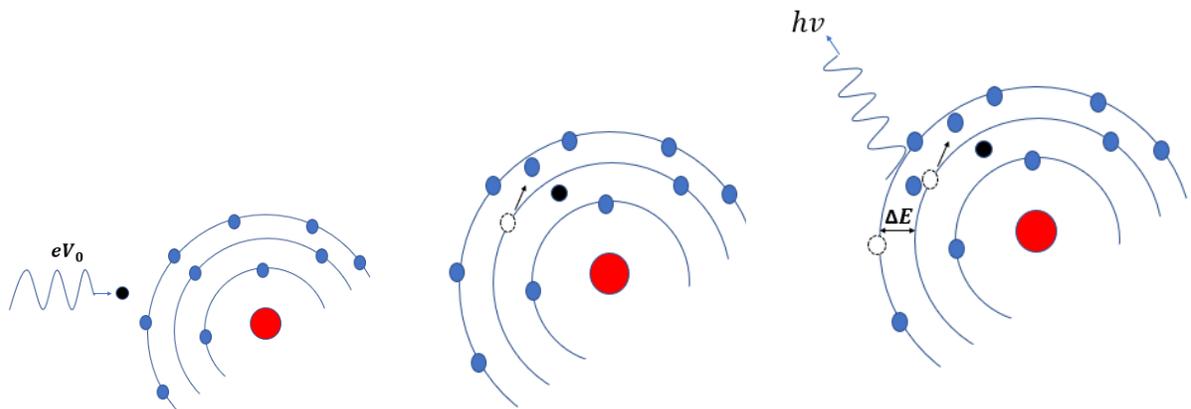


Figura 3.4 Esquema para la formación de rayos X.

Cuando un haz de rayos X interactúa con un patrón ordenado de átomos (**Figura 3.5**), cuya separación entre dichos planos es del orden de la longitud de onda del haz, se genera interferencia constructiva siempre y cuando se satisfaga la condición de Bragg.

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (3.7)$$

De donde θ es el ángulo formado entre el plano atómico y el haz incidente, y d_{hkl} es la distancia entre los distintos planos la cual está en función de los índices de miller, y los parámetros de red correspondientes a cada red primitiva.

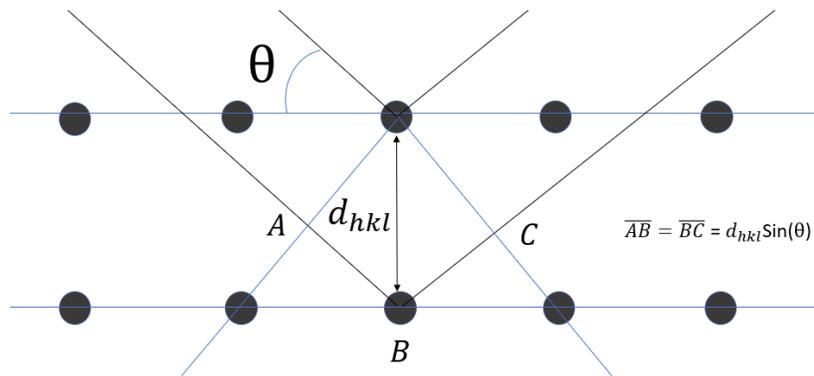


Figura 3.5. Plano interatómico, ángulo de incidencia y distancia interplanar.

Para una red hexagonal como es el caso de la estructura tipo wurtzita para el GaN, la distancia d_{hkl} esta dada por

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3(a^2)} + \frac{(l^2)}{c^2} \quad (3.8)$$

Para la caracterización mediante rayos X de las estructuras, se utilizó un difractómetro Empyrean- MarvelnPanalytical (**Figura 3.6**), utilizando una radiación K_{α} = 1.54 Å de un tubo de rayos X de cobre, operando a 30 mA y 40 kV.



Figura 3.6. Difractómetro utilizado para la caracterización de las muestras.

3.3 Difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED).

RHEED, es una herramienta importante que utiliza la difracción de electrones por átomos de superficie proporcionando información sobre su estructura cristalina y la orientación del material. Una superficie cristalina, tiene una matriz bidimensional de barras de red recíproca que satisfacen las condiciones de interferencia constructiva.

La relación entre el espacio de las barras de la red recíproca (a^*) y la distancia entre patrones en la pantalla RHEED (r). Está relacionada por.

$$r = \frac{a^* \lambda L}{2\pi} \quad (3.9)$$

Donde L es la distancia entre el punto de incidencia y la pantalla como se ilustra en la **Figura 3.7**.

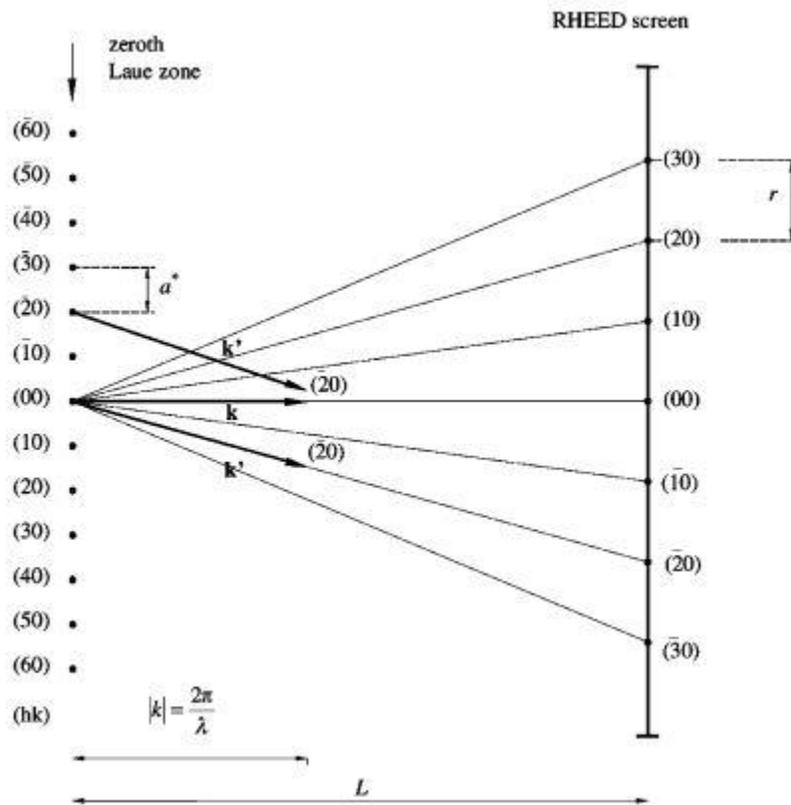


Figura 3.7 Relación entre red recíproca y distancia entre los patrones de una pantalla RHEED.

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopia involucra el estudio de objetos que son demasiado pequeño para ser examinados con el ojo humano, estos objetos pueden ser del orden de micrómetros (10^{-6} m) y del orden de nanómetros (10^{-9}). En un microscopio electrónico de barrido (SEM), una muestra es bombardeada con electrones de alta energía, los cuales son producidos mediante un filamento de tungsteno (W) (puede ser también Hexa boruro de lantano (LaB_6) o una fuente de emisión de campo (FEG)) el cual se eleva a una temperatura de 2700 K, temperatura a la cual el W emite electrones hacia el vacío circundante por un proceso conocido como emisión termoiónica. Los electrones, los cuales tienen energías en el rango de 0.2keV a 40KeV son guiados mediante lentes magnéticas hacia la muestra. La interacción entre electrones y materia se clasifica en dos tipos, elástica e inelástica, en la interacción elástica no existe transferencia de energía del electrón a la muestra, por lo que éste deja la muestra a la misma frecuencia a la que incidió. Por otro lado, en la interacción inelástica si existe transferencia de energía entre el electrón incidente y los electrones de la muestra, generando así electrones secundarios los cuales pueden ser detectados y permiten reconstruir una imagen superficial de la muestra.

Para obtener los espesores de las muestras, se vieron los perfiles con un microscopio (Dual beam) Helios G4 CX-FEI **Figura 3.8** operando a 25 KV y magnificaciones de 16 000X, con el haz de electrones.



Figura 3.8. Microscopio Dual Beam Helios G4 CX.

3.5 Recubrimiento por centrifugación (Spin coating).

El recubrimiento por centrifugación es un proceso simple para depositar capas delgadas uniformes sobre algún sustrato. El sustrato que se recubre se sujeta mediante un accesorio giratorio succionándolo por medio de vacío y la solución que pretende recubrir el sustrato se coloca gota a gota sobre este cuando no está en movimiento (deposito estático), o en una etapa donde el sustrato gira lentamente (depósito dinámico). Las soluciones precursoras son preparadas comúnmente por síntesis simples como lo es el método de sol-gel, ya que la viscosidad de la solución precursora es importante para poder controlar el espesor de la capa.

En el proceso de recubrimiento se coloca gota a gota la solución precursora ya sea en el centro ó esparcida sobre la superficie del sustrato, posteriormente se hace rotar el sustrato para que la solución se esparza uniformemente. Se puede tener un control del espesor de la película variando parámetros como el número de revoluciones por minuto, la aceleración, el número de repeticiones del depósito, el tiempo de secado entre depósito y en algunos casos, se aplica un horneado en mufla para la cristalización de la capa depositada.

Para el presente trabajo se utilizó un equipo spin coating (Laurell-ws650MZ-23NPPB) para el crecimiento de la muestra **Figura 3.9 a).** y el para el horneado de las muestras se utilizó una mufla Felisa-FE 340 **Figura 3.9 b).**

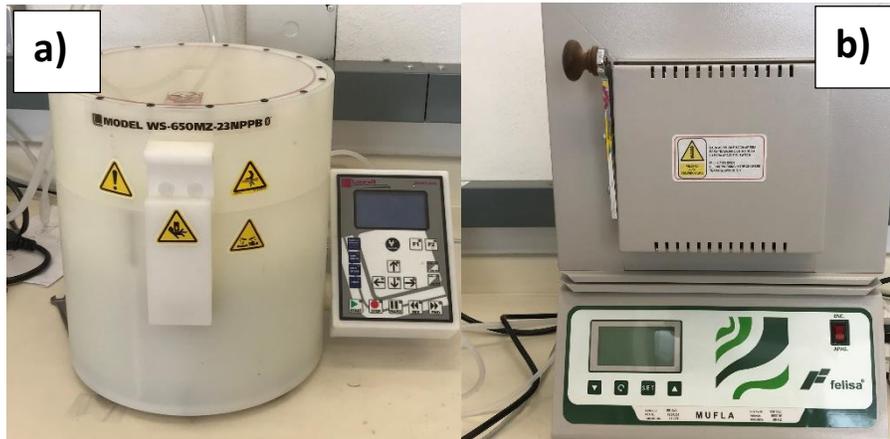


Figura 3.9. a) Equipo spin coating utilizado **b)** Mufla para el horneado de las muestras.

3.6 Pulverización catódica (sputtering).

El método de pulverización catódica consiste en bombardear un material que comúnmente se conoce como blanco, con partículas energéticas y la colisión entre estas partículas energéticas y el blanco produce el desprendimiento de electrones del material.

Para el proceso de pulverización el blanco se coloca sobre el cátodo el cual está en constante enfriamiento y el sustrato, sobre el que se depositarán los electrones desprendidos del blanco, se coloca en el ánodo. Para el desprendimiento de

electrones del blanco se utilizan iones de un compuesto que no reaccione con éstos, uno de los más utilizados es el Argón (Ar^+), el cual se utiliza con un flujo controlado.

Finalmente, los átomos desprendidos del blanco son inducidos al sustrato mediante la aplicación de un voltaje de corriente directa entre el cátodo y el ánodo lo que se conoce como DC sputtering. En ocasiones dependiendo del blanco utilizado, la aplicación de un voltaje produce la generación de una carga superficial de iones positivos por lo que para ciertos materiales se utilizan fuentes de radio frecuencia, lo que comúnmente se conoce como RF Sputtering.

Para los depósitos de realizados en el presente trabajo, se utilizó un equipo montado en el laboratorio el cual cuenta con blancos de Silicio (Si), Aluminio (Al). El equipo cuenta con fuentes de radio frecuencia para el Si y Al y con una fuente de DC para metales como Niquel (Ni) y Titanio (Ti). Cuenta con una bomba que permite llegar a vacíos de entre 10^{-6} y 10^{-8} torr y los blancos son bombardeados con iones argón (Ar^+) mediante un flujo de argón controlado. Una imagen del equipo se puede observar en la **Figura 3.10**.

