

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIEROS DE TELECOMUNICACIÓN**



TESIS DOCTORAL

**DESARROLLO DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN
PARA MATERIALES DE BANDA INTERMEDIA**

*DEVELOPMENT OF CHARACTERIZATION TECHNIQUES
FOR INTERMEDIATE BAND MATERIALS*

ENRIQUE CÁNOVAS DÍAZ

Licenciado en CC. Físicas

2009

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

Instituto de Energía Solar

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación



POLITÉCNICA

TESIS DOCTORAL

**Desarrollo de técnicas de caracterización para
materiales de banda intermedia**

*Development of characterization techniques for intermediate
band materials*

Autor: D. Enrique Cánovas Díaz
Licenciado en CC. Físicas

Director: D. Antonio Martí Vega
Doctor en CC. Físicas

Tribunal nombrado por el Magfco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid.

PRESIDENTE:

D. Antonio Luque López

Catedrático ETSI de Telecomunicación – Universidad Politécnica de Madrid (UPM)

VOCALES:

D. Fernando Briones Fernández-Pola

Profesor de Investigación – Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CSIC)

Mr. Charles Thomas Bayley Foxon

Research Professor of Physics – University of Nottingham (UNott)

D. Germán González Díaz

Catedrático Facultad Físicas – Universidad Complutense de Madrid (UCM)

SECRETARIO:

D. David Fuertes Marrón

Investigador ETSI de Telecomunicación– Universidad Politécnica de Madrid (UPM)

SUPLENTE:

Ignacio Martil De la Plaza

Catedrático Facultad Físicas – Universidad Complutense de Madrid (UCM)

Joaquín Puigdollers González

Profesor Titular – Universidad Politécnica de Cataluña (UPC)

Realizado el acto de defensa y lectura de Tesis en Madrid, el día ____ de _____
de 2009. Este tribunal acuerda otorgar la calificación de: _____

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

A mi padre,

...se fue de puntillas, sin avisar, como era él...

Ex umbra in solem

Agradecimientos

A mi presente, pasado y futuro se lo debo todo.

“Alba, gracias por tu paciencia, cariño y amor incondicional”

Quisiera agradecer a mi familia por todo el apoyo y confianza que han depositado en mí durante estos años. Mi padre, probablemente la persona que (tras de mí) hubiera disfrutado más de este éxito académico, “...va por él...”. Mi madre, quien me enseñó que todo en la vida puede ser sencillo si uno quiere. Mi hermano José, que desde bien temprano me llenó la cabeza de inquietudes. Mis hermanas Bea y Celia, y sus tesoros (Andrea y Miguel), que siempre mostraron su orgullo hacia mí trabajo, facilitaron el no desfallecer en el intento.

A mis amig@s, siempre presentes para lo bueno y lo malo.

“...por favor, disculpadme por no haber correspondido en ocasiones...”

---o---

Este trabajo no hubiera sido posible sin la financiación del Ministerio de Ciencia y Tecnología del Gobierno de España a través de las becas de Formación de Personal Investigador (FPI).

A Antonio Luque, director de Instituto de Energía Solar, he de agradecerle el haber servido como modelo académico. Además de ser un gran gestor de recursos humanos y materiales, su entusiasmo y motivación son contagiosos.

Quisiera hacer un agradecimiento especial a mi director de Tesis, Antonio Martí Vega. Su apoyo y confianza en mi trabajo me han permitido desarrollarme intelectualmente con cierta (...y *agradecida*...) autonomía muy bien dirigida.

“...resistance is futile, you will be assimilated...”

A Cesar Tablero, Ignacio Tobías y Carlos del Cañizo, he de agradecerles que sus puertas siempre estuvieran abiertas para mí. En lo personal y profesional, “...*muchas gracias por todo*...”.

Quisiera agradecer la oportunidad que me brindaron el profesor Colin Stanley (University of Glasgow) y el profesor Wladislaw Walukiewicz (Lawrence Berkeley National Laboratory) de realizar sendas estancias de doctorado en Escocia y Estados Unidos. Y a sus colaboradores los Doctores Corrie Farmer (UoG) y Lothar A. Reichertz (LBNL) por todo el apoyo recibido durante mi voluntario “*exilio*”.

A Pepe, Ángel y Zamorano, siempre dispuestos a hacer una realidad tangible cualquiera de mis elucubraciones.

A Rosa, Estrella, María-Helena, Montse y Ricardo, siempre atentos y profesionales en el trato para conmigo.

A mis compañeros del IES, sin excepciones ni protagonistas. Muchos llegaron y otros se fueron..., de todos aprendí y a todos se lo agradezco.

Enero del 2009

Índice

Resumen	1
Abstract	3
Capítulo I: Introducción	7
1.1 La energía solar fotovoltaica.....	7
1.2 En busca de la alta eficiencia fotovoltaica.....	8
1.3 La célula solar de banda intermedia.....	12
1.4 Células y materiales de banda intermedia: estado del arte.....	15
1.5 Objetivo de la Tesis.....	18
Capítulo II: Materiales de banda intermedia	23
2.1 Materiales de banda intermedia (IB): aproximación teórica.....	23
2.2 Materiales IB basados en puntos cuánticos (QD-IB).....	25
2.3 Materiales IB en volumen.....	29
2.3.1 IB mediante inserción de metales de transición en semiconductores.....	29
2.3.2 IB mediante aleaciones altamente desajustadas en electronegatividades.....	32
2.4 Aplicaciones de los materiales de IB.....	38
2.4.1 La célula solar de banda intermedia (IBSC).....	39
2.4.2 Detector de infrarrojos.....	42
Capítulo III: Técnicas experimentales	47
3.1 Técnicas de espectroscopia.....	47
3.1.1 Desarrollo de un equipo de espectroscopias de modulación.....	49

3.1.2 Luminiscencia.....	67
3.1.3 Otras técnicas de caracterización empleadas.....	72
3.2 Técnicas de fabricación.....	72
3.2.1 Desarrollo dispositivos específicos para la caracterización de la IB.....	73
3.2.1.1 Dispositivo multi-sección.....	73
3.2.1.2 Dispositivo dual láser-célula.....	77
3.3.2 Diseño y desarrollo de una malla de metalización para las IBSCs.....	80
Capítulo IV: Materiales QD-IB, medidas experimentales y discusión...85	
4.1 Materiales de banda intermedia basados en puntos cuánticos (QD-IB).....	85
4.1.1 Análisis del crecimiento de QDs mediante el modo Stranski-Krastanow....	85
4.1.2 Análisis del espesor del material barrera y tamaño puntos.....	92
4.1.3 Análisis apilamiento de capas de QDs.....	97
4.1.4 Muestra de mérito: Al681.....	102
4.1.5 Señales de degradación en materiales QD-IB.....	115
4.2 Dispositivo multi-sección QD-IB.....	119
4.2.1 Determinación del coeficiente de absorción.....	120
4.3 Dispositivo dual laser-célula.....	125
4.3.1 Análisis del voltaje de salida de una IBSC.....	126
4.4 Material QD-IB frente al modelo ideal.....	129
Capítulo V: Materiales IB en volumen, medidas experimentales y discusión.....141	
5.1 IB mediante inserción de metales de transición en semiconductores.....	141
5.1.1 Análisis del sistema Si:Ti.....	142
5.1.2 Análisis del sistema GaP:Ti.....	145
5.1.3 Análisis del sistema InGaN:Mn.....	146

5.2 IB mediante aleaciones altamente desajustadas en electronegatividades.....	148
5.2.1 <i>Análisis del diagrama de bandas para la aleación GaAsN</i>	149
5.2.2 <i>Análisis de la transmisión para la aleación GaAsN</i>	160
5.2.3 <i>Eficiencia límite teórica para una IBSC basada en HMAs</i>	163
5.3 Materiales IB en volumen frente al modelo ideal.....	167
Capítulo VI: Conclusiones y futuros trabajos	173
6.1 Conclusiones.....	173
6.2 Futuros trabajos.....	179
Chapter VI: Conclusions and future works	185
6.1 Conclusions.....	185
6.2 Future works.....	191
Anexo I	195
Anexo II	197
Referencias	203
Publicaciones (Publications)	225
Acrónimos	231

Resumen

El término material de banda intermedia (IB) hace referencia a un material semiconductor que, difiriendo de los semiconductores convencionales definidos por una única banda prohibida, posee una banda electrónica extra localizada entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB). De esta manera, este material estaría definido por dos bandas prohibidas, posibilitando que fenómenos de generación y recombinación de portadores se produzcan no solo entre la VB y la CB sino también entre la VB y la IB, y entre la IB y la CB. Los materiales de banda intermedia (IB) han sido propuestos con la finalidad de ser empleados en los dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia denominados células solares de banda intermedia (IBSCs).

Esta Tesis Doctoral presenta el trabajo desarrollado, por el que la suscribe, entre Junio de 2004 y Enero de 2009 en lo referente al desarrollo de técnicas de espectroscopia y su aplicación para la caracterización de materiales IB. El trabajo ha sido organizado en dos partes, una teórica y otra práctica, distribuidas en seis capítulos que se detallan a continuación.

El Capítulo I se ideó a modo de introducción. En este capítulo se presenta el estado del arte para los materiales IB y las células IBSCs. También se definen los objetivos que persigue esta Tesis. Esta Tesis trató de evaluar, por primera vez, las señales experimentales propias de materiales IB aislados (no IBSCs). Esto es lo que diferencia este trabajo de otros que le precedieron.

El Capítulo II muestra una descripción teórica de las distintas alternativas que han sido propuestas para la realización de materiales IB y su aplicación para el desarrollo de IBSCs. Hasta la fecha, básicamente existen dos aproximaciones que han sido realizadas en la práctica para la obtención de materiales IB, mediante puntos cuánticos (QDs) y mediante aleaciones. Particularmente, en esta Tesis se ha tratado el sistema punto/barrera de InAs/GaAs para la aproximación mediante nano-estructuras y el sistema GaAsN (propuesto por el grupo del profesor W. Walukiewicz del LBNL) para la aproximación mediante aleaciones.

El Capítulo III presenta las técnicas de caracterización desarrolladas y empleadas para la caracterización de materiales IB. Especial énfasis se hace en la descripción de las denominadas técnicas de modulación (desarrolladas en el IES), así como para los dispositivos ideados y fabricados con el propósito de analizar propiedades ópticas y eléctricas de los materiales IB.

El Capítulo IV presenta los resultados experimentales obtenidos para la aproximación a materiales IB mediante nano-estructuras. El principal objeto del capítulo es el de dirimir el diagrama de bandas para el sistema InAs/GaAs IB-QDs así como el de describir algunas de sus propiedades ópticas y eléctricas. Mediante medidas de modulación apoyadas por medidas de luminiscencia se ha observado la formación de varias bandas (frente a niveles discretos) entre la VB y la CB. Por otro lado, se ha medido un pobre coeficiente de absorción para la IB lo que dificulta la implementación práctica del dispositivo sin técnicas de atrapamiento de luz. El capítulo se cierra haciendo una comparación entre los resultados obtenidos y aquellos que se esperan idealmente para un material IB.

El Capítulo V presenta los resultados experimentales para la aproximación a materiales IB mediante aleaciones. Los sistemas basados en la inserción de impurezas Si:Ti, GaP:Ti e InGaN:Mn, así como el sistema altamente desajustado en electronegatividades GaAs_{1-x}N_x, son analizados en detalle. Para los compuestos basados en titanio y manganeso los resultados no son concluyentes. Para el caso de la aleación GaAs_{1-x}N_x se hace un extenso análisis. La aleación GaAs_{1-x}N_x ha sido propuesta como material multi-banda y explicada mediante el modelo “*band anticrossing*” por el grupo del profesor Walukiewicz. Este modelo representa adecuadamente los resultados experimentales obtenidos. No obstante, mediante fotorreflectancia y medidas de transmisión se observó que el sistema GaAs_{1-x}N_x presentaba algunas señales que se desvían del modelo ideal. En este capítulo se analizó, por otro lado, la eficiencia óptima teórica para IBSCs basadas en estas aleaciones.

El Capítulo VI evalúa en su conjunto los resultados obtenidos. Presentando las conclusiones y los trabajos futuros a desarrollar. Aunque no son concluyentes, los resultados presentados sugieren la no naturaleza IB de los materiales analizados.

Abstract

The term “*Intermediate Band*” (IB) material refers to a semiconductor material in which, differing from conventional semiconductors defined by one forbidden bandgap, there exists an extra electronic band between the conduction band (CB) and the valence band (VB). Consequentially, this material can be defined by two bandgaps, allowing the recombination and generation of carriers not only from the VB to the CB but also from the VB to the IB and from the IB to the CB. The concept of intermediate band materials has been proposed in order to realize the high efficiency photovoltaic devices so called “*Intermediate Band Solar Cells*” (IBSCs).

This Doctoral Thesis presents the work undertaken, by myself, between June 2004 and January 2009 in the development of characterization techniques and their application to IB materials. The work is presented in six chapters, the first three presenting the theoretical background, and last three the experimental results and critical discussion.

Chapter I presents the state-of-the-art in the research of IB materials and IBSCs. This chapter seeks to outline the motivation for and objectives of this work, the latter being to evaluate, for the first time, the experimental signatures of isolated intermediate band materials (not within the structure of a solar cell). It is this isolation which differentiates this from preceding works.

Chapter II shows a theoretical description of several proposed means of obtaining IB materials and their application for developing IBSCs. To date, two approaches have been implemented in practice: IB materials based on quantum dots (QDs) and IB materials based on the synthesis of highly mismatched alloys (HMAs). The main focus of this Thesis has been on the dot/barrier system formed by InAs/GaAs nano-structures, and in the ternary alloy $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (proposed as multi-band material by professor W. Walukiewicz’s group at LBNL).

Chapter III presents the characterization techniques developed and employed for the understanding of IB materials. Special attention was given to the so called modulation spectroscopies (developed by myself at the IES) and to the fabrication of singular devices

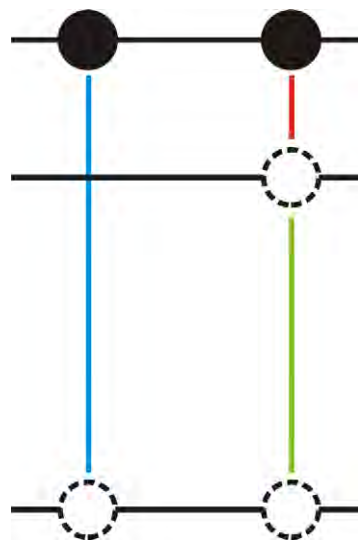
conceived to prove some of the basics that define theoretically the operation of IB materials and IBSCs.

Chapter IV includes the experimental data obtained by the application of the different techniques to the InAs/GaAs QD-IB materials. The main purpose of this chapter is to analyze the energy band diagram and the optical and electrical properties relating these systems. By using modulation techniques and luminescence, the formation of several bands (instead of discrete levels) between the VB and the CB is evidenced unambiguously. However a poor absorption coefficient for the IB is obtained. The chapter finishes with a critical comparison between our results and the ideal IB model.

Chapter V encloses the experimental results obtained by the application of several spectroscopy techniques on alloys. Firstly Titanium doped Silicon (Si:Ti) and Gallium Phosphide (GaP:Ti) materials are considered. Also, Manganese doped Indium Gallium Nitride (InGaN:Mn) is analysed. The obtained results for these doped materials are inconclusive as to whether or not they exhibit an IB nature. The proposed multi-band highly mismatched alloy $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ is analyzed deeply by the application of photorefectance and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Most of the spectroscopic signatures of this system fit well with the IB theory. However, the transition from the IB to the CB was not observed in the samples. Finally, in this chapter is presented a theoretical study about the ideal efficiencies of hypothetical IBSCs based on several nitride based alloys.

Chapter VI summarizes all the results presented in this Thesis, and includes section describing future work. As a final remark, it is concluded that the potential intermediate band materials analyzed in this work, do not exhibit IB nature as it is described theoretically.