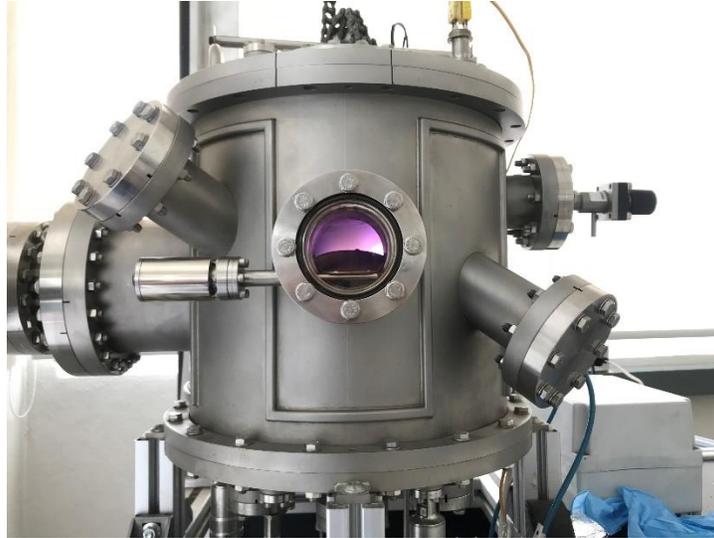


Figura 3.10. Sputtering utilizado para el crecimiento de películas de Si dopadas con aluminio.

3.7 Epitaxia por haces moleculares (MBE).

Epitaxia por haces moleculares es una técnica de crecimiento para el depósito de películas delgadas que permite tener un control composicional preciso y estructuras cristalinas altamente acomodadas. El termino epitaxia proviene del griego “epi” “taxi” que significa organizarse. Es utilizada para el crecimiento de compuestos III-V y compuestos III-N como lo son el nitruro de galio (GaN), nitruro de indio (InN), nitruro de aluminio (AlN), arsenuro de galio (GaAs) y compuestos ternarios como InGaAs entre otros. EL termino haz significa que los elementos evaporados (átomos ó moléculas) no interactúan entre si o con los gases de la cámara de vacío hasta que

inciden en el sustrato debido a sus trayectorias libres. Esta técnica permite crecer capas muy delgadas alternadas con espesores de hasta 10 Å y la orientación y crecimiento puede ser monitoreada mediante RHEED con la incorporación de un cañón de electrones y una pantalla fosforescente.

El sistema consiste en una cámara de crecimiento de acero inoxidable conectada a otras cámaras mediante compuertas, las cuales sirven para introducir el sustrato, evitar la contaminación de la cámara principal. Los materiales de deposición son producidos en celdas especiales (celdas de efusión) en las que se puede llegar a temperaturas cercanas a los 1100°C y por ende a la evaporación de éste. La incorporación de un flujo de nitrógeno requiere una fuente de radiofrecuencia para disociar las moléculas y que estas puedan reaccionar con el haz. La cámara utiliza bombas de ultra alto vacío (entre 10^{-9} y 10^{-12} torr.) para obtener una alta pureza del compuesto en cuestión debido a que es importante la trayectoria libre del haz molecular. También la temperatura del sustrato puede ser controlada, y es por las elevadas temperaturas que se manejan por lo que el equipo debe de contar con un sistema de enfriamiento.

El sistema de crecimiento utilizado en el laboratorio **Figura 3.11** cuenta con celdas de efusión de galio, Indio, magnesio y tiene incorporado un flujo de nitrógeno, por lo que cuenta también con una fuente RF. Tiene una cámara de introducción y el porta sustrato que restringe el área máxima de crecimiento a un centímetro cuadrado. Cuenta también con una fuente de electrones y una pantalla fosforescente para el monitoreo mediante RHEED.

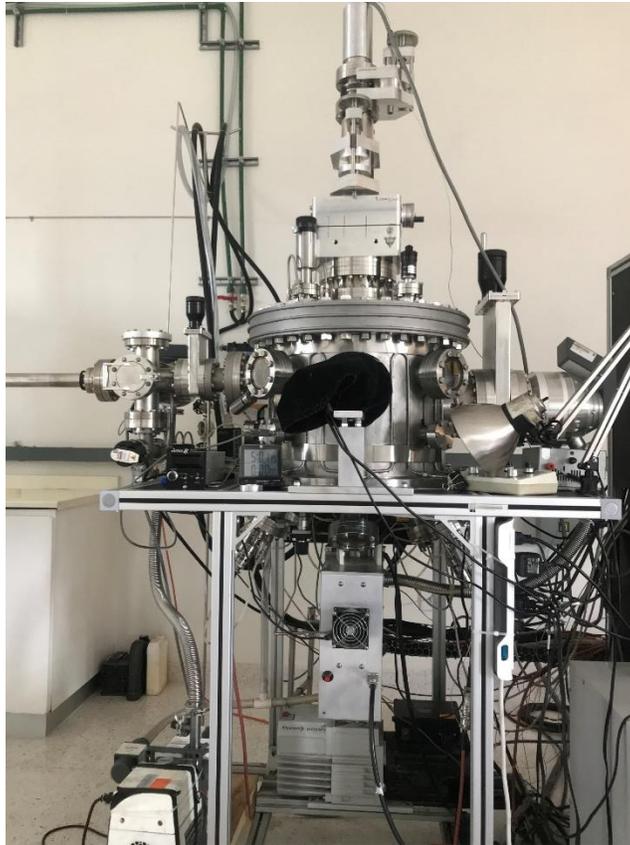


Figura 3.11. Equipo (MBE) utilizado en el laboratorio.

CAPITULO IV

4. Metodología.

4.1 Síntesis de capa buffer.

La solución precursora fue preparada mediante un proceso simple en el cual 372.9mg de Cloruro de cerio(III) heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a 0.2 M se mezclan con 194.7 mg de ácido cítrico en 5mL de metanol y se puso en agitación magnética por 5 min a temperatura ambiente, proporcionando una solución transparente, la cual se dejó reposar por 24 horas para que el ácido cítrico estabilice la solución.

El depósito fue realizado por spin-coating, dinámicamente en sustratos flexibles de cinta hastelloy, los cuales se pegaron a un sustrato de vidrio con cinta para evitar que la succión del spin-coating, se utilizó un programa predeterminado que consiste en 3 etapas, la primera a una velocidad de 100 rpm por 15s, pasa a una etapa de 2500 rpm por 30s y finalmente 15s a 100rpm. Durante la primera etapa se depositan 5 gotas de nuestra solución, y una vez que finalizó se dejó secar la muestra 10 min sobre una plancha a temperatura de 90°C, se hicieron muestras con 1 y 5 repeticiones para observar la influencia del grosor de la película en los crecimientos posteriores de los demás materiales. Al finalizar el proceso, las muestras se dejaron hornear a 550 °C durante 5 horas.

4.2 Crecimiento de silicio dopado con aluminio (Si:Al)

Una vez obtenida nuestra película de CeO_2 , sobre ésta se depositó mediante RF-Sputtering nuestro semiconductor tipo-p, el cual se conforma de silicio dopado con aluminio. La presión base obtenida en la cámara fue de 1×10^{-5} torr, la presión de trabajo fue de 1×10^{-2} torr, las condiciones para el silicio fueron, una potencia de 200 W y un DC bias de 500, para el aluminio, unas potencias de 60 W, un DC bias de 315. Se hicieron 13 muestras a diferentes temperaturas de crecimiento con tiempos de crecimiento de 30 y 15 min.

4.3 Crecimiento de nitruro de galio GaN.

El crecimiento de nitruro de galio se realizó mediante epitaxia por haces moleculares (MBE) a una presión de trabajo de 1×10^{-5} torr, a una potencia de RF de 200 W, un razón de flujo de 1.15 sccm, la temperatura del sustrato fue de 720°C , la temperatura de la celda de galio a 1010°C , las corrientes y voltajes fueron 22 A, 15.8V y 8.5 A a 19.0 V respectivamente, el tiempo de crecimiento fue de 30 min, se les aplicó 10 min de nitrógeno sobre la superficie de silicio a cada una de las muestras antes del depósito de GaN, y todas las muestras excepto a C12 se sometieron a un tratamiento térmico a 900°C por 30 min antes del crecimiento. El crecimiento fue analizado por reflexión de alta energía de difracción de electrones.

4.4 Contacto superior y variaciones en las condiciones de crecimiento.

Se construyeron trece celdas variando algunos parámetros para el depósito de CeO_2 y el silicio, mientras que para el GaN se mantuvieron constantes la **Tabla 4.1** muestra las condiciones, donde a C12 fue la única muestra a la que no se le dio tratamiento térmico. De la muestra C1 a C4 no se utilizó sustrato rígido para sostener el sustrato flexible durante el depósito por spin coating por lo que C5 es una réplica de C3 pero con la adición del soporte rígido.

Tabla 4.1. Variaciones en las condiciones de las muestras.

Celda	Depósitos en spin coating	Tiempo de crecimiento del silicio (min).	Temp. Para crecimiento de silicio °C	Temperatura de Tratamiento térmico °C
C1	5	30	300	900
C2	5	30	300	900
C3	5	30	400	900
C4	1	30	400	900
C5	5	30	400	900
C6	5	30	550	900
C7	1	30	550	900
C8	5	30	550	900
C9	5	30	550	900
C10	5	15	550	900
C11	5	15	550	900
C12	5	30	550	-
C13	5	30	550	900

Se utilizó primero un contacto de Grafito-Plata, colocado mediante un pincel fino. Se aplicó un tratamiento térmico a C9 a 350°C por 2 horas después la adición de una capa de óxido de zinc.

Un contacto de Titanio (Ti) se depositó sobre la muestra C13 mediante sputtering a una potencia de 200 w y un voltaje de 515 V, una presión de trabajo de 1×10^{-2} torr y tres minutos de crecimiento a una temperatura de 560 °C.

Un esquema de la configuración final de nuestra celda se puede observar en la, en la cual la iluminación se debe hacer por la parte n, por lo que es necesario utilizar contactos Ohmicos. **(Figura 4.1.)**

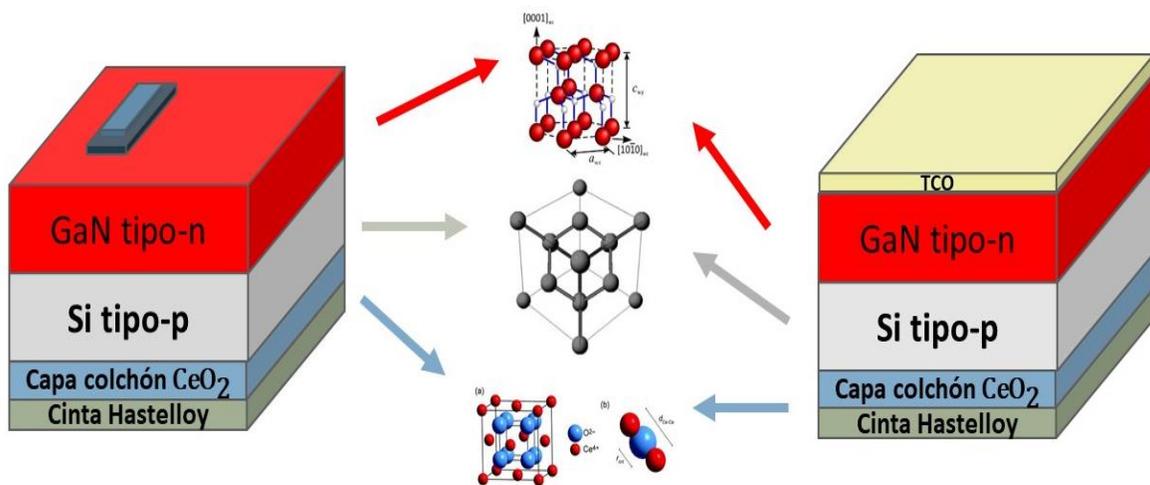


Figura 4.1. Configuración de la celda, y red primitiva par CeO_2 , GaN y Si [58, 59, 60].

CAPITULO V

5. Resultados y discusión.

5.1 Rayos X.

Las curvas de difracción fueron obtenidas utilizando una radiación $K\alpha$ de un blanco de cobre Cu. Para la muestra C1 se obtuvo el difractograma justo después del depósito del silicio (**Figura 5.1 a**) y después del depósito de GaN (**Figura 5.1 b**). Podemos observar en la **Figura 5.1 a**) la presencia de un pico en $2\theta = 28.58^\circ$ característico de un plano (111) para silicio policristalino. Al obtener el difractograma después de depositar el nitruro de galio, podemos observar a un $2\theta = 34.56^\circ$ el plano (0002) de una estructura hexagonal tipo wurtzita, y podemos notar la ausencia del silicio (111) comparándola con la **Figura 5.1 a**). Los picos marcados con una x son debido al sustrato.

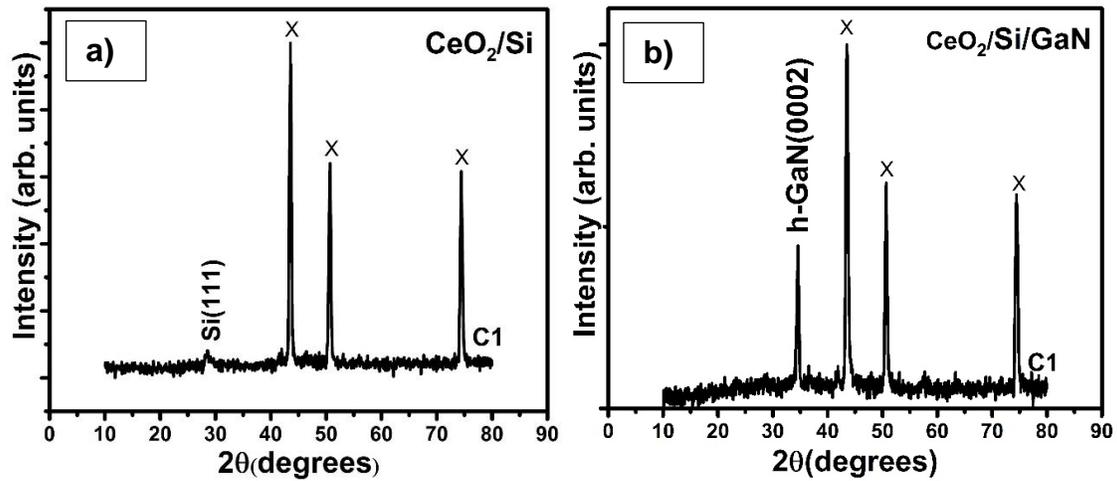


Figura 5.1. Difractograma para estructura C1 **a)** después del depósito de silicio **b)** después del depósito de GaN.

Las curvas de difracción para las muestras C2 a c13 se observan en la **Figura 5.2**. Podemos observar nuevamente con una x los picos debido a la cinta, todas presentan la contribución del plano (0002) característico del GaN. El pico que aparece a un 38.16° corresponde al contacto de plata que se les colocó a algunas muestras

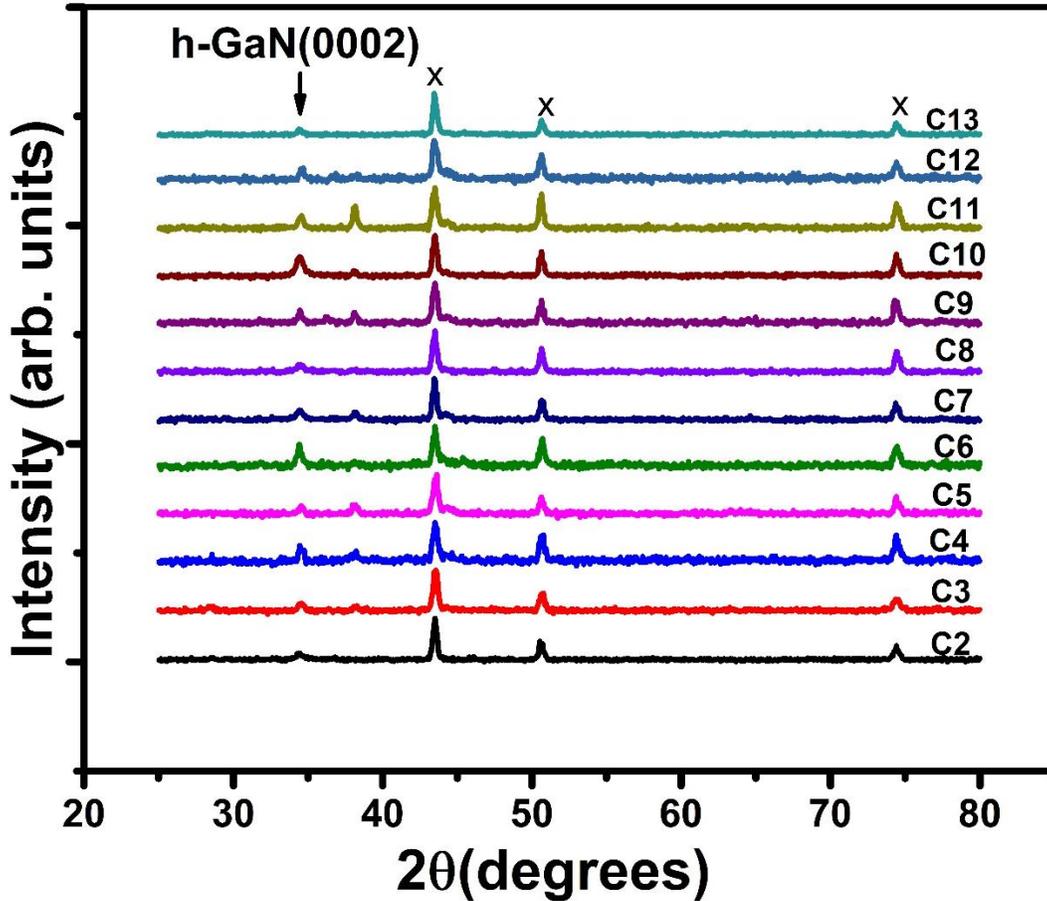


Figura 5.2. Curvas de difracción para estructuras restantes.

Se pudo obtener el tamaño de cristal para cada una de las muestras utilizando la ecuación de Scherrer, haciendo un ajuste Gaussiano como el que se muestra en la **Figura 5.3** para obtener el ancho máximo a la altura media del pico de difracción FWHM. En la **Tabla 5.1** se reporta el tamaño de cristalito para cada una de las muestras el cual va de 16.88 nm a 30.45 nm, así como la obtención del parámetro de red c, el cual es de 5.18 Å.

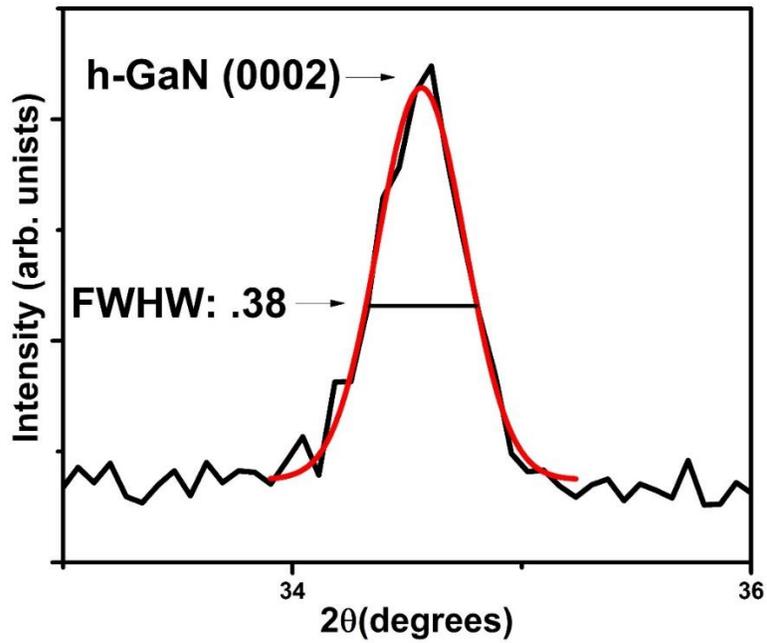


Figura 5.3 Difractograma para C1 y ajuste del pico correspondiente al GaN.

Tabla 5.1. Tamaño de cristal para cada una de las estructuras a partir de la difracción (0002) de GaN.

Estructura	2θ	FWHM (deg)	G.S. (nm)	$d(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
C1	34.56	0.38	22.84	2.59	5.18
C2	34.44	0.50	17.19	2.60	5.20
C3	34.53	0.38	22.60	2.59	5.18
C4	34.53	0.31	27.70	2.59	5.18
C5	34.54	0.32	27.48	2.59	5.18
C6	34.42	0.35	24.47	2.60	5.20
C7	34.35	0.45	19.43	2.61	5.21
C8	34.48	0.46	18.88	2.60	5.19
C9	34.46	0.28	30.45	2.60	5.20
C10	34.45	0.51	16.88	2.60	5.20
C11	34.52	0.35	24.70	2.59	5.19
C12	34.59	0.33	26.25	2.59	5.18
C13	34.45	0.35	24.76	2.60	5.20

Con esto podemos decir que el nitruro de Galio está creciendo hexagonalmente, y alineado en la dirección (0002), por lo que no se ve la contribución del plano (10 $\bar{1}$ 0) y que la fase policristalina del silicio se está perdiendo después de hacer el depósito de nitruro de Galio, lo que puede ser debido a la nitrogenación que se le da a la superficie de silicio antes del crecimiento del GaN. Las curvas de difracción no muestran la presencia clara del CeO₂, lo que podría ser debido al espesor de esta el cual es menor a 100 nm.

El tamaño de cristalito entre 17.19 nm y 30.45 nm es cercano al crecido en reportes anteriores como a un tamaño de 33.3 nm de GaN crecido sobre zafiro [61], un tamaño de cristalito de 15 nm y de 107 nm crecido sobre silicio (100) [62,63].

5.2 Patrones RHEED

Las muestras fueron observadas por medio de difracción de electrones de alta energía por reflexión. La **Figura 5.4** muestra para las muestras C6 y C8, las cuales muestran un patrón en anillos para el nitruro de galio, lo que indica que está creciendo policristalino.

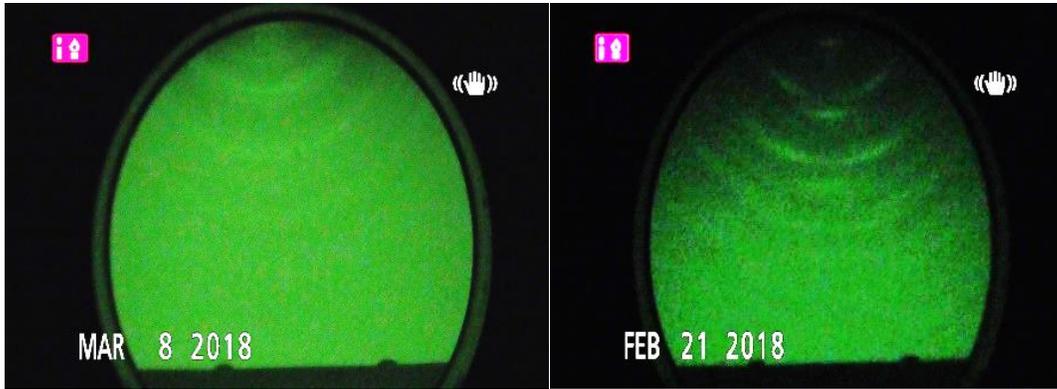


Figura 5.4 Imágenes RHEED para C6 y C8.

Esto es debido a que, en un policristal, el empaquetamiento de los átomos en los límites de grano es desordenado en comparación con los granos, como lo muestra la **Figura 5.5** [64].

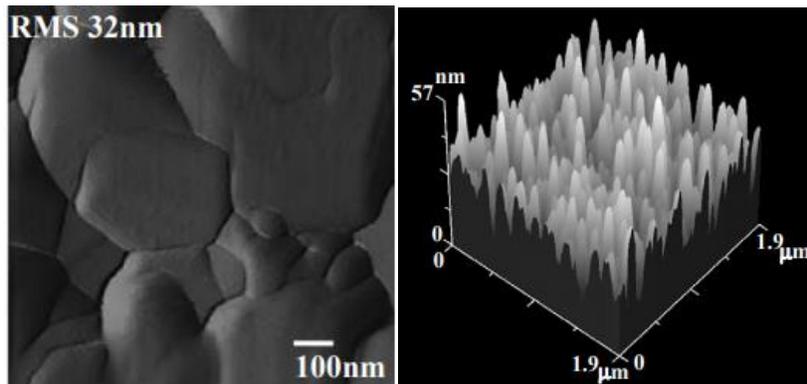


Figura 5.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM) de GaN policristalino [64]

5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la **Figura 5.6** se puede observar el perfil de la heteroestructuras C7, en la cual se pueden apreciar los espesores tanto de GaN como de Si, obteniendo valores de 279.3 nm para el GaN y 459.2 nm para el silicio.