Capítulo I: Introducción



Capítulo I: Introducción

En este capítulo, que ha de entenderse como una introducción, se presentará una breve descripción de la motivación que generó la propuesta de desarrollar los denominados materiales de banda intermedia, IB (del inglés, “*Intermediate Band*”). Esta propuesta surge como una de las alternativas actuales para la realización de células solares de alta eficiencia. Por otro lado, se presentará el estado del arte en lo concerniente a la investigación sobre los materiales IB así como en la realización de las denominadas células solares de banda intermedia, IBSCs (del inglés, “*Intermediate Band Solar Cells*”). Por último, el capítulo se concluirá presentando los objetivos de esta Tesis Doctoral, que se podrían resumir como el desarrollo de técnicas experimentales y su aplicación para la caracterización de materiales IB aislados.

Nota: Optando este trabajo a la mención de *Doctor Europeo*, se convino que la presente Tesis Doctoral mostrara sus figuras en lengua inglesa.

1.1 La energía solar fotovoltaica

El descubrimiento de la transformación de luz solar en electricidad está atribuido al físico Francés Edmund Becquerel, cuando en 1839, mientras experimentaba con dos electrodos metálicos en una solución conductora, apreció un aumento de la generación eléctrica con la luz. En 1873, Willoughby Smith, mientras analizaba materiales para su aplicación en cables de telégrafo marinos, observó la sensibilidad del selenio bajo la acción de radiación solar. La observación de Smith del efecto fotovoltaico en un sólido condujo a experimentar y especular sobre las aplicaciones del selenio en células solares. De esta manera, en 1883, el Americano Charles Fritts creó la que se considera primera célula solar de la historia (con una modesta eficiencia entorno al 1%) al depositar contactos de oro sobre una oblea de selenio.

Aunque no directamente relacionado con la evolución del dispositivo, un hito importante ocurre en 1904, cuando Albert Einstein da a conocer su trabajo sobre el efecto foto-eléctrico (por el que ganaría el premio Nóbel en 1923), sentando las bases de la naturaleza de la luz y de su interacción con la materia.

En 1939, Russel Ohl descubre y analiza la que él llamó “barrera p-n” (o como se conoce hoy en día, unión p-n). Sus estudios le llevaron a patentar en 1941, bajo el nombre de "*Light sensitive device*", la idea que sienta las bases de la primera célula moderna. Años más tarde (1954), Los investigadores D.M. Chaplin, C.S. Fuller y G.L. Pearson de los Laboratorios Bell en Murray Hill, New Jersey, producen la primera célula de silicio de la historia alcanzando una eficiencia entorno al 6%.

La breve cronología expuesta anteriormente, obviamente no recoge la necesaria y fundamental contribución de muchos otros investigadores tanto en el campo fotovoltaico como en ramas científicas paralelas. Es importante señalar también, que el desarrollo de la técnica y su evolución ha sido notablemente favorecida por agentes externos, como las crisis energéticas, la carrera espacial o, en la actualidad, el cambio climático. Sin embargo, otros factores como la falta de recursos primarios (escasez de silicio cristalino), el alto coste o la baja eficiencia en la producción energética de los sistemas fotovoltaicos actuales (cuando son comparados con tecnologías más asentadas), representan un freno en el desarrollo de la energía solar fotovoltaica. Por esto último, la búsqueda de nuevos materiales y conceptos capaces de aumentar considerablemente la eficiencia de la conversión fotovoltaica (así como de reducir costes) jugará un papel principal en el desarrollo futuro del sector fotovoltaico [Luq01a].

1.2 En busca de la alta eficiencia fotovoltaica

Como en el caso de cualquier otra tecnología, desde su nacimiento, el fotovoltaico ha considerado primordial la optimización de los recursos de los que disponía así como el abaratamiento de costes. Martin Green ha clasificado la evolución del sector según sus objetivos en lo que el ha denominado primera, segunda y tercera generación fotovoltaica

[Gre03]. Permítame el lector describir brevemente la clasificación hecha por dicho autor para contextualizar el presente trabajo:

Primera generación:

La primera generación hace referencia a alta calidad, y por lo tanto a dispositivos libres de defectos cristalinos. Estos conceptos son capaces de alcanzar alta conversión fotovoltaica y están aproximándose a las eficiencias límite previstas para materiales semiconductores definidos por una única banda prohibida (en inglés, “*bandgap*”). Sin embargo, este tipo de dispositivos son laboriosos y caros en su producción por lo que desafortunadamente no se prevé que se puedan reducir los costes para este tipo de tecnología por debajo del umbral definido por US\$1/Wp (fig. 1.1).

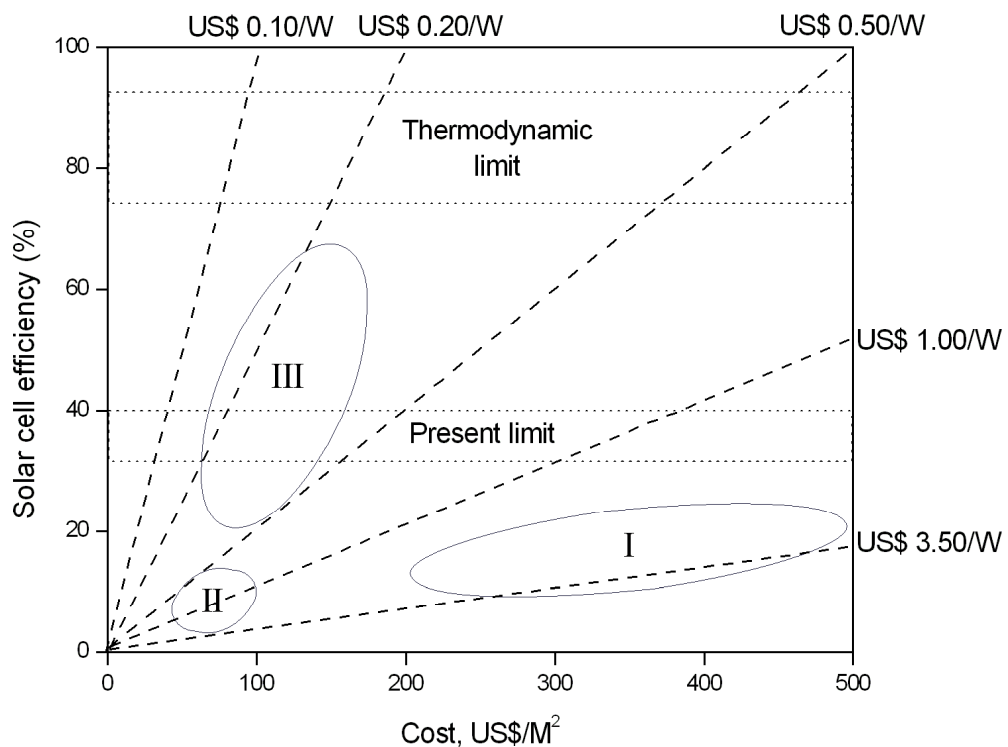


Fig. 1.1: Eficiencia (solar cell efficiency) frente a coste (cost) para primera, I, segunda, II, y tercera generación, III, fotovoltaica (cambio dólar en 2003) [adaptada de Gre03].

Segunda generación:

La segunda generación, está relacionada con el uso de procesos y técnicas orientadas a reducir tanto el coste económico como el energético en la producción de los dispositivos. Estos procesos serían capaces de rebajar costes hasta US\$0.50/Wp (fig. 1.1), pero debido al empleo de técnicas de procesado extensivas para las células, la presencia de defectos en ellas es mayor que en las de primera generación, algo que repercute directamente en unas eficiencias más reducidas.

Tercera generación:

Los conceptos englobados en la tercera generación del fotovoltaico están basados en la búsqueda de dispositivos capaces de exceder el límite de eficiencia definido para células de una sola banda prohibida [Luq00]. Superar este límite de eficiencia definido por Shockley y Queisser entorno al 40% [Sho61,Ara94] pasa principalmente por aprovechar de alguna manera las pérdidas que se producen en una célula solar (fig. 1.2).

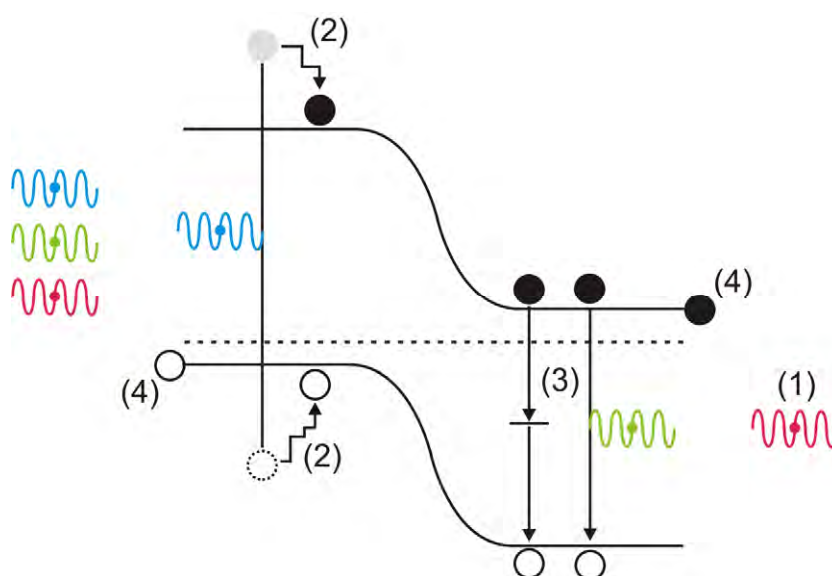


Fig. 1.2: Procesos de pérdidas energéticas en una célula solar convencional: (1) no absorción de fotones de baja energía; (2) procesos de termalización; (3) pérdidas por recombinación; (4) pérdidas de voltaje óhmicas.

Diferentes aproximaciones persiguiendo estos objetivos están siendo abordadas actualmente. A grandes rasgos estas tecnologías pueden agruparse en tres categorías genéricas: dispositivos con múltiples bandas prohibidas (como es el caso de células multi-unión [Ols85,Kin07] y células de banda intermedia [Luq97]); modificación del espectro incidente (como es el caso del termo-fotovoltaico [Cou99] y “*up/down-conversion*” [Tru02,Tru02a]); y uso del exceso de la generación térmica para mejorar voltajes y/o la colección de portadores (como es el caso de las “*hot carriers solar cells*” [Ros82] y las células basadas en el efecto “*multi-exciton generation*” [Luq07]).

De entre las tecnologías descritas anteriormente, esta Tesis Doctoral, ha de ser englobada en el desarrollo de células basadas en la presencia de múltiples bandas prohibidas. Según argumentos termodinámicos, una célula solar es potencialmente capaz de transformar la luz que incide sobre ella con rendimientos por encima del 80%. Mediante el empleo del modelo de balance detallado [Sho61] se ha determinado que idealmente un sistema con un número infinito de bandas prohibidas acopladas adecuadamente al espectro solar, es capaz de alcanzar una eficiencia límite del 86.8% [DeV81,Mar96]. Este valor de eficiencia no tiene en cuenta los detalles, restricciones y particularidades de una célula solar práctica. En cualquier caso, estos umbrales teóricos de eficiencia han hecho que el desarrollo de células multi-unión (apilamiento monolítico de diferentes uniones p-n con diferentes rangos de absorción) y células solares de banda intermedia (células basadas en materiales que presentan una banda en el interior del ancho de banda prohibido) representen uno de los principales objetivos de la investigación en el campo fotovoltaico actualmente.

En particular, el presente trabajo tratará sobre el análisis de materiales de banda intermedia, IB (del inglés, “*Intermediate Band*”). Los materiales IB, emparejados entre emisores p y n, son empleados en el desarrollo de las denominadas células solares de banda intermedia, IBSCs (del inglés, “*Intermediate Band Solar Cells*”). Estos dispositivos fueron concebidos con el propósito de alcanzar alta eficiencia mediante un mejor aprovechamiento del espectro solar. A continuación, en las dos secciones siguientes, se describirán brevemente las bases del concepto así como el estado de la técnica.

1.3 La célula solar de banda intermedia

En 1960, solo seis años después de que Chapin, Fuller y Pearson publicaran sus resultados sobre la primera célula solar basada en una unión p-n de silicio [Cha54], M. Wolf publicaba un artículo [Wol60] donde se proponían diferentes opciones para la optimización de la eficiencia de las recién nacidas células solares. Entre las propuestas de Wolf en su artículo había una que él denominó “*The multitransition solar cell*”. Este concepto estaba basado, según su propio autor, en “*utilizar niveles de energía en el interior de la banda prohibida para facilitar transiciones de fotones con energía insuficiente para causar transiciones directas desde la banda de valencia a la banda de conducción*”. Wolf estaba proponiendo un mejor aprovechamiento del espectro solar para su conversión fotovoltaica, y su sugerencia serviría de semilla para el desarrollo de las células solares basadas en el denominado “*impurity photovoltaic effect*” (IPV) [Kee93, Bro02]. Las células basadas en el IPV proponían el empleo de los niveles de defectos (localizados en el interior del *bandgap*) para aumentar la eficiencia de las células. Sin embargo, una serie de trabajos [Sho61, Güt69, Wür93] argumentaron que la naturaleza discreta y localizada de las funciones de onda de los niveles de impurezas en un semiconductor degradarían el dispositivo vía fenómenos de recombinación no radiativa (por ejemplo recombinación Shockley-Read-Hall [Sho52]).

En la recombinación no radiativa dominante para el efecto IPV reside la principal diferencia entre su aproximación y la sugerida por Luque y Martí en 1997 [Luq97] para las denominadas células solares de banda intermedia, IBSCs (del inglés “*Intermediate Band Solar Cell*”). Para estas últimas, se prevé que la formación de una banda (frente a niveles discretos) sea capaz de hacer dominante la recombinación radiativa asociada a dicha banda [Luq97, Luq06]. Por otro lado, el uso de emisores p y n para la extracción selectiva de foto-corriente en la IBSC representa conceptualmente un gran avance para la realización práctica de estos dispositivos.

Luque y Martí dieron un tratamiento teórico formal al problema [Luq97, Luq01] de introducir una banda de carácter radiativo en el interior de la banda prohibida de un semiconductor, y calcularon la eficiencia límite de conversión fotovoltaica de una célula

albergando dicho material. Mediante el uso de un material de banda intermedia (IB), si éste es capaz de ser sintetizado y según el trabajo de Luque y Martí, una IBSC sería capaz de alcanzar una eficiencia de conversión fotovoltaica del 63.2% en el límite termodinámico, ver figura 1.3. Este valor representa un avance sustancial frente a la eficiencia límite del 40.7% estimada por Shockley y Queisser [Sho61] para células homo-unión definidas por un solo *gap*. Estudios posteriores mostraron que la introducción de una segunda IB en el interior de la banda prohibida aumentaría la eficiencia ideal hasta el 71.7% [Bro02a] y hasta el 86.8% para el caso general de *n*-bandas [Gre00]. Este último valor reproduce el obtenido para un sistema genérico de *n*-células apiladas [Mar96]. No obstante, garantizar el semi-llenado de portadores para los sistemas con más de una IB no parece un problema trivial.