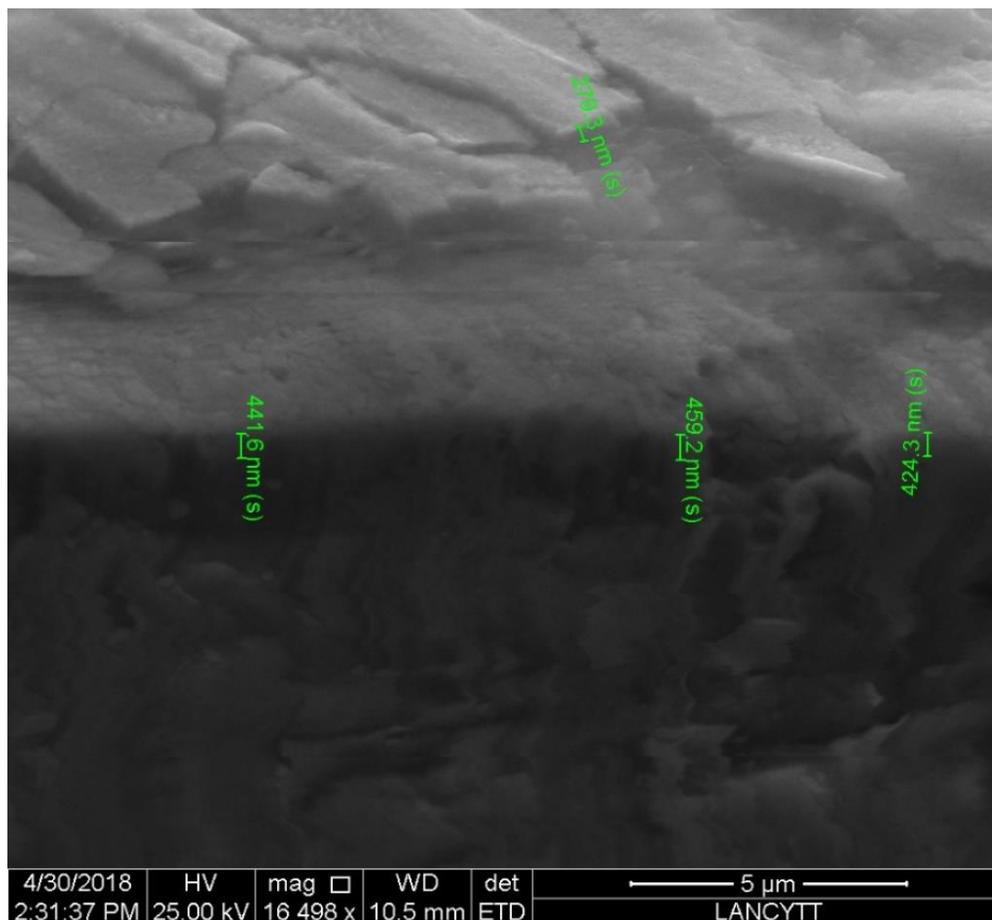


Figura 5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) para C7.

La **Figura 5.7** muestra nuevamente el perfil para C7 para la cual se puede observar un espesor de la capa de Si de 550.6 nm, resultados que son coherentes con las mediciones previas realizadas por elipsometría con las que se obtenía un espesor de 532 nm.

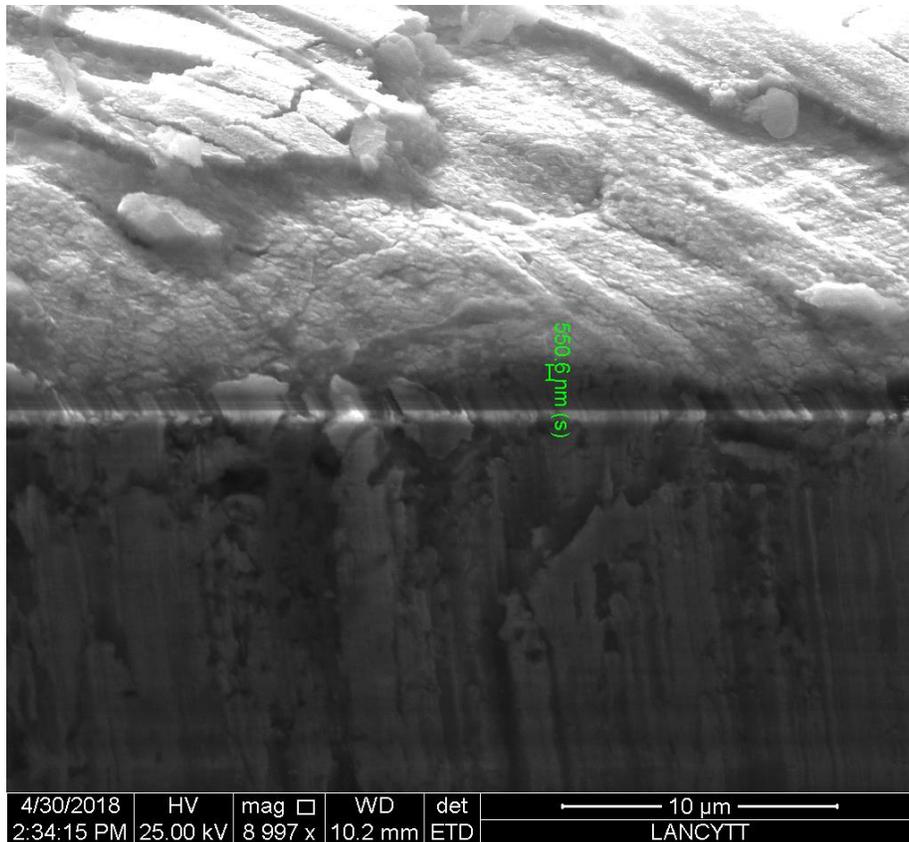


Figura 5.7 Microscopía electrónica de barrido para C7, en la que se puede apreciar el espesor de la película de silicio.

5.3 Raman.

Las estructuras fueron analizadas mediante espectroscopía Raman con un haz a una longitud de onda de 532 nm y un objetivo de 100X. En la **Figura 5.8** podemos observar el espectro para las seis primeras estructuras, al variar la temperatura de crecimiento y el grosor de la capa buffer. Se ve claramente la presencia de los tres compuestos que conforman la estructura CeO_2 , Si y GaN para los cuales los modos de vibración más representativos se encuentran cerca de 460 cm^{-1} , 515 cm^{-1} y 566 cm^{-1} respectivamente. El modo de vibración en 460 cm^{-1} para el CeO_2 corresponde a una estructura cúbica tipo fluorita, perteneciente al grupo espacial O_h^5 [65, 66], para el silicio un modo de vibración que aparece en 516 cm^{-1} es característico de una fase policristalina, mientras que un corrimiento a la izquierda y un ensanchamiento del fonón indican la disminución de cristalinidad, debido al desorden de la red y a la incorporación de impurezas [67, 68]. El nitruro de galio, en su fase wurtzita característica de un grupo espacial C_{6v} ($6mm$), contiene una representación irreducible para un monocristal $R_{irr} = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$. Esto nos lleva a que existen cuatro modos activos en Raman, dos activos infrarrojos y dos silentes [69, 70, 71]. En la **Tabla 5.2** se enlistan los modos de vibración reportados en la literatura para los tres compuestos mientras que en la **Tabla 5.3** se encuentran los obtenidos experimentalmente para las seis primeras estructuras.

Tabla 5.2. Modos de vibración reportados para CeO_2 , Si y GaN(wurtzita).

GaN (wurtzita)	Ref ⁽⁶⁹⁾	Ref ⁽⁷⁰⁾	Ref ⁽⁷¹⁾	CeO_2	Ref ⁽⁶⁵⁾ (cm^{-1})	Si	Ref ⁽⁶⁵⁾ (cm^{-1})
$E_1(TO)$	561	555	560	F_{2g}	460	Si(111)	490-519
$E_2^1(Low)$	-	150	144		-	-	-
$E_2^2(high)$	570	558	568		-		-
$A_1(TO)$	533	537	531		-	-	-

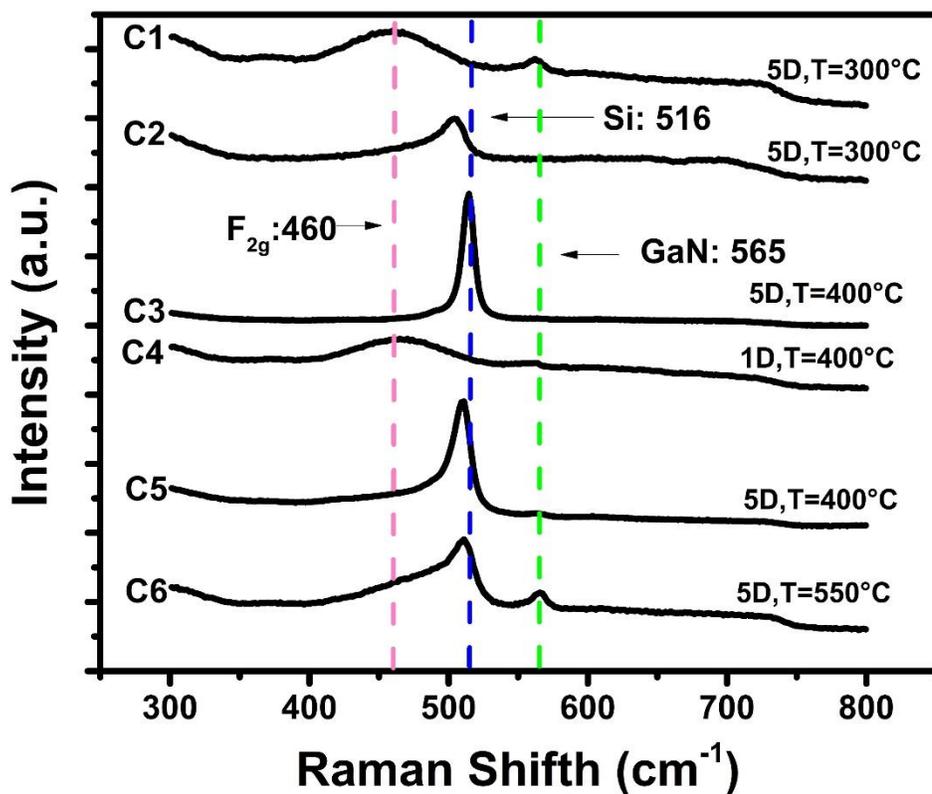


Figura 5.8. Espectros raman para las seis primeras muestras variando la temperatura del silicio de 300°C a 550°C.

Se puede apreciar en la **Figura 5.8** que para C1 y C2 se tiene la contribución del CeO_2 . Para una temperatura de 300 °C el fonón del silicio se ve corrido a la izquierda, cercano a 490 cm^{-1} .

Solo se observa la contribución para el GaN en 563.2 para C1 y 565.8 cm^{-1} para C6, la cual corresponde al modo de vibración $E_2(high)$, con un silicio en 490 cm^{-1} y 511.4 cm^{-1} respectivamente. La estructura C3 no muestra la contribución del CeO_2 , ni la del GaN, pero sí la contribución del silicio en 515.3 cm^{-1} , ocurre lo mismo con C5 pero el fonón del silicio se encuentra en 510.2 cm^{-1} , para C4 no se aprecia la contribución del CeO_2 .

Hasta C5 se tenía el inconveniente de que al sustrato flexible al momento de depositar el CeO_2 era succionado por el vacío generado en la cámara del spin coating, lo que sugiere la carencia de CeO_2 en C2, C3 y C5, en C1 y C4 posiblemente el haz incidió en una zona central de la muestra.

Tabla 5.3 Modos vibracionales experimentales para las primeras 6 estructuras.

Estructura	CeO_2 – Posición (cm^{-1})	Si – Posición (cm^{-1})	GaN – Posición (cm^{-1})
C1	459.7	490	563.2
C2	458.7	505	-
C3	-	515.3	-
C4	463.7	495.3	-
C5	-	510.2	-
C6	458.9	511.4	565.8

En la **Figura 5.9** se puede ver la diferencia entre C6 y C7 las cuales tiene una repetición y cinco repeticiones respectivamente para el depósito de CeO_2 , ambas tienen la presencia de los tres compuestos, pero en C6 se observa la presencia del GaN de mejor manera en 565.8 cm^{-1} . Por lo que se eligió C6 como mejor estructura para repetir el experimento.