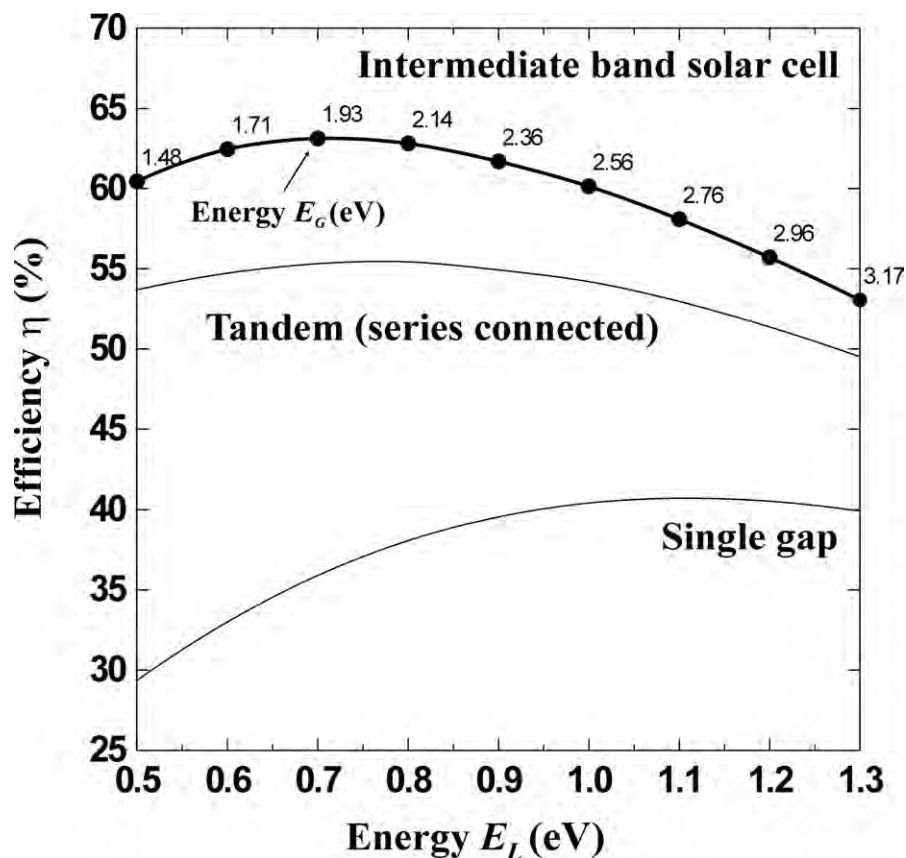


Fig. 1.3: Eficiencia (efficiency) ideal teórica frente a energía (energy) de las transiciones involucradas para una célula solar de banda intermedia [Luq97].

La célula solar de banda intermedia será descrita en detalle en el Capítulo II de esta Tesis como una de las aplicaciones directas de los denominados materiales IB. A groso modo, la IBSC se basa en dos pilares fundamentalmente: (i) aumentar la foto-corriente de la célula mediante la absorción de fotones, a través de la IB, con energía inferior a la de la banda prohibida fundamental del dispositivo; y (ii) que el voltaje de salida de la célula venga únicamente limitado por la transición de mayor energía. Para esto último, es necesario que dicha IB esté aislada eléctricamente de la banda de valencia, VB (del inglés, “Valence Band”) y la banda de conducción, CB (del inglés, “Conduction Band”) desde las cuales se extraerá la foto-corriente.

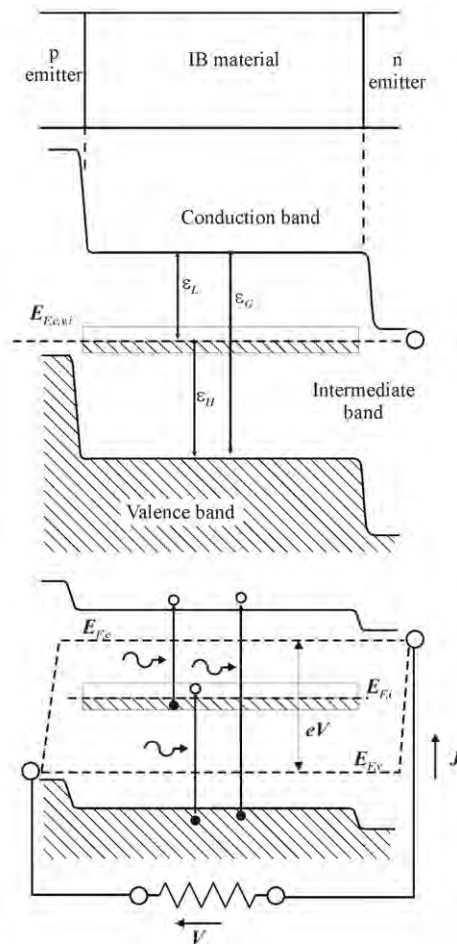


Fig. 1.4: IBSC sin y bajo radiación luminosa incidente. ϵ_G , ϵ_L y ϵ_H representan las transiciones energéticas accesibles. $E_{F,C}$, $E_{F,V}$ y $E_{F,i}$ representan los niveles de Fermi para la CB, VB e IB respectivamente.

En la figura 1.4 se puede observar un esquema simple para una célula solar de banda intermedia sin y con radiación luminosa incidente. Básicamente, el material IB ha de colocarse entre emisores de tipo p y n convencionales. A través de estos emisores, que como se aprecia en la figura aíslan eléctricamente la IB de los contactos metálicos, se extraerá la foto-corriente de la IBSC. Como se mencionó con anterioridad el voltaje de la IBSC vendrá dado por el ancho de banda de la transición más energética, es decir, por el definido entre la VB y la CB. Este doble compromiso entre aumento de foto-corriente sin degradación de voltaje está en el origen del aumento de eficiencia descrito con anterioridad.

1.4 Células y materiales de banda intermedia: estado del arte

A continuación presentaremos brevemente los principales resultados publicados hasta la fecha, tanto para el desarrollo de IBSCs como para materiales de banda intermedia. En cualquier caso será en el capítulo II de esta Tesis donde se hará un análisis y descripción detallado de este tipo de materiales y su aplicación fotovoltaica.

1.4.1 La célula solar de banda intermedia

El potencial incremento de eficiencia (63.2%) al ser comparadas con aquellas de una sola banda prohibida (40.7%) de las células solares de banda intermedia ha sido, como se comentó con anterioridad, teóricamente analizado mediante argumentos termodinámicos [Luq97]. El Instituto de Energía Solar (UPM) sentó la base teórica de este tipo de células solares, y también ideó y desarrolló (en colaboración con la Universidad de Glasgow) la que a día de hoy representa la punta de lanza de esta tecnología: la célula solar de banda intermedia basada en puntos cuánticos, QD-IBSC (del inglés, "*Quantum Dot Intermediate Band Solar Cell*") [Mar00, Mar06]. Diferentes artículos han ido presentando un resumen de los resultados más notables de la evolución de esta tecnología [Luq02, Cua04, Luq06a].

Las QD-IBSCs, por el momento, no han reportado el incremento de eficiencia esperado frente a las células de referencia sin material IB analizadas. La principal argumentación asociada con este resultado ha sido la pobre absorción de los QDs debido al pequeño volumen del material IB [Mar07]. Por otro lado las QD-IBSCs han mostrado un voltaje menor que las células referencia, esto se ha asociado principalmente con la presencia de los estados energéticos adicionales introducidos por las capas húmedas (WLs, del inglés “*Wetting Layers*”) encargadas de sustentar a los QDs durante su crecimiento [Bim99] y a la existencia de la propia banda intermedia. Por otro lado, también se ha observado la presencia de niveles asociados a estados excitados generados por los QDs entre la IB y la CB [Can08], estos niveles podrían actuar como centros de recombinación, alejando la QD-IBSC del concepto ideal [Mar08].

No obstante, y gracias al desarrollo de las QD-IBSCs, se han podido demostrar experimentalmente varios de los principios de su funcionamiento. La QD-IBSC ha probado la coexistencia de tres quasi-niveles de Fermi [Luq04, Luq05, Luq06b]. Más recientemente, se ha probado la extracción de foto-corriente de una QD-IBSC bajo iluminación únicamente capaz de promocionar portadores de la $VB \rightarrow IB$ y/o de la $IB \rightarrow CB$ [Mar06a]. Esta absorción en dos etapas asistida por la presencia de la IB representa uno de los pilares teóricos del concepto de célula solar de banda intermedia [Luq97].

1.4.2 Materiales de banda intermedia

El material de banda intermedia basado en puntos cuánticos (QD-IB) como se comentó en el apartado anterior, ha servido para corroborar algunos de los principios de funcionamiento de las IBSCs. No obstante, este material ha presentado varios obstáculos entre los que cabría destacar la dificultad de obtener un material IB basado en QDs con un espesor suficiente como para absorber la radiación luminosa de manera eficiente. De esta manera, la búsqueda de materiales de IB en volumen ha sido desde hace tiempo uno de los propósitos de investigación en el Instituto de Energía Solar.

Diferentes materiales IB han sido propuestos teóricamente a través de detallados cálculos computacionales de diagrama de bandas [Wah02]. Entre otros, aleaciones de

titanio embebido en GaAs o GaP (TiGa_3As_4 y TiGa_3P_4) han presentado los resultados más prometedores. Aunque los primeros intentos de fabricación de estos materiales están en curso, queda pendiente confirmar si, de realizarse, dichos compuestos son termodinámicamente estables [Pal08]. Para abordar el problema de su estabilidad energética, se ha analizado cómo la concentración de estas impurezas afectaría a las propiedades requeridas como materiales de IB [Tab05, Pal06]. Lamentablemente parece ser que incluso en condiciones de dilución pequeñas estos materiales serían termodinámicamente inestables [Pal05]. Por otro lado, pequeñas diluciones invitan a que estas impurezas se comporten como centros de recombinación no radiativa, haciendo que estas aleaciones se alejen de los principios fundamentales para los materiales IB [Luq06].

Más allá de la inserción de titanio en GaAs [Wah02] y GaP [Pal06], se han formulado otras aproximaciones a materiales IB como las basadas en la inserción de titanio o cromo en calcopiritas CuGaS_2 [Pal06a] y la inserción de titanio o vanadio en espinelas MgIn_2S_4 y In_2S_3 [Pal08a]. El sistema basado en la inserción de vanadio en In_2S_3 se ha sintetizado de manera experimental encontrándose prometedores resultados que ligan evidencias experimentales con la presencia de la IB determinada a través de cálculos *ab-initio* [Luc08].

Mientras que nuestro Instituto ha explorado esencialmente la introducción de metales de transición en compuestos para el desarrollo de materiales de banda intermedia, el grupo liderado por el Profesor Walukiewicz en el Lawrence Berkeley National Laboratory ha presentado varios materiales, en principio multi-banda, basados en una aproximación diferente, el “*Band Anticrossing Model*” (BAC) [Wu02].

Walukiewicz y sus colaboradores han desarrollado una serie de materiales que han denominado HMAs (del inglés, “*Highly Mismatched Alloys*”). Estos materiales son aleaciones binarias o ternarias de los grupos III-V y II-VI donde se han implantado (entre otros) nitrógeno [Sha99] y oxígeno [Yu03] respectivamente. Estas impurezas iso-electrónicas con el anión del material receptor, y con electronegatividades muy altas producen, según el BAC, un desdoblamiento de la banda de conducción o de valencia. Dicho desdoblamiento se hace mayor a medida que la concentración de la impureza aumenta [Wu02].

Los HMAs, pese a su desarrollo y caracterización avanzada, no han sido empleados aún en el desarrollo de prototipos de IBSC. Esto se debe básicamente a la dificultad de emparejar este tipo de materiales IB entre emisores p y n adecuados.

1.5 Objetivo de la tesis

Este trabajo de Tesis ha tratado de abordar, tal y como resume su título, el espacio inexplorado relacionado con la caracterización óptica de los materiales de banda intermedia y más concretamente, cuando sobre ellos no se ha fabricado todavía un dispositivo. Hasta la fecha, los materiales IB desarrollados por el grupo, habían sido caracterizados principalmente ya embebidos en una estructura de célula (emisor p / material IB / emisor n). Como es obvio, haciendo esto, se podía perseguir la meta de contrastar el aumento de eficiencia previsto según la teoría de manera directa. Desafortunadamente, tal incremento de eficiencia no fue observado, y por lo tanto se hizo necesario un estudio detallado mediante técnicas de caracterización óptica de estos dispositivos y materiales. Siendo la piedra angular del concepto de célula solar de banda intermedia, los materiales IB han de ser también caracterizados previamente a su incorporación a una estructura de célula. La razón que justifica dicha proposición se basa en el hecho de que sus propiedades ópticas pueden ser modificadas al formar parte del todo que es la IBSC. Esta Tesis precisamente se ha focalizado en este objetivo.

De entre las diferentes técnicas experimentales existentes, se emplearon fundamentalmente dos técnicas complementarias que a nuestro juicio podían arrojar mayor información sobre los objetivos perseguidos. Estas técnicas fueron la fotorreflectancia, PR (del inglés, "*Photoreflectance*") y la fotoluminiscencia, PL (del inglés, "*Photoluminescence*"). La primera de ellas, desarrollada íntegramente en el Instituto como consecuencia de este trabajo, proporciona información relacionada con fenómenos de absorción de fotones. Por otro lado, la PL proporciona información relacionada con la emisión de fotones a través de procesos radiativos en el material

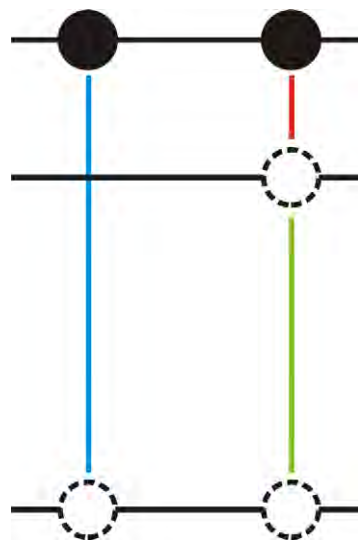
analizado. Las medidas de PL que se presentarán en esta Tesis fueron íntegramente realizadas en la Universidad de Glasgow por el profesor C.R. Stanley y colaboradores.

Además de la utilización de las técnicas anteriormente mencionadas, cuyo empleo básicamente perseguía fines cualitativos, se desarrollaron diferentes dispositivos duales (emisor IB / receptor IB) con el propósito de caracterizar ópticamente los materiales IB así como de demostrar ciertos principios básicos para el funcionamiento de las IBSCs.

Aunque el desarrollo y optimización de las técnicas experimentales que se presentarán en esta Tesis, por sí mismo, representó un notable esfuerzo, el objetivo final de este trabajo fue el de la aplicación de dichas técnicas sobre potenciales materiales IB, así como el análisis de los resultados que de esta aplicación se derivaron.

Como resumen, se podría decir que esta Tesis ha tratado de abrir un nuevo frente en el esclarecimiento de la física involucrada en los materiales de banda intermedia. Para ello, se han desarrollado y empleado diferentes técnicas de caracterización sobre materiales IB aislados con el propósito de evidenciar las propiedades ópticas fundamentales que han de mostrar este tipo de materiales.

Capítulo II: Materiales de banda intermedia



Capítulo II: Materiales de banda intermedia

En este capítulo, inicialmente se describirán los principios físicos que fundamentan a los denominados materiales de banda intermedia (IB). Más adelante, se expondrán las dos aproximaciones que centran esta Tesis: la aproximación a materiales IB mediante el uso de puntos cuánticos, QDs (del inglés, “*Quantum Dots*”) y la aproximación a la IB mediante aleaciones o materiales IB en volumen. Por último, se presentarán algunas aplicaciones para estos materiales IB, haciendo especial énfasis en la célula solar de banda intermedia (IBSC) por y para la cual estos materiales fueron ideados inicialmente.

2.1 Materiales de banda intermedia (IB): aproximación teórica

El término material de banda intermedia (IB) hace referencia a un material semiconductor que, difiriendo de los semiconductores convencionales definidos por una única banda prohibida, posee una banda electrónica extra localizada entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB). De esta manera, este material está definido por dos bandas prohibidas, posibilitando que fenómenos de generación, g , y recombinación, r , de pares electrón-hueco se produzcan no solo entre la VB y la CB sino también entre la VB y la IB, y entre la IB y la CB), véase fig. 2.1.

Aunque el dopado con impurezas puede generar niveles discretos en la banda prohibida de un semiconductor, la naturaleza localizada de las funciones de onda que describen a los portadores ocupando dichos niveles, hace que los niveles asociados a defectos se comporten como centros de recombinación no radiativos (actuando como trampas para los portadores). Esto último, diferencia de manera fundamental la presencia de estos niveles de defectos en materiales con los denominados materiales IB, donde, con la formación de una banda (frente a niveles discretos) se espera que la función de onda que caracteriza a un electrón en la IB esté deslocalizada [Luq06]. En general, se podría

decir que como necesidad se exige que la naturaleza de la IB posea las propiedades que definen la VB y CB convencionales. Para obtener la máxima eficiencia a la hora de fabricar una célula solar, la IB ha de tener un carácter radiativo (los procesos de recombinación que dan lugar a la emisión de fotones). Por otro lado, es necesario que la IB esté separada de la VB y CB por una densidad nula de estados. De esta manera, para la banda intermedia puede definirse un nivel de Fermi, $\epsilon_{F,IB}$, asociado a su propia población de portadores, que se añade a los de la banda de valencia ($\epsilon_{F,VB}$) y conducción ($\epsilon_{F,CB}$). Por último, otra necesidad a cumplir por los materiales de banda intermedia es que la IB se encuentre medio llena de electrones (su nivel de Fermi asociado se sitúe dentro de la banda) de manera que se garanticen las transiciones de la IB a la CB y de la VB a la IB.

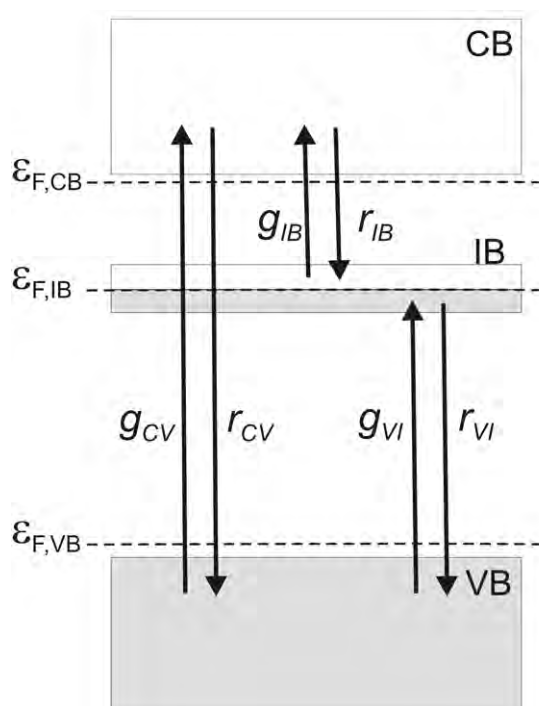


Fig. 2.1: Representación simplificada del diagrama de bandas de un material de banda intermedia.

Aunque en este apartado se ha hecho referencia a materiales semiconductores de IB definidos por la presencia de una única banda entre la VB y la CB, es obvio generalizar dicha definición a sistemas donde aparezcan más de dos bandas prohibidas. La presencia de más de una banda intermedia en el interior de una banda prohibida

convencional daría lugar a lo que podríamos denominar “*materiales multi-banda*”, si bien, en este caso, no podría garantizarse que más de una IB se encontrase medio llena de electrones.

2.2 Materiales IB basados en puntos cuánticos (QD-IB)

Los portadores de un semiconductor pueden presentar efectos de confinamiento cuántico al ser forzados a permanecer localizados en pequeñas regiones del cristal mediante el uso de barreras de potencial. En general los portadores de un semiconductor pueden estar sometidos a barreras de potencial en una, dos o tres dimensiones espaciales (ver figura 2.2), dichos sistemas de confinamiento se conocen como barrera cuántica, QW (del inglés “*Quantum Well*”), línea o cable cuántico (del inglés “*Quantum Wire*”) y punto cuántico, QD (del inglés “*Quantum Dot*”) respectivamente [Bim99].

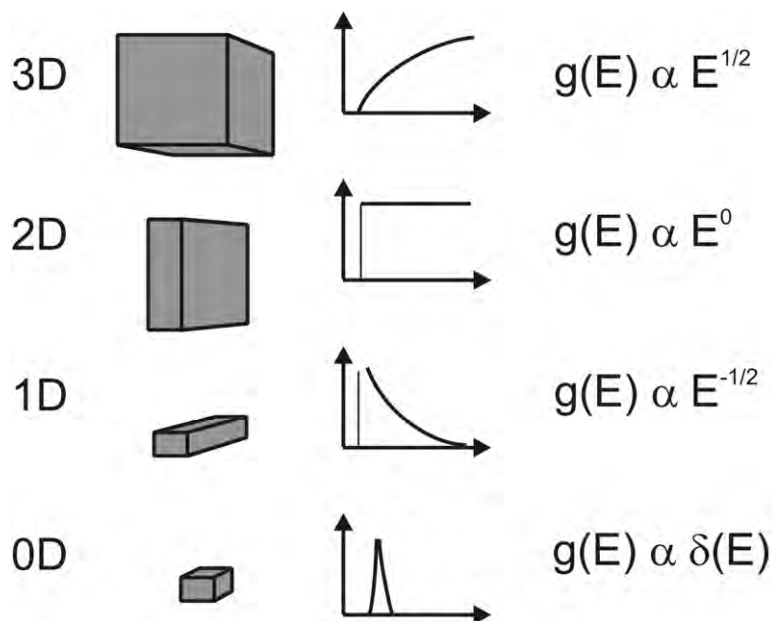


Figura 2.2: Relación entre la densidad de estados $g(E)$ y la dimensión del sistema.

El uso de puntos cuánticos como una de las posibilidades de implementación de materiales de banda intermedia fue propuesto por el Instituto de Energía Solar [Mar99, Mar00] con el propósito de desarrollar las IBSCs.

Un punto cuántico, como se comentó, se haya confinado en las tres direcciones espaciales, de esta manera, su densidad de estados presenta alta localización (fig. 2.2). En primera aproximación, se puede entender el sistema como una pequeña esfera (material punto o “*dot material*”) rodeada en su totalidad por otro semiconductor de “*gap*” mayor actuando como barrera de potencial (en inglés, “*barrier material*”). Los portadores confinados en esta pequeña esfera ocuparán un conjunto de niveles energéticos discretos que vendrán definidos por la naturaleza de los materiales involucrados y la geometría del sistema [Bim99, Sug99]. De esta manera, un punto cuántico es capaz de permitir uno o varios niveles en el interior del ancho de banda prohibido del material barrera o anfitrión. En principio, una superred tridimensional y ordenada de QDs podría generar una banda intermedia [Mar03] en todo el volumen mediante el solapamiento de las funciones de onda asociadas con los portadores confinados en cada punto (fig. 2.3). Para asegurar que la IB formada se halle semi-llena de electrones, debe introducirse un dopaje del orden de una impureza donora por punto.

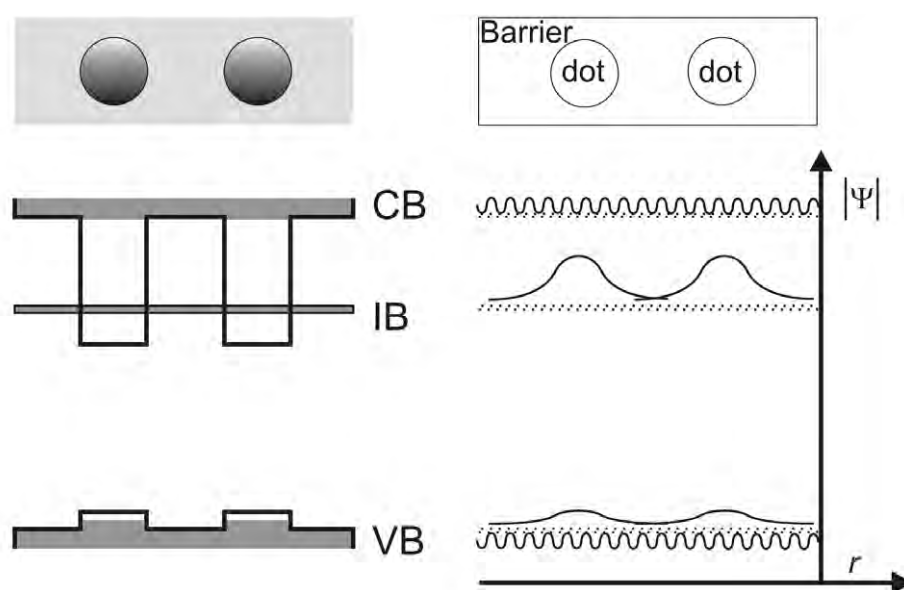


Fig. 2.3: Ilustración de la formación de una IB a través de un apilamiento de QDs.

El uso de puntos cuánticos frente a otras estructuras de baja dimensionalidad como los QWs, se consideró atendiendo a que solo para QDs se obtiene una densidad de estados nula entre los niveles introducidos por estos y la VB y/o CB [Mar03].

A consecuencia de esta densidad de estados nula, se previene la relajación de portadores desde la CB a los estados generados por los QDs, fenómeno conocido como “*phonon-bottleneck effect*” [Sug99]. Este efecto podría garantizar la presencia de un nivel de Fermi asociado a los portadores confinados en los QDs, una de las necesidades del modelo teórico. Otra de las razones por las que la aproximación mediante QDs se seleccionó frente a QWs se basa en reglas de selección de simetría que atribuyen como prohibidas (bajo iluminación perpendicular a la dirección de crecimiento) transiciones de la IB a la CB [Mar01,Har00, Shi97, Bim99, Loe93].

La implementación práctica de estas nano-estructuras cuánticas se puede realizar mediante técnicas de crecimiento convencionales como la Epitaxia por Haces Moleculares (MBE, del inglés “*Molecular Beam Epitaxy*”) o mediante Deposición Química de Metalorgánicos en Fase Vapor (MOCVD, del inglés “*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*”). En particular, las muestras que serán discutidas en esta Tesis se realizaron mediante el denominado modo de crecimiento Stranski-Krastanow, SK [Bim99, Sug99], donde los QDs aparecen espontáneamente como consecuencia de las tensiones generadas por las diferentes constantes de red del material punto y barrera. En la implementación práctica de la IB mediante el método SK aparecen las primeras desviaciones frente al caso ideal presentado con anterioridad. En el modo de crecimiento SK los QDs reposan sobre una capa húmeda o “*wetting layer*”, WL, promotora de su crecimiento (Fig. 2.4). La presencia de la capa húmeda (que no es otra cosa que un QW) conlleva que la separación energética entre la IB y la CB se reduzca. Esto favorece la relajación de portadores desde la CB a la banda generada por los QDs, proceso que se aleja del comportamiento ideal esperado. Otros modos de crecimiento de QDs como el denominado Volmer-Weber [Bim99] donde los puntos son crecidos sin el soporte de la WL podrían ser considerados. Otra condición de no idealidad, frente al modelo teórico, consecuencia del modo de crecimiento SK es que los QDs tienen una geometría [Bim99] quasi-piramidal (condicionando sus niveles energéticos asociados) y que el ordenamiento de los puntos no es controlable (fig. 2.4 izq.) ocurriendo de forma espontánea [Shc99]. Un

perfecto ordenamiento podría implementarse mediante técnicas de “*nano-patterning*” [Bim99, Hei03].

Pese a las desviaciones respecto del modelo ideal descritas anteriormente, es notorio mencionar que estos materiales IB han servido para demostrar algunos de los principios previstos por el modelo teórico. Como se comentó brevemente en la introducción realizada en el Capítulo I de esta Tesis, el análisis de estos materiales QD-IB embebidos en estructuras de célula solar (QD-IBSC, del inglés “*Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells*”) han probado la coexistencia de tres niveles de Fermi [Luq04, Luq05, Luq06b] definiendo las poblaciones de portadores de la VB, IB y CB respectivamente. Recientemente, se probó la extracción selectiva de foto-corriente desde la banda intermedia mediante medidas de eficiencia cuántica [Mar06a]. Este último resultado presenta un hito si atendemos a que mediante la absorción de dos fotones de baja energía se produce un par electrón-hueco en el ancho de banda prohibido fundamental del material anfitrión

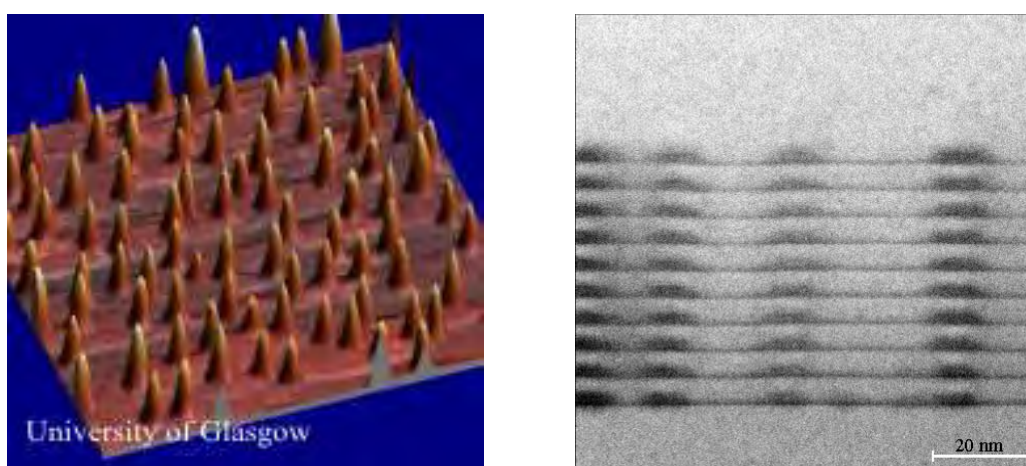


Fig. 2.4: Imágenes AFM (izq.) y TEM (der.) mostrando geometría y organización de QDs crecidos en el modo SK para una capa y superred respectivamente. En la imagen TEM se pueden apreciar las WLs sobre las que reposan los QDs. Las fotografías son cortesía de la Universidad de Glasgow.

2.3 Materiales IB en volumen

El término materiales IB en volumen hace referencia a materiales que presentan por sí mismos, como una propiedad intrínseca, dos anchos de banda prohibidos en su diagrama de bandas. A continuación se describirán dos de las aproximaciones que se están llevando a cabo para la realización de estos materiales.

2.3.1 IB mediante inserción de metales de transición en semiconductores

La búsqueda de materiales de banda intermedia en volumen transcurre siguiendo líneas de trabajo que comprenden cálculos *ab-initio*, en búsqueda de materiales candidatos de albergar una IB; cálculos termodinámicos, analizando la consistencia y estabilidad de dichos materiales; y por último, desarrollo práctico y caracterización de los candidatos seleccionados. Tanto el desarrollo de estudios teóricos *ab-initio* en búsqueda de materiales IB, como el análisis teórico de su consistencia termodinámica, queda lejos del marco de la presente Tesis, focalizada principalmente en la caracterización experimental. No obstante, una buena interpretación de los resultados derivados de la caracterización experimental se ve siempre favorecida por un conocimiento detallado de la teoría. De esta manera a continuación se describirá brevemente la aproximación teórica realizada para la búsqueda de candidatos a materiales IB.

Como se comentó con anterioridad, es bien conocido que la inserción de impurezas en semiconductores, generan niveles discretos en el interior del ancho de banda prohibido del material anfitrión (figura 2.5). Estos niveles asociados a impurezas son conocidos centros de recombinación no radiativa, algo que atenta contra las necesidades descritas para los materiales IB. No obstante, un estudio teórico de nuestro grupo mostró que esta recombinación de carácter no radiativo podría ser inhibida bajo ciertas circunstancias [Luq06, Pat05]. Se propuso un umbral de concentración de impurezas (de alrededor de $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) para el cual esta recombinación desaparecería como consecuencia de la denominada transición de Mott donde las funciones de onda

asociadas a las impurezas cambian su naturaleza de localizada a deslocalizada. La implicación directa de esta deslocalización es la formación de bandas frente a estados discretos.

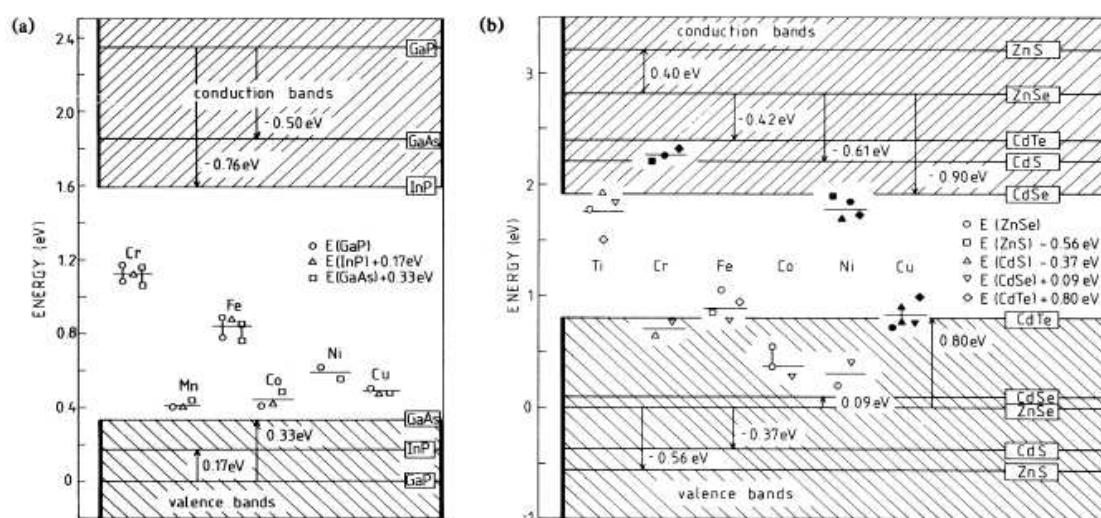


Figura 2.5: Niveles de impurezas asociados a metales de transición actuando como aceptores (a) y donores (b) en varios semiconductores III-V [Lan85].