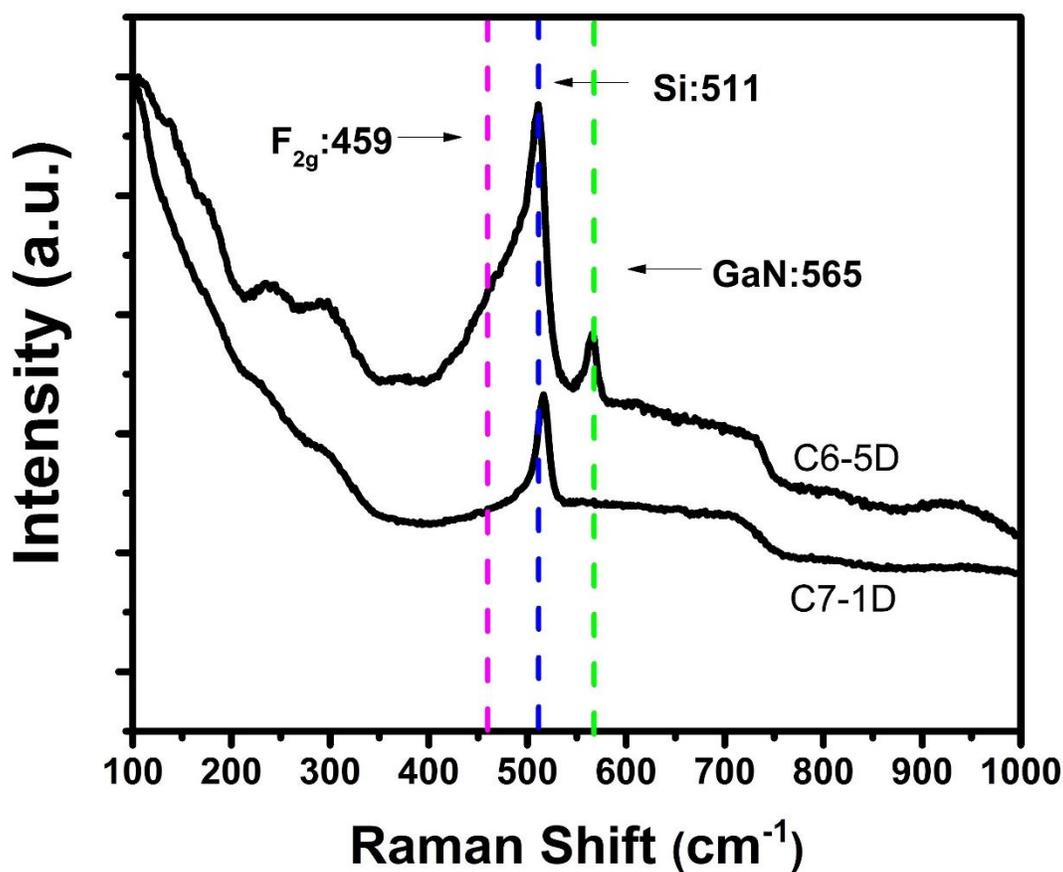


Figura 5.9. Comparación entre C6 y C7 con cinco depósitos (5D) y un depósito(1D) respectivamente.

En la **Figura 5.10**, podemos observar una comparación entre C6, C8 y C9, estructuras fabricadas con las mismas condiciones. Se puede ver que en C8 y C9 el fonón característico del GaN se encuentra en 541 cm^{-1} y 546.6 cm^{-1} respectivamente, con un corrimiento hacia la izquierda en comparación con el fonón de C6, el cual se ubica en 565.8 cm^{-1} . También es posible notar que el fonón para el silicio tiene un corrimiento a la izquierda para C8 y C9 en 500 cm^{-1} y 509.6 cm^{-1} , lo que podría estar provocando el corrimiento a la izquierda para del fonón de GaN.

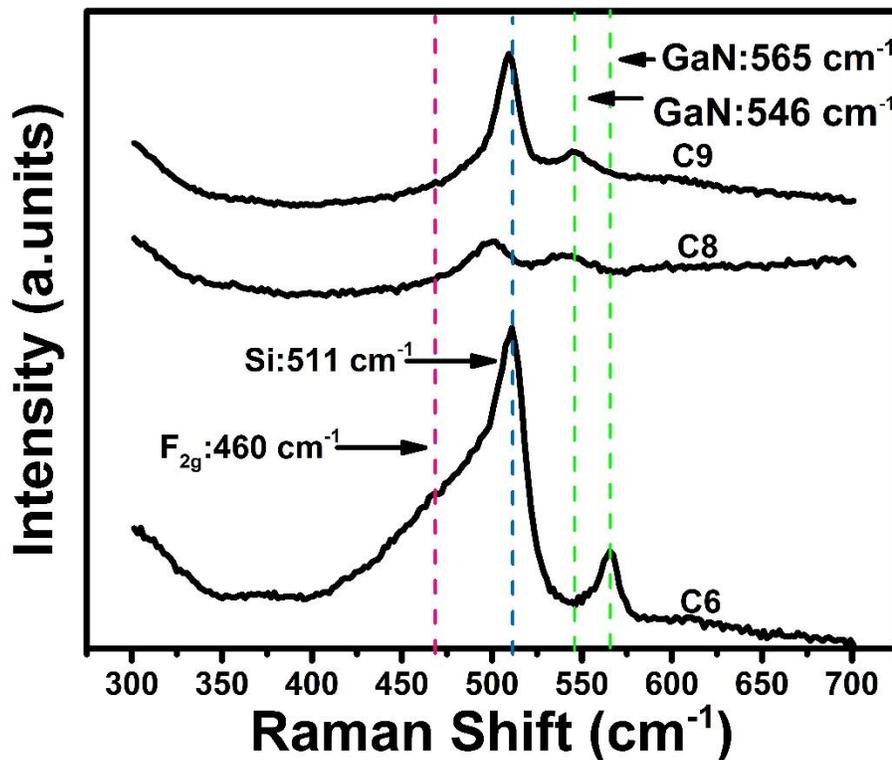


Figura 5.10 Comparación entre C6, C8 y C9.

Para las muestras C10 y C11, se disminuyó el grosor de la película de silicio reduciendo el tiempo de depósito a la mitad. Se puede observar en la **Figura 5.11**, como la presencia del fonón del silicio disminuyó notoriamente comparado con las estructuras C12 y C13. C12 muestra el fonón del nitruro de galio en 568.6 cm^{-1} mientras que C11 y C13 muestran una contribución en 565.2 cm^{-1} . También es posible notar que C12 muestra un fonón para el silicio en 518.5 cm^{-1} .

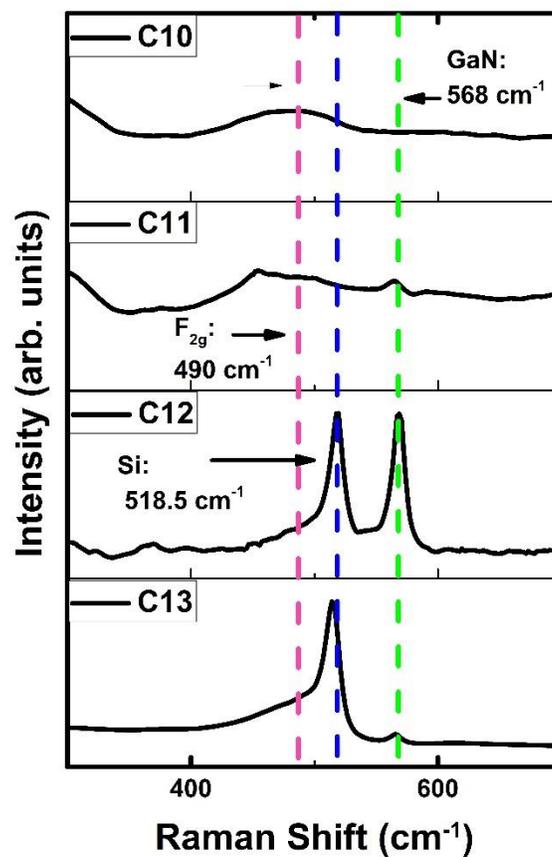


Figura 5.11 Espectros raman para muestras C10, C11, C12 y C13.

. La **Tabla 5.4** muestra los modos de vibración obtenidos para las muestras C6, C8, C9, C10, C11, C12 y C13.

Tabla 5.4. Resultados experimentales para los modos de vibración de las muestras C6, C8, C9 C10, C11, C12 y C13.

Estructura	<i>CeO₂</i> – Posición (cm⁻¹)	Si – Posición (cm⁻¹)	<i>GaN</i> – Posición (cm⁻¹)
C6	458.9	511.4	565.8
C8	461	500	541
C9	463	509.3	546.6
C10	459.2	490	-
C11	460	497	565.2
C12	462.6	518.5	568.6
C13	461	514.1	565.2

Es posible ver que la muestra C12 es la que tiene el fonón del silicio más cercano a 520 cm⁻¹ y una intensidad mayor en el fonón característico del GaN.

5.4 Parámetros del diodo.

Se obtuvieron los parámetros de las estructuras C6, C8, C9, C10, C11 y C12 agregando un contacto de prueba con una capa de pintura de grafito y sobre esta una capa de pintura de plata, sin aplicar tratamiento térmico.

El área efectiva de contacto se consideró tomando únicamente 40 μm de la interfaz entre el contacto de grafito, que es donde se lleva a cabo el proceso de colección de portadores de carga y el largo **Figura 5.12 a)**

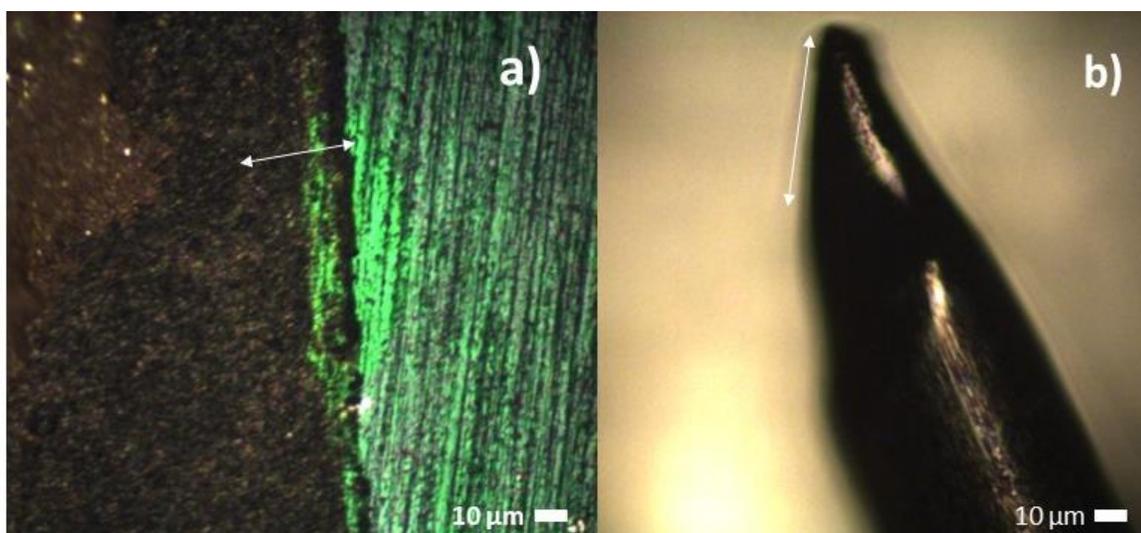


Figura 5.12. Área específica de contacto **a)** grafito-plata **b)** Punta metálica de adquisición.

Se obtuvieron los parámetros de un diodo para la heteroestructura C6, los cuales fueron adquiridos colocando lo punta de prueba sobre la superficie de GaN, por lo

que el área de contacto de se estimó únicamente como la punta de adquisición de la **Figura 5.12 b)**

La **Figura 5.13 a)** muestra las curvas de corriente contra voltaje para la estructura C6, en la que se puede apreciar un comportamiento tipo diodo. Al derivar la densidad de corriente respecto al voltaje (**Figura 5.13 b)**), se pueden obtener los valores para la conductancia en derivación de ambas mediciones, sin luz (Dark) y con luz (Light), de la cual se obtienen valores de 77.51 mS cm^{-2} y 91.42 mS cm^{-2} respectivamente. Teniendo que al iluminar la muestra la conductividad aumenta. Es posible obtener también mediante un ajuste lineal y un ajuste exponencial (considerando las ecuaciones (2.10) a (2.13), el factor de idealidad A el cual es de 2.85 par C6 sin contacto y valores de densidad de corriente en saturación de $J_0 = 74 \mu\text{A}$.