Mediante complejos cálculos computacionales se ha conseguido modelar la inserción de metales de transición en diferentes compuestos III-V [Pal06, Wah02, Wah03]. Como resultado de estos cálculos *ab-initio* se han propuesto y analizado diferentes aleaciones [Tab05]. El criterio inicial fue el de buscar configuraciones donde niveles de impurezas y diagrama de bandas del anfitrión fueran similares en energías a los óptimos descritos por Luque y Martí en su artículo [Luq97] de eficiencias para materiales IB. De esta manera, la atención se focalizó inicialmente en materiales anfitriones basados en GaAs y GaP. En general, se observó que en muchos casos, cuando las concentraciones de las impurezas introducidas eran elevadas, la IB tendía a invadir la CB o la VB. No obstante, el sistema formado por la inserción de titanio en matrices de GaAs y GaP mostró los mejores resultados, aspecto que se ha relacionado con la particular configuración de valencia s^2d^2 de esta impureza.

En la figura 2.6 puede apreciarse el diagrama de bandas estimado teóricamente para la aleación $\text{Ga}_4\text{As}_3\text{Ti}$, donde se aprecia una IB en el interior del ancho de banda prohibido del anfitrión. Pese a estos buenos resultados, análisis posteriores realizados sobre la estabilidad termodinámica de estos compuestos, han mostrado que las concentraciones requeridas según los cálculos *ab-initio* preliminares difícilmente puedan ser alcanzadas en la práctica [Pal05].

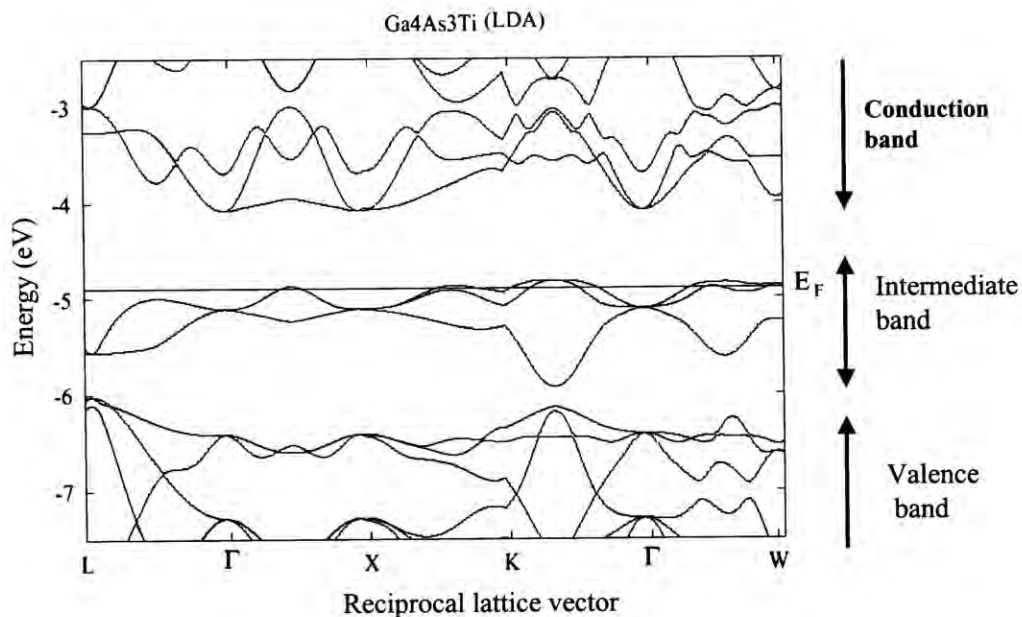


Figura 2.6: Diagrama de bandas (reciprocal lattice vector vs. energy) para el $\text{Ga}_4\text{As}_3\text{Ti}$. Material susceptible, en teoría, de albergar una banda intermedia [Wah02].

Más allá del sistema GaMTi , donde $M=\text{As},\text{P}$, otros materiales de banda intermedia basados en calcopiritas y espinelas han sido propuestos de manera teórica [Pal06a, Pal08a, Luc08]. Por otro lado, calcogenuros dopados con Cr han mostrado teóricamente presentar una banda intermedia [Tab06, Tab07]. Estos compuestos han suscitado interés debido a que han mostrado su potencialidad para el desarrollo de láseres [DeL96], detalle que evidencia la posibilidad de ser sintetizados en la práctica. Por otro lado la inserción de manganeso en la aleación InGaN ha mostrado de manera teórica su

potencialidad como material IB, así como, para la implementación de IBSCs con eficiencias superiores al 50% [Mar08].

Pese a la dificultad obvia de desarrollar este conjunto de materiales, los primeros intentos de sintetizarlos se han llevado a cabo mediante implantación iónica seguida de procesos de recocido térmico. Este tipo de muestras serán las analizadas en la presente Tesis Doctoral. Otras aproximaciones propuestas a la hora de sintetizar estos materiales (síntesis química, lámina delgada y pulverización catódica) están siendo desarrolladas actualmente.

2.3.2 IB mediante aleaciones altamente desajustadas en electronegatividades

Una aleación se podría definir como el producto homogéneo resultado de la composición de dos o más elementos simples. En primera aproximación se consideró que las propiedades físicas de una aleación deberían escalar linealmente entre aquellas de sus elementos constituyentes. Modelando una ordenación perfecta en el cristal, de manera que la periodicidad de red fuera constante, se propuso la aproximación VCA (del inglés, “*Virtual Cristal Aproximation*”) que definía una variación lineal del ancho de banda prohibido con la composición [Nor31]. Obviamente, dicha perfección cristalina se desvía de la realidad, donde cierto grado de desorden en la red ha de ser considerado. Experimentalmente se ha comprobado que la banda prohibida de una aleación tiene una variación con la composición, x , que presenta un arqueamiento característico descrito por el parámetro b (del inglés “*bowing*”) reflejado en la siguiente ecuación:

$$E_g^{AB}(x) = (1-x) \cdot E_g^A + x \cdot E_g^B - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (2.1)$$

Donde E_g^A y E_g^B representan en energías las bandas prohibidas del material o compuesto A y B respectivamente. El parámetro b ha de entenderse como una corrección del modelo VCA considerando la diferencia de las electronegatividades entre los elementos (o compuestos) constituyentes de la aleación [Van70, Ric72].

Los avances en el crecimiento de capas delgadas semiconductoras han conducido recientemente a desarrollar aleaciones con materiales de muy diferentes

electronegatividades. Un ejemplo de este tipo de materiales lo encontramos en la aleación $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (figura 2.7) donde pequeñas variaciones en la composición repercuten en grandes variaciones del ancho de banda prohibido [Ues99, Key99, Mal98, Bha98]. De esta manera, se ha observado experimentalmente que un parámetro b de arqueamiento de más del 14eV (notar que valores comunes de b se comprenden entre 0eV y 1eV [Van70]) sería necesario para acomodar esta fuerte dependencia con el contenido de nitrógeno para el $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.

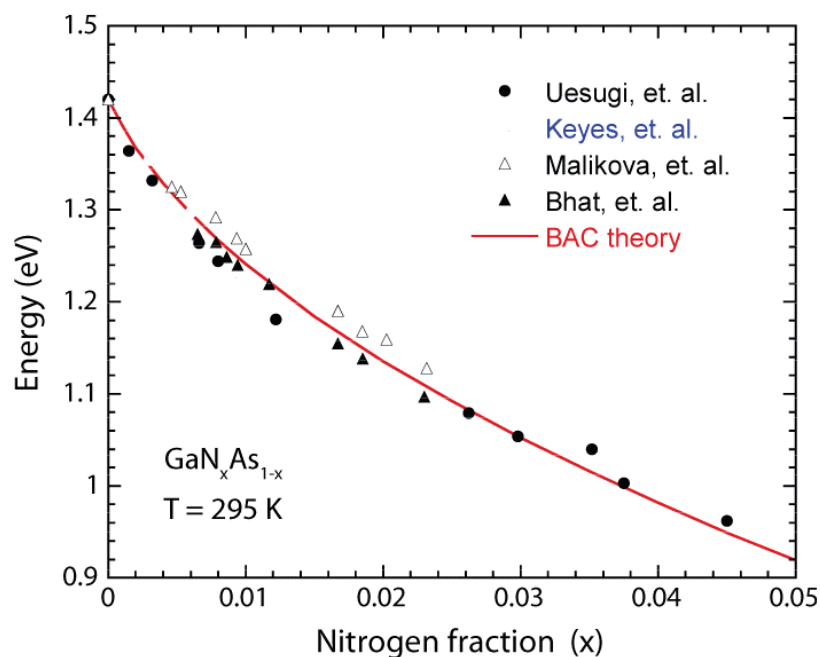


Figura 2.7: Ancho de banda prohibido para $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en función de la concentración de nitrógeno (nitrogen fraction, x) [Wu02].

Esta inusual reducción del ancho de banda prohibida, observada no solo para la aleación $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ sino para el conjunto de aleaciones III-N-V, ha generado un amplio debate que ha desembocado en diferentes explicaciones teóricas [Jon99, Mat99, Lin01, Yac00, Zha01, Wal99]. Entre ellas, el diagrama de bandas de aleaciones altamente desajustadas en electronegatividades, HMA (del inglés, “*Highly Mismatched Alloys*”) ha sido explicado a través de un modelo denominado “*Band Anticrossing*”, BAC, donde de

manera única se presentan estas aleaciones como materiales multi-banda o materiales IB [Wal99].

En el modelo BAC, la fuerte dependencia de la composición con el ancho de banda prohibido para aleaciones III-N-V se explica a partir de un desdoblamiento de la banda de conducción (figura 2.8). El desdoblamiento de la CB es resultado de la perturbación originada por la presencia de estados de impurezas altamente localizados en ella.

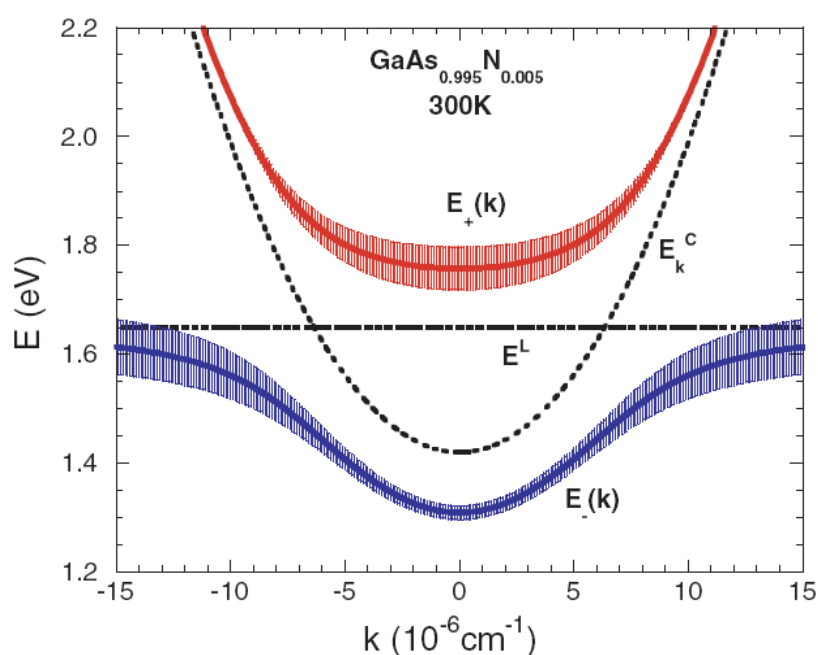


Figura 2.8: Descripción según el BAC del desdoblamiento de la CB como consecuencia de la presencia de un nivel de impurezas en su interior [Wu02].

En la figura 2.8 se muestra el desdoblamiento de la CB descrito según el BAC para el caso GaAsN. La presencia del nivel asociado a la impureza de nitrógeno, E^L , se halla energéticamente localizada (1.65 eV) por encima de la banda de conducción, E_k^C (1.42 eV para $k=0$ y $T=300 \text{ K}$), del material que es implantado. De esta forma, la interacción entre el nivel localizado generado por la impureza y el continuo de estados que alberga la CB conduce al desdoblamiento de esta última en dos bandas (en la gráfica

$E_+(k)$ y $E_-(k)$). A todos los efectos este diagrama representa un material IB, donde el nivel $E_-(k)$ correspondería con la IB mostrada en la figura 2.1.

La interacción entre estos dos tipos de estados ha sido, como se comentó, descrita teóricamente mediante el BAC. El BAC ha sido formulado en analogía a la teoría de perturbaciones de un sistema degenerado de dos niveles. Recientemente se ha comprobado [Wu02a] que esta formulación puede derivarse de una base teórica más genérica descrita por el modelo de Anderson, modelo que ha sido empleado para tratar interacciones entre estados asociados a bandas e impurezas [And61]. A través de este formalismo se pueden obtener las relaciones de dispersión en función de la concentración, x , para los materiales IB [Sha99, Wal99, Wu02]:

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left\{ [E^C(k) + E^L] \pm \sqrt{[E^C(k) - E^L]^2 + 4 \cdot V^2 \cdot x} \right\} \quad (2.2)$$

Donde $E^C(k)$ es la energía asociada a la banda prohibida del material implantado, y E^L es la energía de los estados localizados provenientes de la impureza. El acoplamiento entre estados localizados y estados de la banda de conducción está descrito mediante un parámetro ajustable V .

A modo de ejemplo, en la figura 2.9 se pueden apreciar las relaciones de dispersión dadas por la ecuación 2.2 para el caso de GaAsN. Para esta aleación se tiene que a temperatura ambiente $E^C(k)=1.42\text{eV}$ y $E^L=1.65\text{eV}$. El parámetro de acoplamiento $V=2.7$ se determina a través del ajuste sobre los datos experimentales. En la figura también se puede observar como el nivel asociado a la transición SO (del inglés, “*Spin-Orbit*”) localizada en el interior de la VB, sigue la tendencia de la transición asociada a la IB (según el formalismo del BAC, $E_-(k)$). Esto representa un indicio de que la VB no se ve afectada por la incorporación de la impureza. Por otro lado, la figura 2.9 también muestra la evolución con la concentración de la transición E_I asociada al GaAs. Esta transición se corresponde con procesos banda a banda a través de la dirección Λ en el espacio de momentos. Que E_I no se vea afectado por la concentración de nitrógeno es una evidencia de que el efecto descrito por el BAC afecta principalmente a las transiciones

electrónicas centradas en el centro de la zona de Brillouin (para $k=0$). En resumen, se podría decir que la gráfica evidencia una buena correlación entre el modelo teórico (BAC) y las observaciones experimentales en lo referente a la posición en energías de las bandas respecto a la concentración.

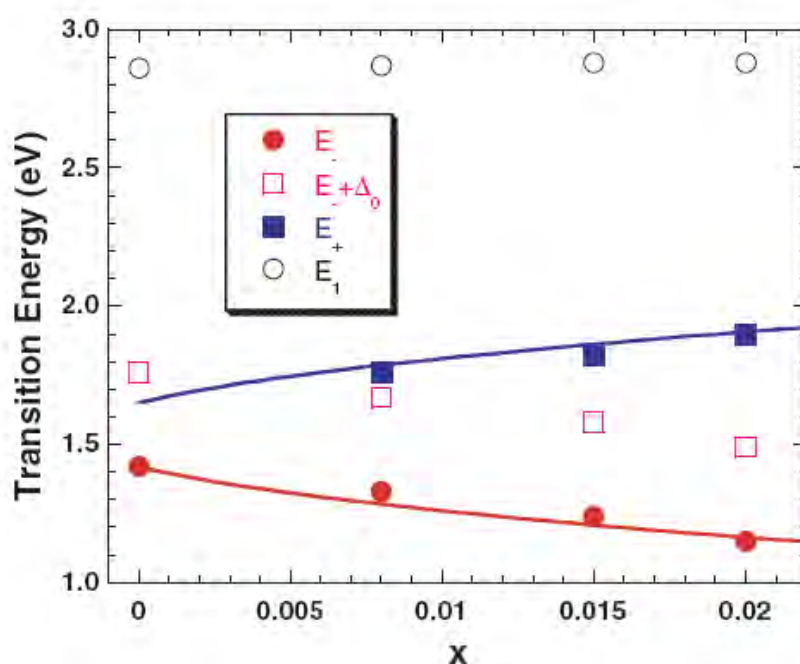


Figura 2.9: Ajuste teórico sobre valores experimentales, según el modelo BAC, para la variación de las transiciones energéticas (transiton energy) con la concentración, x , de impureza en la aleación GaAsN [Wu02].

Otra evidencia experimental que refuerza el modelo descrito a través del BAC se presenta en la figura 2.10, donde se muestra la evolución de las bandas descritas por la ecuación 2.2 en función de la presión hidrostática [Sha99a] para el GaAsN. Para analizar esta dependencia, se ha derivado la ecuación 2.2 respecto de la presión, y se han considerado $dE^C/dP=10.8\text{meV kbar}^{-1}$ y $dE^L/dP=1.5\text{meV kbar}^{-1}$. Como muestra la figura, E_+ y E_- presentan una evolución con la presión particular, que difiere de la evolución lineal del ancho de banda prohibido con la presión para semiconductores convencionales

(véase en la gráfica la evolución de E^C para el GaAs). Nuevamente modelo y resultados experimentales ajustan de manera satisfactoria.

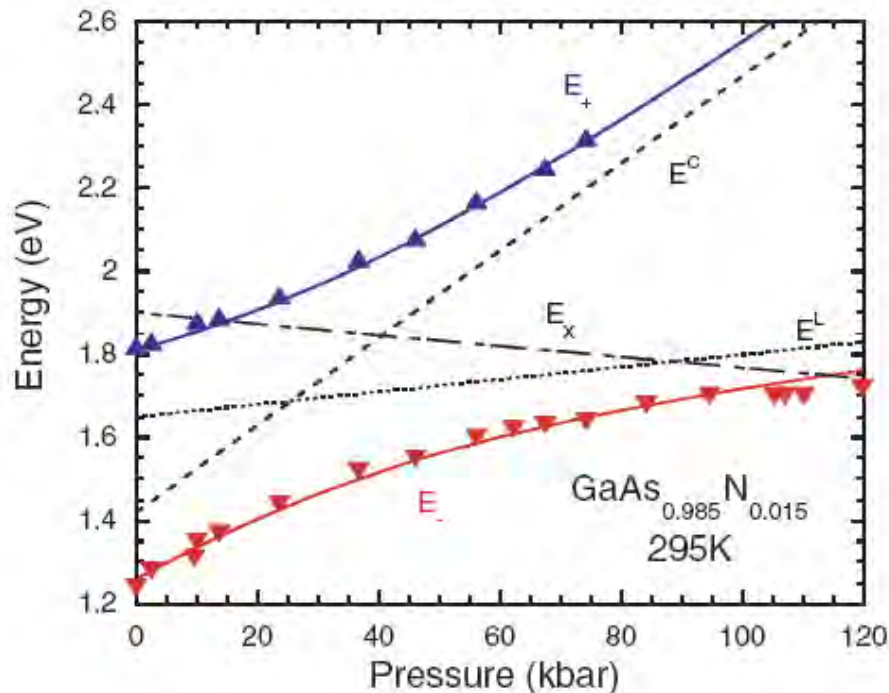


Figura 2.10: Ajuste teórico sobre valores experimentales, según el modelo BAC, para la variación de las transiciones energéticas (energy) con la presión hidrostática (pressure) en la aleación GaAsN [Wu02].

Como se ha mostrado con anterioridad el modelo BAC ha sido capaz de describir de manera satisfactoria las dependencias de las transiciones energéticas con la composición y la presión hidrostática. Además, el modelo BAC ha sido capaz de predecir y explicar diferentes efectos que luego han sido corroborados experimentalmente. Efectos como el aumento de la masa efectiva inducido por el desdoblamiento de la CB [Wu01], el aumento de la eficiencia de activación de donores [Yu00] o el cambio de naturaleza de “gap” indirecto a directo para la aleación GaPN [Sha00].

A lo largo de este apartado se ha descrito el modelo BAC haciendo referencia al caso particular definido por la aleación GaAsN. No obstante, es importante señalar aquí

que el modelo BAC ha sido aplicado de manera satisfactoria sobre muchas otras aleaciones altamente desajustadas en electronegatividades y con alta diferencia de electronegatividades entre sus componentes. Principalmente dos grandes grupos de HMAs han sido presentados y descritos mediante el BAC: aquellos basados en la incorporación de nitrógeno (III-N-V) en compuestos III-V [Wu02] y los basados en la incorporación de oxígeno (II-O-VI) en compuestos II-VI [Yu03]. Otro dato de interés es que el apelativo BAC aúna tanto efectos de desdoblamiento de la CB como de la VB, que de manera particular han sido nombrados como CBAC y VBAC respectivamente.

Nada se ha dicho hasta el momento de cómo sintetizar los HMAs. Los HMAs han sido desarrollados paralelamente mediante las técnicas epitaxiales convencionales MBE y MOCVD, así como mediante implantación iónica (aproximación realizada para las muestras que serán analizadas en esta Tesis). Debido precisamente a la dificultad de desarrollar aleaciones libres de defectos para materiales altamente desajustados en electronegatividades, aleaciones como el GaAsN han sido realizadas únicamente para pequeñas diluciones de nitrógeno hasta la fecha [Wu02]. Aún en pequeñas concentraciones, la introducción de estas impurezas puede generar centros de recombinación no radiativos. Para superar este inconveniente, la aleación es sometida tras su deposición (o implantación) a diferentes técnicas de aleado, RTA y PLM (del inglés, “*Rapid Thermal Annealing*” y “*Pulse Laser Melting*”), con el objeto de recuperar la calidad cristalina del compuesto [Yu03].

2.4 Aplicaciones de los materiales de IB

Aunque como se comentó con anterioridad los materiales de banda intermedia tienen su origen en el concepto de la célula solar de banda intermedia, siendo un concepto nuevo, los materiales IB, de ser realizados con éxito, representarían un nuevo campo de investigación que probablemente conduciría a múltiples y diversas aplicaciones prácticas. Como ejemplo, estructuras similares a las de la QD-IBSC se han desarrollado y comercializado como láseres de infrarrojo [Huf98]. Es notable señalar también que,

diferiendo de la base teórica que define la IBSC, otra aplicación fotovoltaica alternativa de los materiales de puntos cuánticos basada en la generación de múltiples excitones a través de ionización de impacto también se haya en fase de desarrollo actualmente [Noz02, Sch03].

En este apartado, describiremos las dos aplicaciones para los materiales de banda intermedia propuestas por nuestro grupo: la IBSC basada en nano-estructuras (QD-IBSC) y el detector de infrarrojos basado en puntos cuánticos (QDIP).

2.4.1 La célula solar de banda intermedia (IBSC)

A lo largo de este capítulo se han descrito diferentes aproximaciones para la realización de materiales de banda intermedia. Como se comentó anteriormente, los materiales IB fueron inicialmente propuestos para su aplicación fotovoltaica, de esta manera, todo lo descrito con anterioridad en lo referente a las características del material IB permanece invariable para su aplicación como célula solar. Para la síntesis de una IBSC bastaría con colocar el material IB entre dos semiconductores dopados p y n que actuarían como contactos selectivos para la extracción de foto-corriente. Para entender esta última proposición es fácil imaginar que si los contactos metálicos, por los que se extrae la foto-corriente en la célula, se realizaran directamente sobre materiales IB dopados p y n, la IB dejaría de estar eléctricamente aislada de la VB y CB. Por último ha de tenerse en cuenta que el material empleado para los emisores p y n han de tener un “*gap*” igual o mayor al de la transición VB→CB del material IB si se desea potenciar su papel de contacto selectivo.

Hasta la fecha solamente se han realizado células solares de banda intermedia basadas en materiales de puntos cuánticos. Estas células, QD-IBSCs, propuestas por el Instituto de Energía Solar, son fabricadas (fig. 2.11) mediante MBE por la Universidad de Glasgow bajo un programa de colaboración asociado a diferentes proyectos Europeos [EU01, EU05, EU08]. Los materiales que se han venido utilizando para la realización de estos dispositivos han sido el InAs como material constituyente de los QDs y GaAs como material barrera o anfitrión. Esta selección se hizo de acuerdo a que el sistema InAs/GaAs era el mejor conocido teórica y experimentalmente. Pese a que superredes de QDs

constituidas por diferentes materiales [Bim99, Sug99] han sido desarrolladas para su aplicación como láseres, detectores o meros instrumentos de aprendizaje no serán tratadas aquí. Algunos trabajos publicados, referenciando nuestra línea de investigación, han desarrollado QD-IBSCs basadas en sistemas InGaAs/GaAs [Nor05], InGaAs/GaAsP [Pop08], InAs/GaAsSb [Lev05], o GaSb/GaAs [Alo07]. El primer caso puede entenderse como QD-IBSCs similares a las desarrolladas en nuestro Instituto con la generalización del InAs al InGaAs como material para realizar los puntos. La introducción de fósforo o antimonio en el material barrera para el sistema InGaAs/GaAsP o InAs/GaAsSb trata de facilitar el crecimiento de apilamientos de QDs libres de defectos. El material barrera GaAsP o GaAsSb actuaría como un “*relajador o disipador de tensión*” para el crecimiento de los QDs [Pop08, Jin07]. Por otro lado, el sistema GaSb/GaAs genera la IB cerca de la VB, en oposición al sistema InAs/GaAs cuya IB esta localizada cerca de la CB. Otras aproximaciones teórico-prácticas han propuesto y analizado diferentes materiales punto/barrera formando un material QD-IB [Lev05, Lev08, Kec05, Kec07, Raf02, Sha07] para su aplicación fotovoltaica.

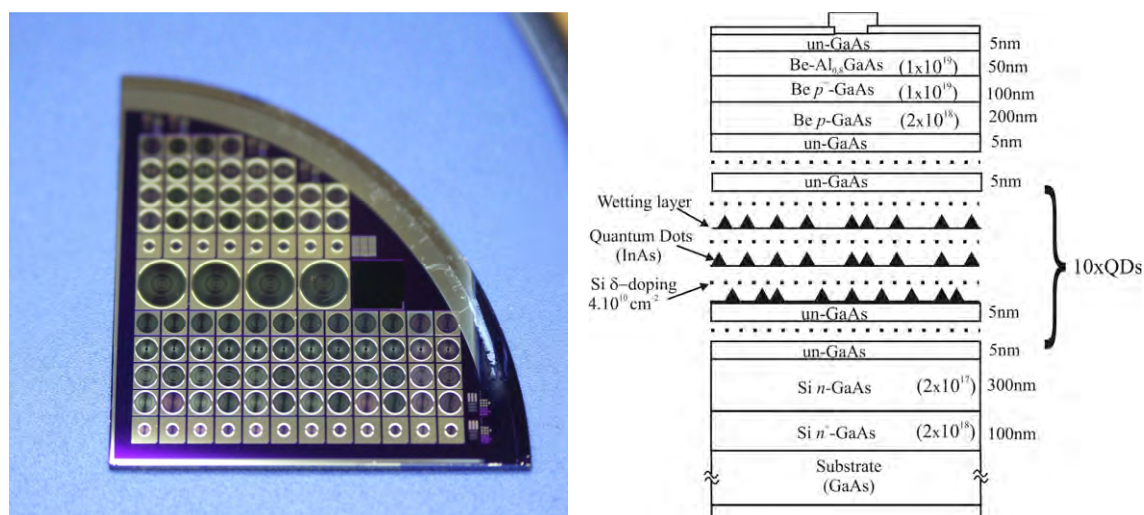


Fig. 2.11: A la izquierda, QD-IBSCs crecidas por la Universidad de Glasgow. A la derecha, estructura típica de una QD-IBSC [Lop07].

En la figura 2.12 se puede apreciar una representación del diagrama de bandas de una QD-IBSC. Como se comentó con anterioridad, la superred tridimensional de QDs genera una IB en el interior del material anfitrión o barrera. Esta banda intermedia tiene asociado su propio nivel de Fermi, que idealmente estará localizado dentro de la IB como consecuencia de encontrarse semi-lleño de electrones. Como ya se mencionó, esto se consigue mediante el dopaje de los puntos cuánticos. Semiconductores con el ancho de banda prohibido del material barrera son dopados con carácter p y n, y situados a ambos extremos de del material QD-IB con el propósito de aislar eléctricamente la IB, así como extraer los portadores foto-generados de manera selectiva. En la representación puede apreciarse cómo en las uniones entre emisores e IB se espera que exista un voltaje debido a las regiones de carga espacial que han de aparecer como consecuencia de la unión de semiconductores con diferentes dopajes. Los puntos localizados en estas inter-fases pueden encontrarse vacíos (en su contacto con el emisor p) o llenos (en su contacto con el emisor n) debido a la polarización a la que están sometidos. Para evitar este efecto se ha propuesto [Mar06] el uso de capas de amortiguamiento (o en inglés “*damping layers*”) localizadas a ambos extremos del material IB de manera que absorban el campo eléctrico producido por la unión, evitando la degradación de los QDs descrita.

Un último apunte ha de hacerse en referencia a la capacidad de absorción de la IB en su aproximación QD-IB. En la parte superior de la figura 2.12 puede apreciarse un conjunto de puntos que representan por columnas diferentes capas de QDs. Crear capas sucesivas de puntos cuánticos con el objeto de formar una red tridimensional de QDs es un proceso costoso y complicado. Obviamente, el volumen de material IB va a definir en última instancia su capacidad de absorber fotones de baja energía, de esta manera es preciso que se busquen soluciones para acometer esta empresa. Las soluciones propuestas por nuestro grupo pasan por: (i) crear un apilamiento de superredes de QDs, formadas cada una de ellas por un pequeño volumen de QDs, para, de esta forma, garantizar su calidad cristalina; y (ii) definir diferentes geometrías de atropamiento óptico de manera que un pequeño volumen de material IB sea capaz de absorber el conjunto de los fotones incidentes con las mínimas pérdidas.

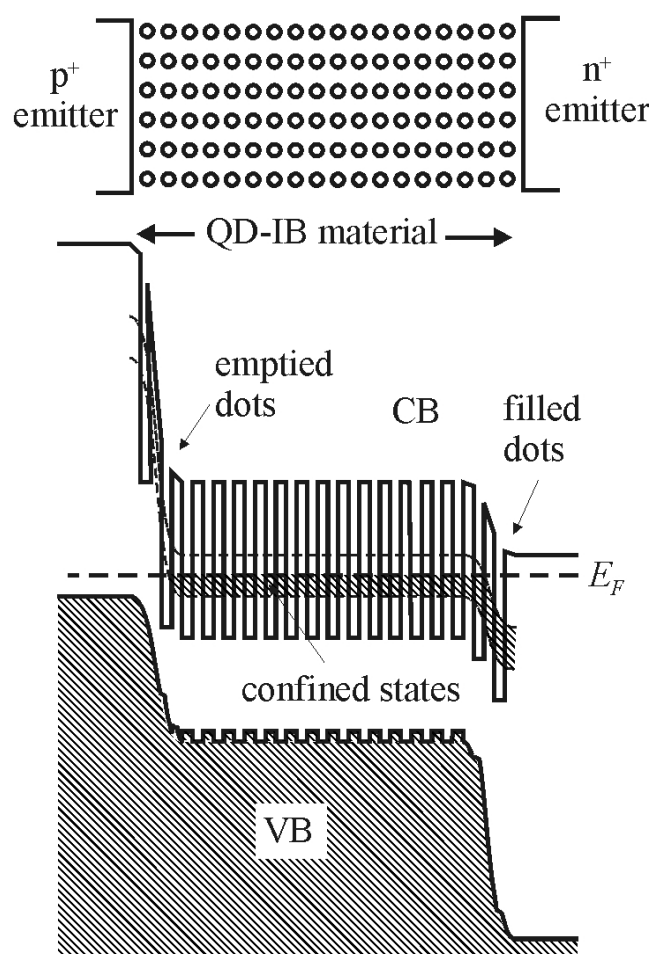


Fig. 2.12: Diagrama de bandas de una QD-IBSC. Cerca de las uniones se esperan QDs vacíos (emptied dots) o llenos (filled dots) a consecuencia del campo eléctrico al que están sometidos.