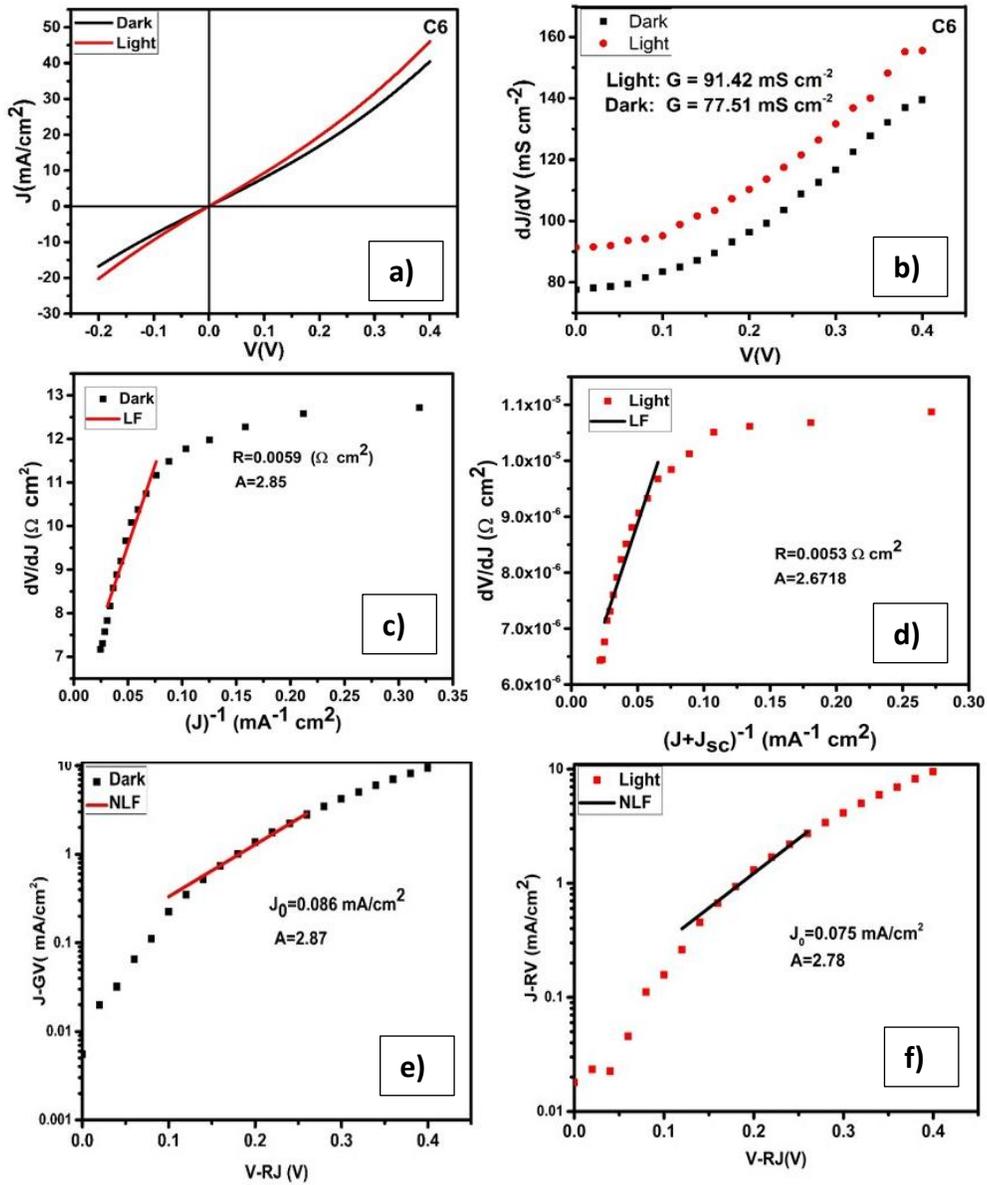


Figura 5.13. Análisis para obtener los parámetros de la estructura C6 tomando como área de contacto únicamente la punta de adquisición.

Un análisis se aplicó a cada una de las muestras después de la adición de un contacto de grafito-plata **Figura 5.14** los parámetros para el factor de idealidad, la conductividad y la densidad de corriente de saturación se reportan en la **Tabla 5.5**.

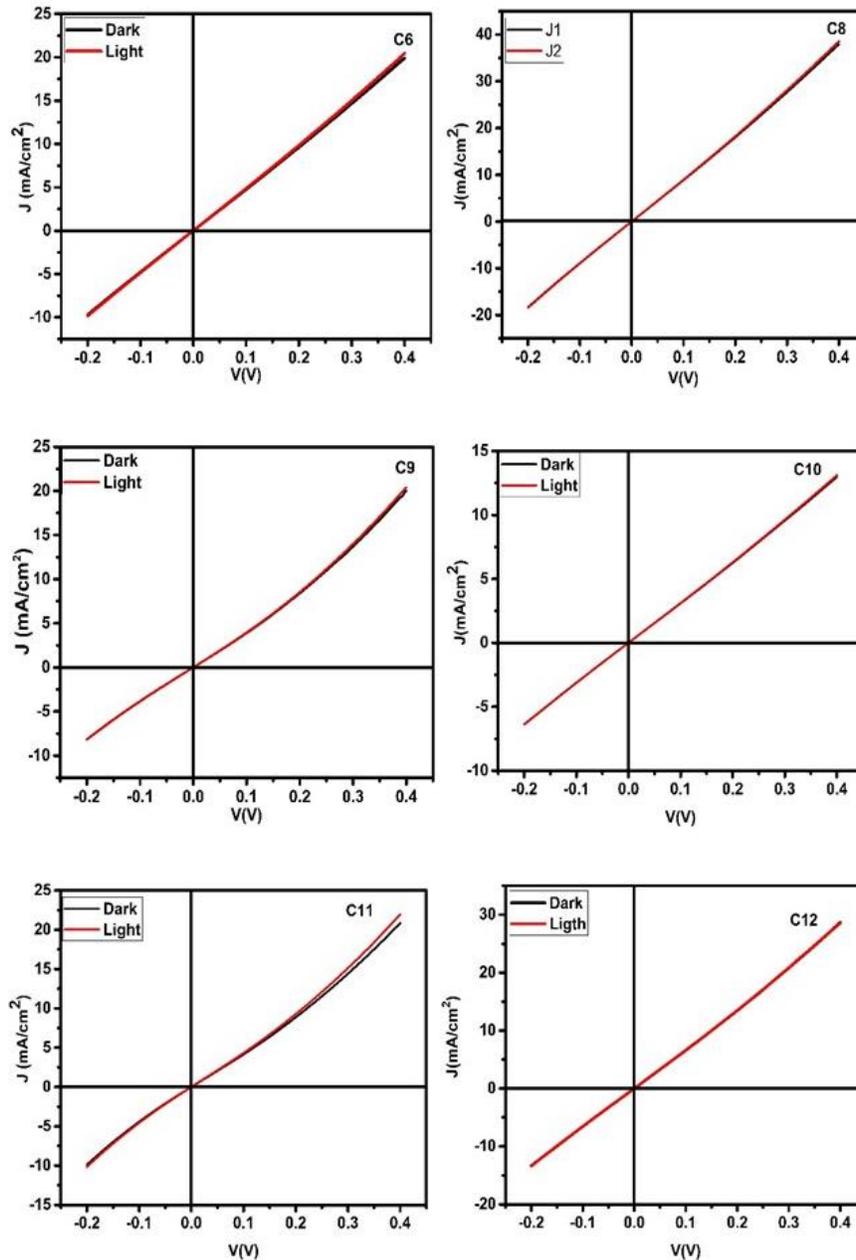


Figura 5.14 Curvas de J-V para estructuras C6, C8, C9, C10, C11, C12.

Las muestras C6, C10 y C12 no presentan parámetros en la **Tabla 5.5** debido a que después de la adición del contacto de grafito-plata, tanto el ajuste lineal como el ajuste exponencial no se pudieron realizar debido a la polidispersidad de los datos (**Figura 5.15**), lo que puede ser debido a dos cosas, la resistencia de contacto y a que no se aplicó un tratamiento térmico al mismo por lo que en la interfaz algunos portadores de carga quedan atrapados. Algo que sí se pudo estimar en C6, C10 y C12 es su conductancia en derivación que para C6 nos da un valor entre 48 y 49 mS cm^{-2} , para C10 fue de 30 mS cm^{-2} y para C12 de 65 mS cm^{-2} .

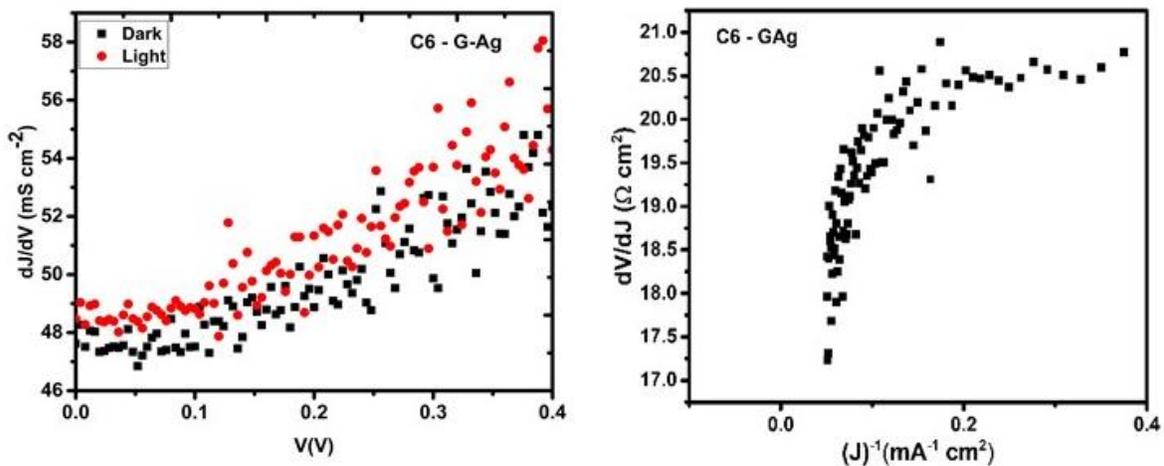


Figura 5.15. Curvas J-V para C6 después de la adición del contacto grafito-plata.

Una capa de óxido de zinc (ZnO) se adhirió mediante spin-coating a la muestra C9 para observar su comportamiento tipo diodo, ya que el ZnO se sugiere como contacto para el GaN. Como se puede observar en la **Figura 5.17**, el comportamiento diodo mejora en comparación con el contacto grafito plata y esto se ve en la disminución de la densidad de corriente de saturación y aunque no se

pudo obtener el análisis correspondiente se estimó su valor de conductancia en derivación, el cual fue de 11 mS cm^{-2} .