2.4.2 Detector de infrarrojos

Los avances en el desarrollo de matrices de puntos cuánticos libres de defectos condujeron a idear [Ryz96] y desarrollar [Pan98, Mai98] los denominados foto-detectores infrarrojos de puntos cuánticos, QDIP (del inglés, “*Quantum Dot Infrared Photodetector*”). Los foto-detectores basados en puntos cuánticos (QDIPs) han sido propuestos como alternativa a los foto-detectores basados en pozos de potencial (QWIPs). La principal ventaja de los QDIPs frente a los QWIPs se basa en la posibilidad de los primeros de trabajar bajo incidencia luminosa normal al plano de crecimiento. Para los

QWIPs, según reglas de selección, la radiación normal no es absorbida de manera eficiente sin la ayuda de técnicas de atrapamiento de la luz o iluminación lateral. Además, en QDs se ha predicho una alta vida de los portadores bombeados a la CB como consecuencia del denominado “*phonon bottleneck effect*” [Hei96]. Por otro lado, la densidad de estados nula entre niveles asociados a los QDs facilita que la corriente de oscuridad de los QDIPs frente a los QWIPs sea menor, con la consecuente optimización de la detección de foto-corriente.

Los QDIPs comentados hasta el momento están diseñados para operar en modo foto-conductivo (con estructuras n^+ -QDs- n^+), es decir, la detección de radiación se realiza a través de la monitorización de las variaciones de resistividad del dispositivo bajo iluminación IR. Como consecuencia del desarrollo de la QD-IBSC, se propuso y patentó [Pat06] el uso de una geometría similar a la descrita anteriormente operando en este caso en modo fotovoltaico, el foto-detector de infrarrojos de banda intermedia y puntos cuánticos. Una ventaja sustancial del modo de operación fotovoltaico frente al foto-conductivo es el de tener corrientes en oscuridad nulas para el primero. El foto-detector de infrarrojos patentado por nuestro grupo [Pat06] tiene una estructura análoga a la descrita para la QD-IBSC (p-QDs-n) con la particularidad de poseer un filtro pasa-banda (ver fig. 2.13) de manera que solo los fotones capaces de bombear portadores de la IB a la CB (transición relativa a la radiación IR a detectar) puedan generar pares electrón-hueco. La absorción selectiva de estos fotones infrarrojos, dependiente de la morfología de los mismos, generaría una foto-corriente proporcional al número de fotones incidentes (para que esto sea real, el detector se puede iluminar con fotones que garanticen la presencia de portadores desde la VB a la IB).

En la figura 2.13 se aprecia un bosquejo del foto-detector de infrarrojos de banda intermedia y puntos cuánticos. Los fotones con energías capaces de producir una transición de la VB a la CB son filtrados ópticamente para eliminar su posible contribución a la foto-corriente generada. Los fotones incidentes IR a detectar (que atraviesan el filtro) son capaces de promocionar un electrón desde la IB a la CB. Sobre el detector se puede hacer incidir un haz de luz infrarrojo extra (fotones verdes en la figura 2.13), capaz de bombear portadores de la VB a la CB, para garantizar la operación en modo fotovoltaico y no foto-conductivo de nuestro detector.

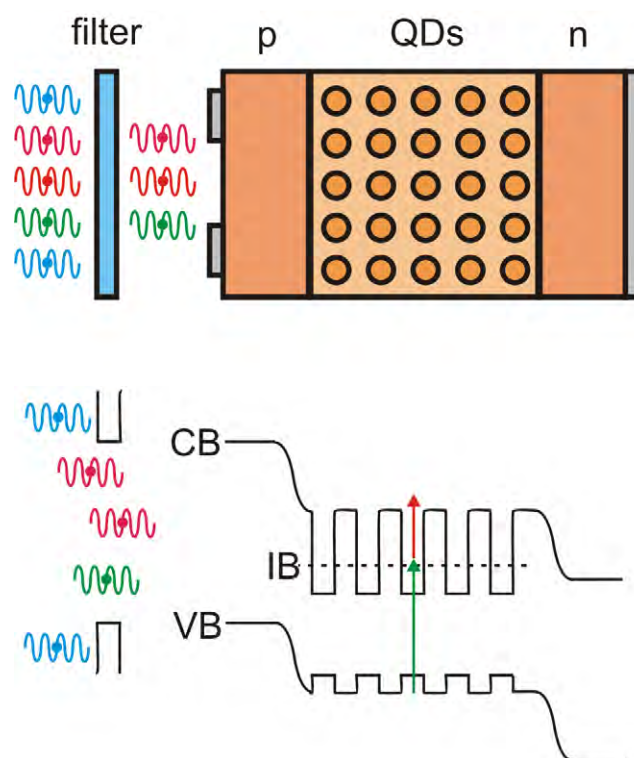
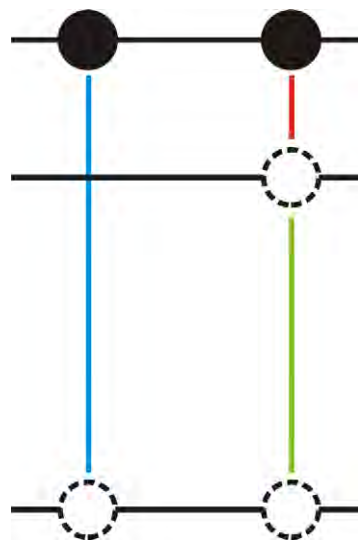


Fig. 2.13: Foto-detector de infrarrojos de banda intermedia y puntos cuánticos [Pat06].

Para concluir este apartado y el capítulo, comentar de nuevo, que pese a las aplicaciones para materiales de banda intermedia aquí propuestas, esta Tesis centrará su esfuerzo en la caracterización de potenciales materiales IB aislados.

Capítulo III: Técnicas experimentales



Capítulo III: Técnicas experimentales

Como describe el título de la presente Tesis Doctoral, el desarrollo de técnicas de caracterización y su aplicación sobre materiales de banda intermedia ha sido el objetivo principal del trabajo que aquí se presenta. En este capítulo se mostrarán, en dos bloques, diferentes técnicas para la caracterización óptica y eléctrica de las muestras IB analizadas. En el primer bloque se describirán varias técnicas de espectroscopia convencionales que han sido desarrolladas y/o empleadas en el Instituto durante el transcurso de la presente Tesis. En el segundo bloque de técnicas, se hará hincapié en el desarrollo y fabricación de dispositivos específicos para la caracterización de la IB, así como en el diseño de una malla de metalización frontal para las IBSCs.

3.1 Técnicas de espectroscopia

Las medidas de caracterización más comúnmente utilizadas para el análisis de dispositivos fotovoltaicos son fundamentalmente dos, la medida de la curva densidad de corriente-tensión ($J-V$) y la medida de la eficiencia cuántica (QE , del inglés “*Quantum Efficiency*”) de la célula. Estas medidas por sí mismas, han confirmado algunos de los principios de funcionamiento de la banda intermedia, y representan el enfoque principal de una Tesis Doctoral predecesora a esta [Lop07]. En la figura 3.1 podemos observar, a modo de ejemplo, resultados característicos de este tipo de técnicas [Luq06b]. Para la realización de estas medidas, es necesario disponer de un dispositivo o célula manufacturada que disponga de emisores p y n rodeando el material IB, y una metalización frontal y trasera. Hasta la fecha, la aplicación de estas técnicas sobre IBSCs no han sido capaces de evidenciar una mejora de la eficiencia de las células respecto a dispositivos de referencia.

Los materiales de banda intermedia descritos en el capítulo II de esta Tesis, de existir, han de presentar una serie de firmas características que podrían identificarse mediante técnicas de espectroscopia convencionales. La aplicación de estas técnicas puede realizarse directamente sobre materiales IB sin que necesariamente sobre ellos se haya creado una estructura de célula. Esto representa una ventaja atendiendo a que solo se analizan las propiedades del material IB y no las del conjunto que obviamente es más complejo y los resultados experimentales que de él se derivan pueden solapar y/o enmascarar los del material IB.

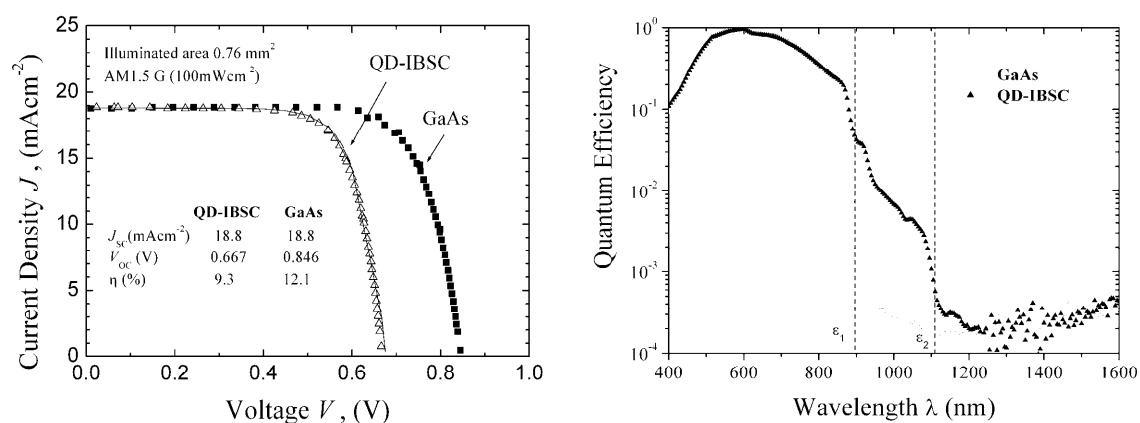


Fig. 3.1: (izq.) Medidas J - V (current density vs. voltage) y (der.) eficiencia cuántica (quantum efficiency) de QD-IBSC y célula de GaAs de referencia [Lop07].

Como primer paso, para observar directamente la presencia de la banda intermedia en el nuevo material, se puede recurrir a técnicas que resuelvan espectralmente la posición de las transiciones energéticas existentes. De entre todas las posibles técnicas, se decidió desarrollar un equipo de espectroscopias de modulación, basado en la absorción, y contrastar los resultados obtenidos con técnicas luminiscentes realizadas por la Universidad de Glasgow, basadas en la emisión. Por otro lado, y complementariamente, se emplearon otras técnicas de caracterización y microscopia que serán descritas brevemente en este Capítulo.

3.1.1 Desarrollo de un equipo de espectroscopias de modulación

Las espectroscopias de modulación constituyen un conjunto de técnicas de caracterización en las cuales la respuesta óptica de un material se modifica mediante la aplicación de una perturbación periódica [Car69,Pol94,Asp80]. La aplicación de esta perturbación a medidas de reflectancia conduce a las denominadas reflectancias de modulación. Los espectros obtenidos por estas técnicas tienen como principal característica la de ser proporcionales a la derivada, respecto del parámetro perturbador, de los espectros absolutos de reflectancia. El valor de la variación en reflectividad debido a las perturbaciones es muy pequeño ($\Delta R/R \sim 10^{-4}$), no obstante puede ser analizado mediante un detector síncrono (en inglés, “*lock-in*”).

La reflectancia de un material depende de sus funciones ópticas (índice de refracción complejo y función dieléctrica), siendo éstas a su vez funciones de la energía de la radiación incidente. Estas funciones, y por la tanto la reflectancia, presentan ligeros cambios de curvatura alrededor de los puntos críticos que definen transiciones ópticas en el espacio de momentos de la zona de Brillouin. Sin embargo, estos rasgos espectrales presentan una estructura poco pronunciada como para obtener de forma precisa las energías de las transiciones a las que corresponden. En cambio, mediante técnicas de modulación, estos rasgos son resaltados y los efectos de fondo, que no dan información, son suprimidos obteniéndose estructuras abruptas y bien localizadas de los diferentes puntos críticos. Para ilustrar esto, en la figura 3.2, se muestran comparativamente los espectros de reflectancia y electrorreflectancia (modulación a través de un campo eléctrico) para el GaAs [Car69].

La naturaleza de tipo derivativo de estas técnicas hace que incluso a temperatura ambiente se obtengan estructuras abruptas, lo cual constituye una considerable ventaja a la hora de aplicar estas técnicas a la caracterización de transiciones directas en el espacio de momentos. Además de la localización en energía de la transición, las técnicas de modulación aportan información sobre amplitud (relacionada con la probabilidad de transición), anchura y tipo de punto crítico. Por todo esto, estas técnicas constituyen una herramienta muy útil para el conocimiento de la estructura de bandas de un material.

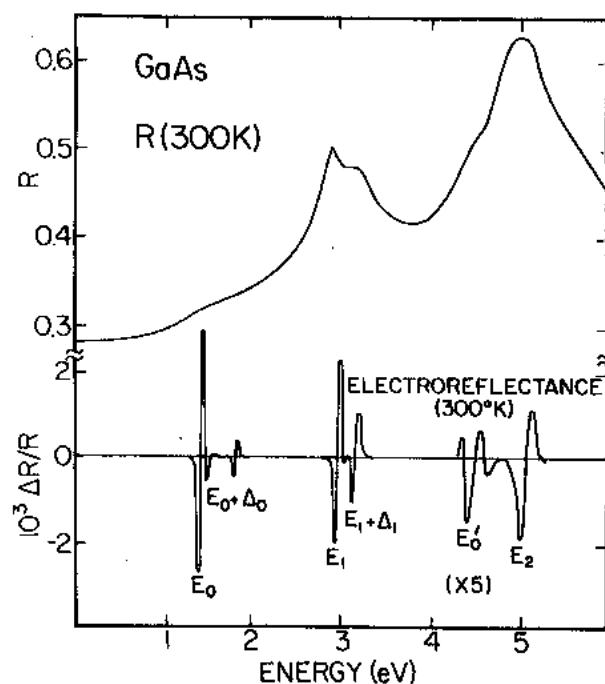


Fig. 3.2: Comparación entre un espectro de reflectancia, R , y uno de electrorreflectancia para $GaAs$ [Car69].

3.1.1.1 Fundamento teórico

Como se comentó brevemente en el apartado anterior, la respuesta óptica de un material viene definida por sus constantes características que son funciones de la energía:

$$N = n + ik; \quad N^2 = \varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i; \quad N = N(E) \quad (3.1); (3.2); (3.3)$$

Donde N es el índice de refracción complejo, n es el índice de refracción, k es el coeficiente de extinción, ε_r y ε_i son las partes real e imaginaria (relacionadas entre sí a través de las ecuaciones de Kramers-Kronig) de la función dieléctrica ε . Estas funciones de la energía presentan alrededor de los puntos críticos (singularidades de Van Hove) de la estructura de bandas cambios de pendiente, más o menos abruptos, dependiendo del tipo de punto crítico (ver figuras 3.3 y 3.4) [Lau87].

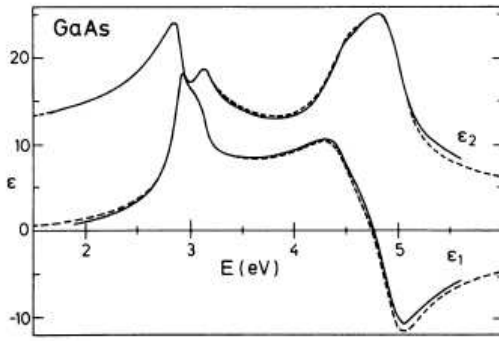


Fig. 3.3: parte real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica para GaAs a 300K.