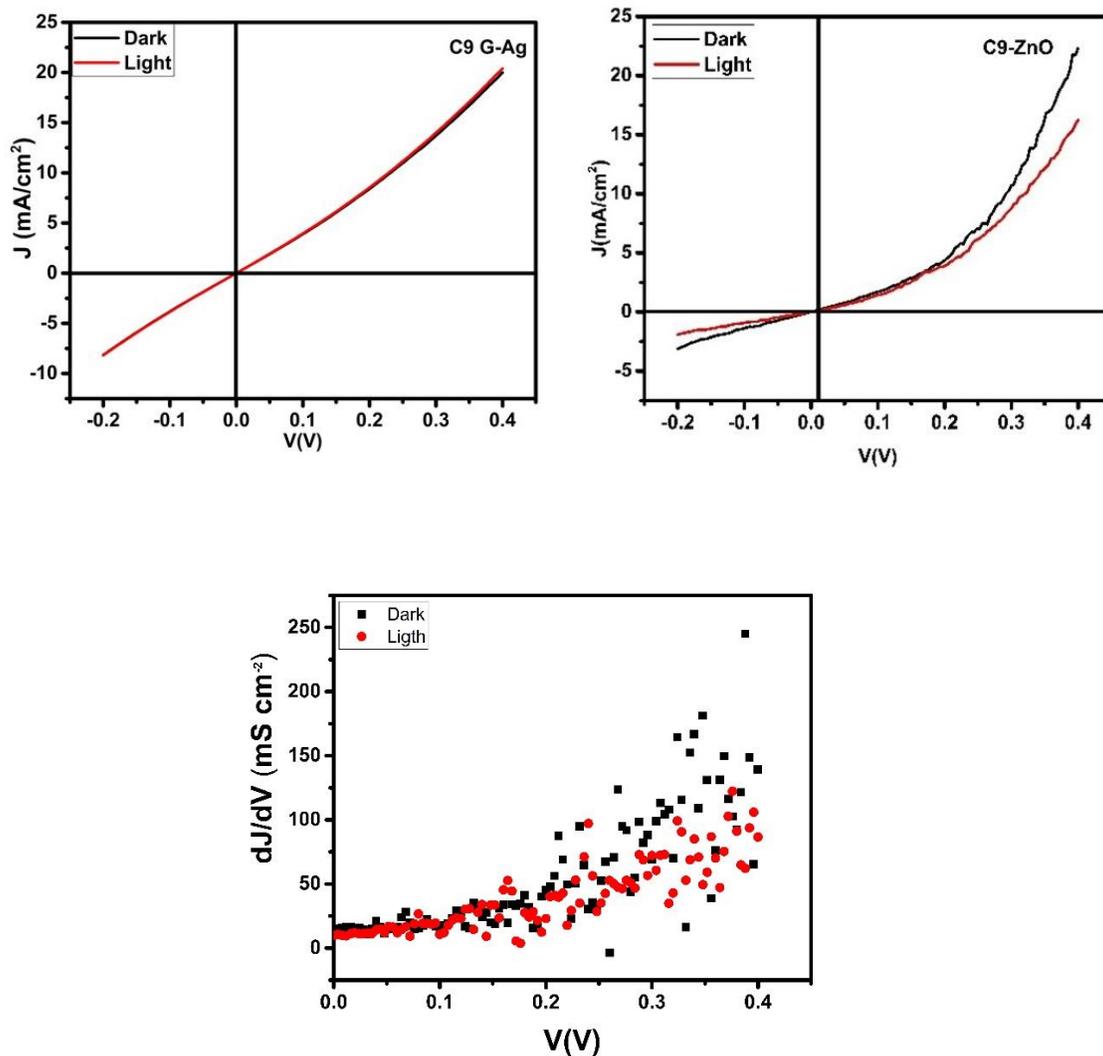


Figura 5.17 Adición de contacto de ZnO.

Tabla 5.5. Parámetros del diodo.

Es	C	Ac (cm ²)	G(D) (mS cm ⁻²)	G(L) (m cm ⁻²)	R(D) (mΩ cm ²)	R(L) (mΩ cm ²)	A(D)	A(L)	J ₀ (D) μA/cm ²	J ₀ (L) μA/cm ²	A(D)	A(L)
C6	S.C	7x10 ⁻⁶	77.51	91.42	5.9	5	2.98	2.76	86	74	2.87	2.78
C8	G- Ag	9x10 ⁻²	87.8	88.75	6.8	6.7	3.7	3.7	57	65	3.62	3.6
C11	G- Ag	6x10 ⁻³	40.53	42.07	12	11	3.22	3.35	71	80	3.32	3.33
C9	G- Ag	2x10 ⁻²	39.92	40.12	10.4	10	3.55	3.65	58	70	3.44	3.5
C10	G- Ag	0.7	*30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	G- Ag	8x10 ⁻³	*49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C12	G-p	3x10 ⁻²	*65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	ZnO	5x10 ⁻⁴	*11	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Es: Estructura.

C: Tipo de contacto.

Ac: Área de contacto.

(D): Sin iluminación.

(L): Con iluminación.

(G-Ag): Grafito-plata.

(ZnO): Óxido de Zinc

(S.C): Sin contacto.

(*) Valore para conductancia en derivación aproximados

La estructura que reporta los mejores parámetros para un comportamiento tipo diodo fue la estructura C6, la cual tiene un factor de idealidad $A=2.98$ sin iluminación y de $A=2.76$ y una densidad de corriente de saturación de $74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ con iluminación y la adición de un contacto no uniforme incrementa el factor de idealidad a valores de $A=3.35$ para C11 y $A=3.55$ para C9.

5.5 Efecto fotovoltaico.

Se obtuvieron los valores para las eficiencias con el contacto de grafito-plata a una irradiancia de $100 \text{ W}/\text{m}^2$. Los resultados se reportan en la **Tabla 5.5**.

Como se puede observar en la **Figura 5.18**, tomando una ampliación de las gráficas de la **Figura 5.14** se puede apreciar un aumento en los valores de V_{oc} y J_{sc} al iluminar las muestras, lo que es prueba de que se está teniendo efecto fotovoltaico

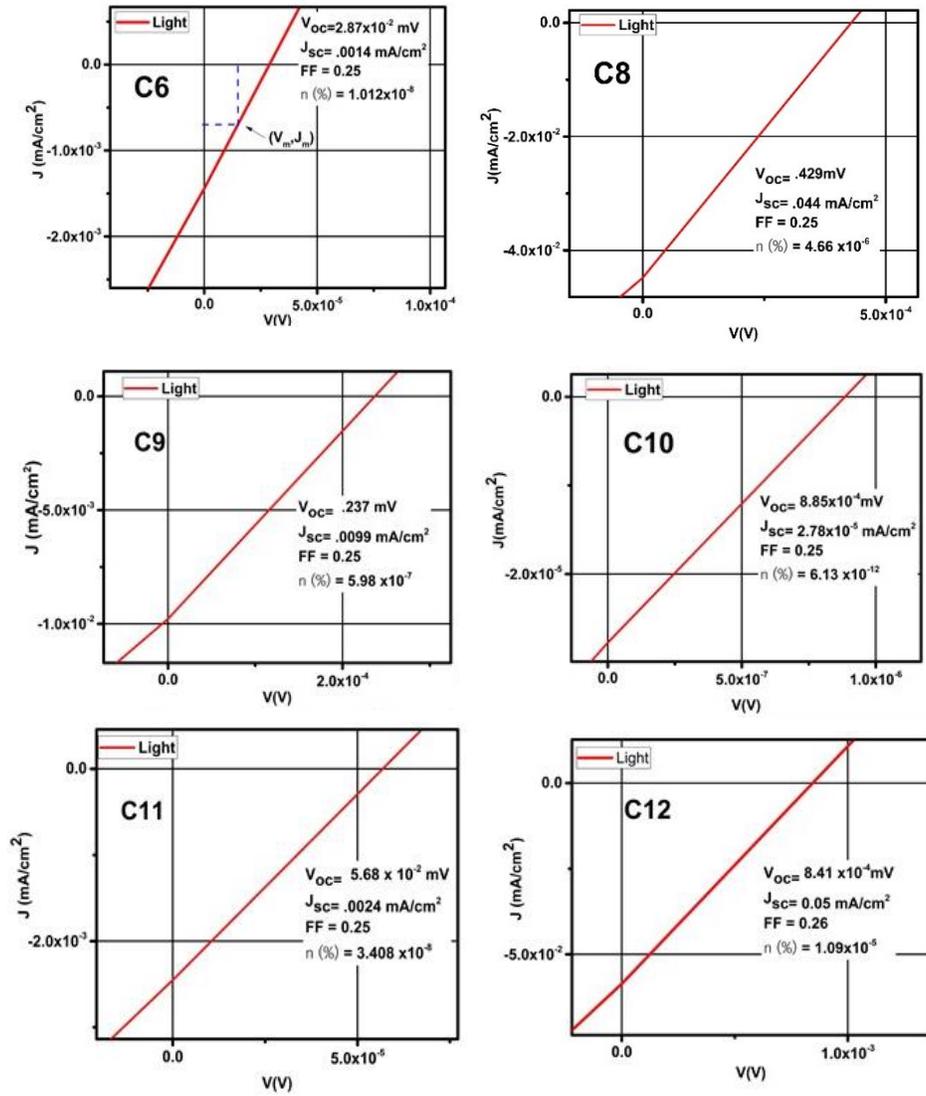


Figura 5.18 Eficiencias para estructuras con contacto de grafito-plata.

Tabla 5.5. Parámetros para eficiencia de la celda

Estructura	Voc (mV)	Jsc ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vm (mV)	Jm ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
C6	2.87×10^{-2}	1.4	1.51×10^{-2}	0.68	0.25	1.0×10^{-8}
C8	4.29×10^{-1}	44	2.12×10^{-1}	22	0.25	4.66×10^{-6}
C9	2.37×10^{-1}	9	1.15×10^{-1}	5.2	0.25	5.86×10^{-7}
C10	8.85×10^{-4}	2.78×10^{-2}	4.27×10^{-4}	1.44×10^{-2}	0.25	6.12×10^{-12}
C11	5.68×10^{-2}	2.4	2.9×10^{-2}	1.2	0.25	3.4×10^{-8}
C12	8.41×10^{-1}	50	3.71×10^{-1}	32	0.26	1.093×10^{-5}

La mejor eficiencia presenta la estructura C12 con un valor de 1.093×10^{-5} %, mientras que la menor eficiencia la presenta C10 con un valor de 6.12×10^{-12} %, algo que puede estar favoreciendo a la eficiencia de la estructura C12 es la cristalinidad en el silicio, teniendo el fonón del silicio en 518.5 cm^{-1} . C12 presenta también el segundo mejor tamaño de cristalito para el GaN con 26.25 nm (comparado con las estructuras a las que se les adhirió el contacto de prueba), solo por debajo del tamaño de cristalito que presenta C9 de 30 nm, pero hay que recordar que las mediciones de (J-V) fueron tomadas antes de aplicar un tratamiento térmico a C9 y esto fue lo que produjo el aumento de tamaño de grano en C9. Teniendo a C12 como la muestra con el mejor tamaño de cristalito de las gráficas de la **Figura 5.14** por lo que se puede afirmar que también el tamaño de grano es un factor que influye en la eficiencia de la celda favoreciendo las posibles pérdidas ópticas, lo que se ve reflejado en su valor de densidad de corriente en corto circuito el cual es de $J_{sc} = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Se puede observar que para las estructuras C6, C8, C9 y C11 valores para la eficiencia del orden de 10^{-6} y 10^{-8} se puede deber a un corrimiento del silicio hacia la

izquierda en los espectros raman entre 510 cm^{-1} y 500 cm^{-1} para, combinado con valores de tamaño de grano en el rango de 24.7 nm y 18.8 nm.

Para C10 se tiene el fonón del silicio cercano en 490 cm^{-1} , lo que implica la disminución de la cristalinidad del silicio y un tamaño de grano de 16.22 nm por lo que es entendible que la eficiencia de C10 sea la menor.

Adicionalmente, otros autores han observado que en la interface de GaN y Si, puede formarse una capa de SiN [16] que podría estar afectando negativamente la unión p-n.

5.6 Conclusiones.

Fue posible fabricar un diodo compuesto por una heteroestructura de GaN tipo-n/Si tipo-p sobre sustrato flexible.

Los resultados de los espectros raman, muestran el modo de vibración F_{2g} para el CeO_2 el cual se encuentra cerca de 460 cm^{-1} . Para el GaN las muestras C6, C11 y C12 muestran un fonón cercano a 565.6 cm^{-1} , para las muestras C8 y C9 es

evidente un corrimiento hacia la izquierda del fonón del GaN a 548 cm^{-1} , el cual es debido al cambio de fase del silicio de policristalino a amorfo.

Las curvas de difracción para la heteroestructura indican que el silicio está creciendo preferencialmente en la dirección (111) lo que favorece el crecimiento de la fase hexagonal de GaN en la dirección (0001) y la aparición de la difracción (0002) mostrando tamaños de cristalito que van de 16.8 nm para C10, 26.25 nm para C12 hasta 30.45 nm para C9.

La heteroestructura muestra un comportamiento tipo diodo y pudieron ser obtenidos sus parámetros característicos siendo la medición de C6 sin el contacto, la que obtuvo mejores parámetros, con un factor de idealidad $A = 2.76$, $G = 91.42 \text{ mS cm}^{-2}$, una resistencia $R = 5.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$.

Con la adición de un contacto de grafito plata pudieron ser obtenidos valores para el factor de idealidad de $A = 3.22$ para C11 y $A = 3.55$ para C9.

Un aumento en la densidad de corriente en corto circuito es prueba de que se está teniendo efecto fotovoltaico.

La heteroestructura C12, muestra la mejor eficiencia de $\eta = 1.093 \times 10^{-5} \%$ y es debido a que presenta el mayor tamaño de cristalito, de 26.6 nm y el fonón Si en 518 cm^{-1} .

Es necesario aplicar pruebas de flexión a la heteroestructura, para observar como varían los parámetros del diodo.

Aunque los valores para la eficiencia del dispositivo son muy bajos, hay que decir que logró observarse efecto fotovoltaico y queda abierta la posibilidad de mejorar características clave de la heteroestructura, como la calidad cristalina, razón entre el espesor de las películas y la extensión de la zona de deserción estudiando sistemáticamente las concentraciones de portadores de carga de los distintos semiconductores mediante efecto Hall.

Es necesario la incorporación de una capa interfacial, silicio-GaN para contrarrestar el problema de la formación de nitruro de silicio debido a la nitrogenación de la superficie antes del crecimiento del nitruro de galio, dicha capa debe de tener una brecha de energía prohibida adecuada de tal forma que no impida la generación de portadores de carga.

Es necesario mejorar el tipo de contacto a partir de la función de trabajo de cada uno de los materiales.

Hay que mencionar finalmente que es una heteroestructura novedosa, de la que hasta donde se sabe no hay nada reportado.

5.7 Referencias

1. Tejada Martínez - Gómez-Azpeitia. *Prontuario Solar de México*. (2015).
2. Juza, R. Untersuchungen fiber die Nitride von Cadmium, Oallium, Indium. **241**, (1939).
3. Opping, J. T. & Wles, J. E. Uber die Kantenemission und andere Emissionen des GaN. (1956).
4. Maruska, H. P. & Tietjen, J. J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327–329 (1969).
5. Boguslawski, P., Briggs, E. L. & Bernholc, J. Native defects in gallium nitride. *Phys. Rev. B* **51**, 17255–17258 (1995).
6. Neugebauer, J. & Van De Walle, C. G. Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN. *Phys. Rev. B* **50**, 8067–8070 (1994).
7. Li, X. *CVD solutions for new directions in SiC and GaN epitaxy*. (2015).
8. Brozel, M. R. & Stillman, G. E. Properties of Gallium Arsenide. 981 (1996).
9. Slack, G. A. & McNelly, T. F. Growth of high purity AlN crystals. *J. Cryst. Growth* **34**, 263–279 (1976).
10. Tanaka, M., Nakahata, S., Sogabe, K., Nakata, H. & Tobioka, M. Morphology and X-ray diffraction peak widths of aluminum nitride single crystals prepared by the sublimation method. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **36**, (1997).

11. Rössner, U. *et al.* How to induce the epitaxial growth of gallium nitride on Si(001). *Mater. Sci. Eng. B* **29**, 74–77 (1995).
12. Willmott, P. R. & Antoni, F. Growth of GaN(0001) thin films on Si(001) by pulsed reactive crossed-beam laser ablation using liquid Ga and N₂. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1394–1396 (1998).
13. Boo, J., Lee, S., Kim, Y., Park, J. T. & Yu, K. Growth of AlN and GaN Thin Films on Si (100) Using New Single Molecular Precursors by MOCVD Method. **711**, 711–718 (1999).
14. Krost, A. & Dadgar, A. GaN-based optoelectronics on silicon substrates. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **93**, 77–84 (2002).
15. Hull, R. Electrical properties. *Prop. Cryst. Silicon* 411–476 (1999).
doi:10.1201/9780203910115.ch9
16. Calleja, E. *et al.* Growth of III-nitrides on Si(111) by molecular beam epitaxy Doping, optical, and electrical properties. *J. Cryst. Growth* **201–202**, 296–317 (1999).
17. Strittmatter, A. *et al.* Low-pressure metal organic chemical vapor deposition of GaN on silicon(111) substrates using an AlAs nucleation layer. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1242–1244 (1999).
18. Kobayashi, N. P. *et al.* GaN growth on Si(111) substrate using oxidized AlAs as an intermediate layer. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3569–3571 (1997).
19. Nikishin, S. A. *et al.* High quality GaN grown on Si(111) by gas source

- molecular beam epitaxy with ammonia. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2073–2075 (1999).
20. Lee, J. W., Park, S. W. & Yoo, J. B. The Application of a Low Temperature GaN Buffer Layer to Thick GaN Film Growth on ZnO / Si Substrate. *Optimization* **583**, 583–588 (1999).
 21. Calleja, E. *et al.* Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **62**, 16826–16834 (2000).
 22. Pankove, J. I., Miller, E. a. & Berkeyheiser, J. E. GaN blue light-emitting diodes. *J. Lumin.* **5**, 84–86 (1972).
 23. Pankove, J. I. Luminescence in GaN. *J. Lumin.* **7**, 114–126 (1973).
 24. Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Masahiro Kito & Kazumasa Hiramatsu. Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN p-n junction LED. *J. Lumin.* **48–49**, 666–670 (1991).
 25. Van Vechten, J. A., David Zook, J., Horning, R. D. & Goldenberg, B. Defeating compensation in wide gap semiconductors by growing in h that is removed by low temperature de-ionizing radiation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3662–3663 (1992).
 26. Nakamura, S., Iwasa, T., Senoh, M. & Mukai, T. Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1258 (1992).
 27. NAKAMURA, S., SENOH, N., IWASA, N. & NAGAHAMA, S. I. High-

- Brightness Ingan Blue, Green and Yellow Light-Emitting-Diodes With Quantum-Well Structures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L797–L799 (1995).
28. Cui, P. *et al.* Effect of Different Gate Lengths on Polarization Coulomb Field Scattering Potential in AlGaN/GaN Heterostructure Field-Effect Transistors. *Sci. Rep.* **8**, 9036 (2018).
 29. Lev, L. L. *et al.* k-Space imaging of anisotropic 2D electron gas in GaN/GaN high-electron-mobility transistor heterostructures. *arXiv* 1–9 (2018). doi:10.1038/s41467-018-04354-x
 30. Osinsky, A. *et al.* Visible-blind GaN Schottky barrier detectors grown on Si(111). *Appl. Phys. Lett.* **72**, 551–553 (1998).
 31. Manoj Thosar. Modeling For High Efficiency GaN/InGaN Solar Cell. *IOSR J. Electr. Electron. Eng.* **4**, 01–04 (2013).
 32. Dahal, R., Pantha, B., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with long operating wavelengths. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 2009–2011 (2009).
 33. Jani, O., Ferguson, I., Honsberg, C. & Kurtz, S. Design and characterization of GaNInGaN solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 1–4 (2007).
 34. Horng, R. H. *et al.* Improved conversion efficiency of textured InGaN solar cells with interdigitated imbedded electrodes. *IEEE Electron Device Lett.* **31**, 585–587 (2010).
 35. Shan, H. *et al.* The performance enhancement of an InGaN/GaN multiple-

- quantum-well solar cell by superlattice structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, (2017).
36. Liou, B. W. Temperature of In_xGa_{1-x}N/GaN solar cells with a multiple-quantum-well structure on SiCN/Si(111) substrates. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **114**, 141–146 (2013).
 37. Ghosh, B. K., Weoi, C. N. J., Islam, A. & Ghosh, S. K. Recent progress in Si hetero-junction solar cell: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **82**, 1990–2004 (2018).
 38. Greco, G., Iucolano, F. & Roccaforte, F. Ohmic contacts to Gallium Nitride materials. *Appl. Surf. Sci.* **383**, 324–345 (2016).
 39. Xiao, H. *et al.* Performance optimization of flexible a-Si: H solar cells with nanotextured plasmonic substrate by tuning the thickness of oxide spacer layer. *Nano Energy* **11**, 78–87 (2015).
 40. Zhang, C. *et al.* Efficient and Flexible Thin Film Amorphous Silicon Solar Cells on Nanotextured Polymer Substrate Using Sol–gel Based Nanoimprinting Method. *Adv. Funct. Mater.* **27**, (2017).
 41. Zhu, L. *et al.* Piezo-Phototronic Effect Enhanced Flexible Solar Cells Based on n-ZnO/p-SnS Core–Shell Nanowire Array. *Adv. Sci.* **4**, (2017).
 42. Moon, S., Kim, K., Kim, Y., Heo, J. & Lee, J. Highly efficient single-junction GaAs thin-film solar cell on flexible substrate. *Sci. Rep.* **6**, 1–6 (2016).
 43. Paranthaman, M. P. *High Temperature Superconductors*. (2010).

doi:10.1002/9783527631049

44. Ferreira, L. da S., Graf, K. & Scheid, A. Microstructure and Properties of Nickel-based C276 Alloy Coatings by PTA on AISI 316L and API 5L X70 Steel Substrates. *Mater. Res.* **18**, 212–221 (2015).
45. Eltayeb, A. *et al.* Control of crystal structure, morphology and optical properties of ceria films by post deposition annealing treatments. *Thin Solid Films* **603**, 363–370 (2016).
46. Zhang, G. *et al.* Research on the synergistic doped effects and the catalysis properties of Cu²⁺ and Zn²⁺-co-doped CeO₂ solid solutions. *J. Solid State Chem.* **264**, 148–155 (2018).
47. Tian, D. *et al.* Enhanced performance of symmetrical solid oxide fuel cells using a doped ceria buffer layer. *Electrochim. Acta* **208**, 318–324 (2016).
48. Kundu, S. *et al.* Fabrication of catalytically active nanocrystalline samarium (Sm)-doped cerium oxide (CeO₂) thin films using electron beam evaporation. *J. Nanoparticle Res.* **14**, (2012).
49. McKelvey, J. P. *Solid State and Semiconductor Physics*. (1984).
50. Sze, S. M. & Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices: Third Edition*. *Physics of Semiconductor Devices: Third Edition* (2006).

doi:10.1002/9780470068328

51. Yan, J. & Saunders, B. R. Third-generation solar cells: A review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells.

- RSC Adv.* **4**, 43286–43314 (2014).
52. De Wolf, S., Descoedres, A., Holman, Z. C. & Ballif, C. High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review. *Green* **2**, 7–24 (2012).
53. Benaicha, M., Dehimi, L. & Sengouga, N. Simulation of double junction In_{0.46}Ga_{0.54}N/Si tandem solar cell. *J. Semicond.* **38**, 0–5 (2017).
54. Al-Alwani, M. A. M., Mohamad, A. B., Ludin, N. A., Kadhum, A. A. H. & Sopian, K. Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **65**, 183–213 (2016).
55. Dimroth, F. & Kurtz, S. High - Efficiency. **32**, 230–235 (2007).
56. Issue, S. Thin-Film Solar Cells: Device Measurements and Analysis. **176**, 155–176 (2004).
57. Nakamoto, K. & Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. (2003).
58. Environ, E., Souza, R. A. De, Ramadan, A. & Stefanie, H. Environmental Science Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO₂ electrolytes through strain : a computer simulation study †. 5445–5453 (2012). doi:10.1039/c2ee02508f
59. Frentrup, M., Lee, L. Y., Sahonta, S., Kappers, M. J. & Wallis, D. J. X-ray diffraction analysis of cubic zincblende III-nitrides. (2017).
60. Liu, L. & Edgar, J. H. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **37**, 61–128 (2002).

61. Fong, C. Y., Ng, S. S., Yam, F. K., Abu Hassan, H. & Hassan, Z. Growth of gallium nitride thin film with the aid of polymethyl methacrylate. *Sains Malaysiana* **43**, 1943–1949 (2014).
62. Leite, D. M. G., Pereira, a L. J., Silva, L. F. & Silva, J. H. D. Nanocrystalline GaN and GaN : H Films Grown by RF-Magnetron Sputtering. *Brazilian J. Phys.* **36**, 978–981 (2006).
63. Chaudhari, G. N., Chinchamatpure, V. R. & Ghosh, S. A. Structural and Electrical Characterization of GaN Thin Films on Si(100). *Am. J. Anal. Chem.* **02**, 984–988 (2011).
64. Hasegawa, S. T., Nishida, S., Yamashita, T. & Asahi, H. Polycrystalline GaN for light emitter and field electron emitter applications. **487**, 260–267 (2005).
65. Kosacki, I., Petrovsky, V., Anderson, H. U. & Colomban, P. Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Ceria and Zirconia Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2646–2650 (2004).
66. Bass, C. of CeOz. Second-order scattering, lattice. **48**, 178–185 (1993).
67. Shabir, Q. *et al.* Medically Biodegradable Hydrogenated Amorphous Silicon Microspheres. *Silicon* **3**, 173–176 (2011).
68. Nickel, N. H., Lengsfeld, P. & Sieber, I. Raman spectroscopy of heavily doped polycrystalline silicon thin films. *Phys. Rev. B* **61**, 558–561 (2000).
69. Siegle, H. *et al.* Quantitative determination of hexagonal minority phase in cubic GaN using Raman spectroscopy. *Solid State Commun.* **96**, 943–949

(1995).

70. Rodriguezt, C. O. & Neil, M. Optical phonon modes. **51**, 6–9 (1995).
71. Perlin, P. *et al.* Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure. *Phys. Rev. B* **45**, 83–89 (1992).