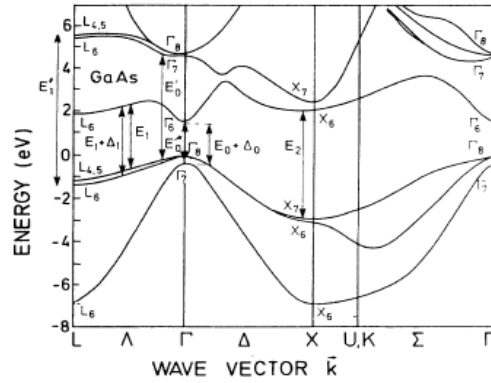


Fig. 3.4: Estructura de bandas para GaAs.

La reflectancia R , suponiendo medios homogéneos, para incidencia normal de la luz en la inter-cara entre un medio (N) y el aire (N_a) viene dada por la siguiente expresión:

$$R = \left| \frac{(N - N_a)}{(N + N_a)} \right|^2 \quad (3.4)$$

Tomando incrementos sobre R para esta expresión se obtiene:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left(\frac{2 \cdot n_a \cdot \Delta \epsilon}{n(\epsilon - \epsilon_a)} \right) = \text{Re}[(\alpha - i\beta)\Delta \epsilon] = \alpha \cdot \Delta \epsilon_r + \beta \cdot \Delta \epsilon_i \quad (3.5)$$

donde α y β son los llamados coeficientes de Seraphin [Ser66] que son funciones de las constantes ópticas del semiconductor y ambiente. Como se observa en la expresión anterior, el espectro de reflectancia de modulación muestra la variación de la función dieléctrica del material.

En el modelo de un electrón [Car69], la función dieléctrica se puede aproximar en las cercanías de un punto crítico a la siguiente expresión:

$$\epsilon = A + B(E - E_g + i\Gamma)^m \quad (3.6)$$

donde A es una constante de fondo sin rasgos distintivos, B define la amplitud y es proporcional a la fase ϕ (que determina la asimetría de la estructura), E es la energía, E_g la energía de la transición, Γ es el parámetro de anchura y el exponente m define la geometría del punto crítico ($m=3$ y $m=5/2$ para puntos críticos de 2 y 3 dimensiones respectivamente en un modelo parabólico simple).

El factor que produce la singularidad o estructura abrupta $B(E-E_g+i\Gamma)^m$, suele estar enmascarado por el término constante A . Esto constituye un problema, porque mientras que los puntos críticos bidimensionales producen picos en los espectros de reflectancia, los puntos críticos tridimensionales (como suelen ser los bordes fundamentales de absorción) sólo producen ligeros cambios de pendiente en ella. Perturbando el material a través de un parámetro P , se puede realzar la estructura alrededor de los puntos críticos, ya que la función dieléctrica variará con la perturbación. Si la perturbación es pequeña, se tiene en primera aproximación:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(P) - \varepsilon(0) = \frac{\partial\varepsilon}{\partial P} \cdot P \quad (3.7)$$

donde tras derivar, el término constante A de la ecuación 3.6 se anula, cobrando importancia exclusivamente aquellos términos donde se incluye la singularidad. Se observa, pues, la ventaja de las técnicas de modulación por su carácter derivativo a la hora de evitar efectos de fondo.

Según la naturaleza del parámetro perturbador, P , diferenciamos entre técnicas de modulación intrínsecas y extrínsecas [Asp80]:

- Intrínsecas o de modulación interna, cuando la perturbación afecta al sistema de medida, como la modulación de longitudes de onda ("*wavelength modulation*"). Este tipo de modulación no afecta a las propiedades ópticas del material. La función dieléctrica queda de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial E} = Bm(E - E_g + i\Gamma)^{m-1} \quad (3.8)$$

- Extrínsecas o de modulación externa, cuando la perturbación modifica algún parámetro del material (intensidad, energía o parámetro de anchura de la transición) y varía por lo tanto su respuesta óptica. El parámetro perturbador puede ser una tensión (piezorreflectancia, PzR), un campo eléctrico (electrorreflectancia, ER), temperatura (termorreflectancia, TR), etc. Se obtiene entonces la siguiente dependencia de la función dieléctrica:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} = \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial P} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial P} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial P} \right] \quad (3.9)$$

En esta Tesis se desarrollaron algunas técnicas extrínsecas que serán descritas a continuación. Aunque las técnicas extrínsecas son más sencillas de llevar a la práctica, los resultados que de ellas se derivan son más difíciles de interpretar debido a que, además de la variación de las constantes ópticas del material, también ha de considerarse el efecto de la perturbación sobre ellas.

Termorreflectancia

La Termorreflectancia (TR) consiste en la detección de las variaciones relativas de reflectancia que experimenta un material al aplicarle de forma periódica una temperatura, T [Car69,Mat68]. Este tipo de perturbación conserva la simetría traslacional del cristal, siendo el principal efecto de la variación en temperatura el modificar las energías de las transiciones correspondientes a los diferentes puntos críticos. Esto se traduce en que, tras la perturbación, la forma de la función dieléctrica se conserva con un leve desplazamiento en energías tal y como muestra la figura 3.5 [Asp73].

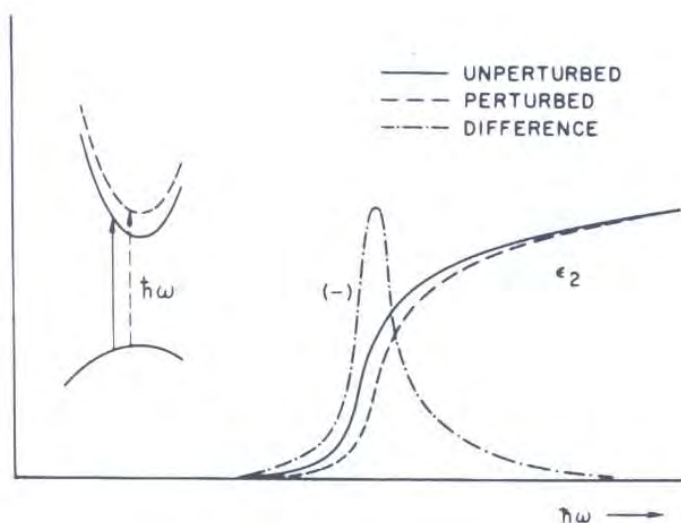


Figura 3.5: Cambio producido en la constante dieléctrica compleja, debido a un proceso de modulación en el que se conserva la periodicidad de la red o simetría traslacional. En la parte izquierda se aprecia el efecto de la perturbación sobre el diagrama de bandas [Asp73].

Bajo la acción de la perturbación, a partir de la ecuación (3.9), despreciando los términos $\partial B / \partial T$ y $\partial \Gamma / \partial T$, tenemos que:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} T = \frac{\partial \epsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial T} T = -Bm(E - E_g + i\Gamma)^{m-1} \frac{\partial E_g}{\partial T} T \quad (3.10)$$

La intensidad de la transición de un espectro de TR vendrá entonces afectada por el factor $\partial E_g / \partial T$, es decir, por la variación de la energía de la transición con la temperatura. Por ello, técnicas cuya perturbación conserva la simetría traslacional del cristal, son consideradas como de “primera derivada”.

Piezorreflectancia

La Piezorreflectancia (PzR) es una reflectancia de modulación extrínseca que consiste en la detección de las variaciones relativas de reflectancia que experimenta un material al aplicarle de forma periódica una tensión, X [Car69,Pol73,Gav70].

Considerando que la aplicación de la tensión se hace de manera uniaxial sobre la muestra, en primera aproximación se obtiene que las variaciones relativas de reflectancia son proporcionales a la primera derivada de la constante dieléctrica respecto de la tensión. De esta manera, a partir de la ecuación (3.9), despreciando los términos $\partial B / \partial T$ y $\partial \Gamma / \partial T$, tenemos que:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial X} X = \frac{\partial \varepsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial X} X = -Bm(E - E_g + i\Gamma)^{m-1} \frac{\partial E_g}{\partial X} X \quad (3.11)$$

Al igual que en la técnica de TR, tenemos que la técnica de PzR ha de ser considerada pues como de “primera derivada”.

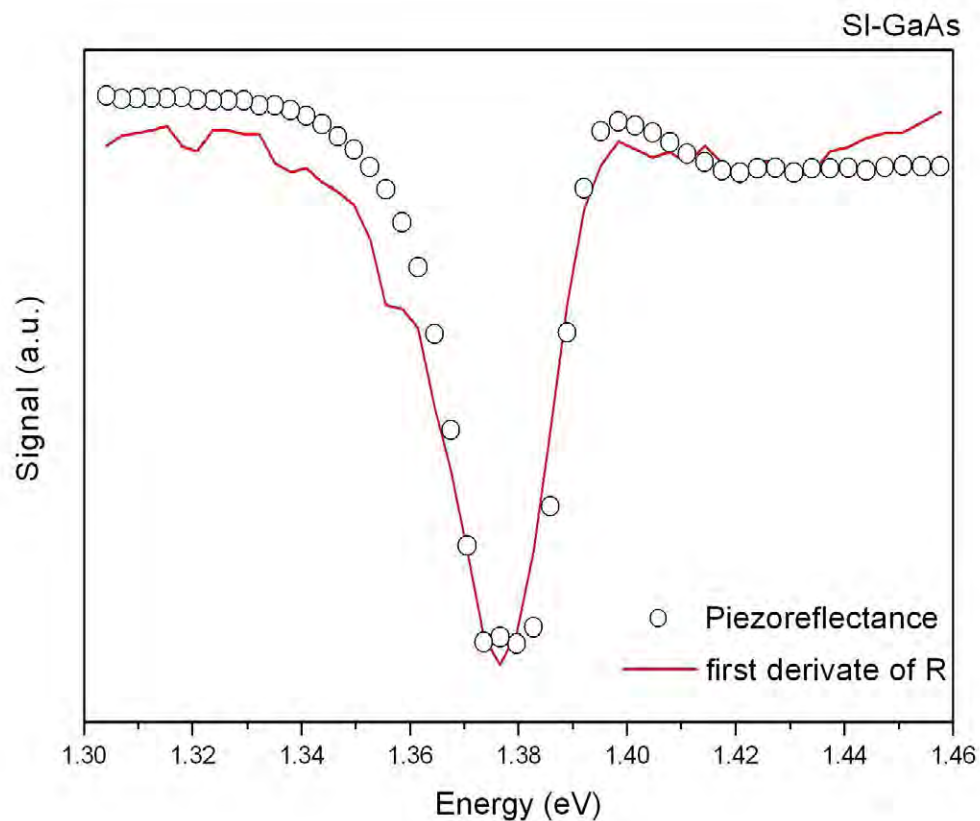


Figura 3.6: Piezorreflectancia y derivada numérica de la reflectividad para una muestra de referencia de SI-GaAs. Se evidencia el carácter de primera derivada de la PzR.

Para ilustrar el carácter de primera derivada de la técnica de PzR, en la figura 3.6 se muestra la señal de PzR para una oblea de SI-GaAs (SI hace referencia a semi-aislante) comparada con la primera derivada numérica del espectro absoluto de reflectividad para dicha muestra. La comparación de ambas curvas corrobora el carácter de primera derivada de la técnica de PzR. Una ligera oscilación (en torno a 1.42eV) resuelve el *gap* fundamental del GaAs. Por otro lado, se resuelve de manera nítida una transición extra entorno a 1.38eV que asociamos, por su localización en energía ($E_{\text{imp}}-E_C \approx 0.040\text{eV}$), a la presencia de intersticiales de Ga (V_{Ga}) en la matriz de GaAs [Bou88].

Electrorreflectancia

La electrorreflectancia (ER) consiste en la detección de las variaciones relativas de reflectancia observadas en un material al aplicarle de forma periódica un campo eléctrico [Car69]. Para explicar el origen de la forma de los espectros en ER hay que diferenciar entre materiales en volumen y estructuras de baja dimensionalidad (pozos, puntos cuánticos,...), ya que según la naturaleza del elemento a medir, los mecanismos de modulación al aplicar un campo eléctrico son cualitativamente diferentes.

En un material en volumen, la aplicación de un campo eléctrico sobre el cristal rompe su simetría traslacional (dejando k de ser un buen número de selección) acelerando los portadores y mezclando funciones de onda de diferentes estados. Como resultado, se obtiene un cambio complicado de la función dieléctrica como puede apreciarse en la figura 3.7 [Asp73].

Suponiendo que el campo eléctrico no es lo suficientemente elevado como para destruir la estructura de bandas del semiconductor, se ha demostrado de forma experimental [Asp72] y teórica [Asp73] que la variación de la función dieléctrica inducida por un campo eléctrico tiene la siguiente forma:

$$\Delta\epsilon = \frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2\mu} \frac{d^3}{dE^3} [\epsilon(E, E_g, \Gamma)] \quad (3.12)$$

Donde e es la carga del electrón, F es el campo eléctrico, \hbar es la constante de Planck normalizada y μ es la masa reducida inter-banda. En esta expresión se puede apreciar que la variación de la función dieléctrica es proporcional a la tercera derivada respecto de la energía. En este caso esta técnica es llamada de “tercera derivada”, implicando que los espectros de ER son mucho más abruptos que los obtenidos mediante técnicas de “primera derivada” como es el caso de la TR o PzR comentadas anteriormente.

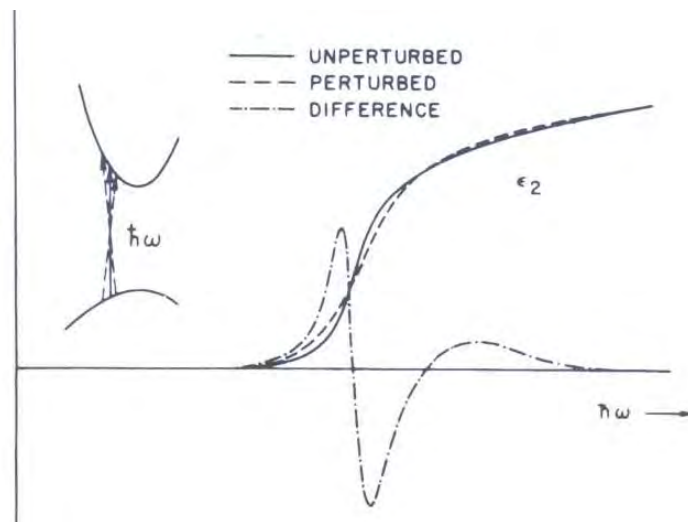


Figura 3.7: Cambio producido en la constante dieléctrica compleja, debido a un proceso de modulación en el que se destruye la periodicidad de la red o simetría traslacional. En la parte izquierda se aprecia el efecto de la perturbación sobre el diagrama de bandas [Asp73].

En sistemas en los que los efectos de confinamiento cuántico son apreciables, tales como pozos cuánticos, el efecto del campo eléctrico es cualitativamente diferente al observado en materiales en volumen [Pol93,Pol94]. En estos casos, contrariamente a lo que ocurre en materiales en volumen, el campo eléctrico (si no es muy elevado) no puede acelerar los portadores (electrones y huecos) ya que sus funciones de onda están altamente localizadas. De esta forma, la simetría traslacional del cristal se conserva. En los casos donde el confinamiento de portadores es acusado, el único efecto que producirá

la acción de la perturbación (campo eléctrico) será el de variar las energías de los niveles, obteniéndose espectros del tipo “primera derivada” [Gle89,Gle92]. Sin embargo, en sistemas confinados en los que el solapamiento de las funciones de onda a lo largo del cristal generen bandas similares a las de un material en volumen, como ocurre para las super-redes [Pol94] y se predice teóricamente para materiales de banda intermedia [Mar00], podemos esperar que los portadores sean acelerados bajo la acción del campo eléctrico, recuperándose nuevamente espectros de los denominados de “tercera derivada”.

Fotorreflectancia:

La fotorreflectancia (PR) es una reflectancia de modulación extrínseca que consiste en detectar las variaciones relativas de reflectancia de un material que se ve perturbado bajo la acción de un haz de luz modulado [Mis03,Gle92,Pol93]. Para explicar el fenómeno asociado responsable de la aparición de picos en PR, se dieron varias explicaciones (efectos de llenado de bandas, calentamiento de la muestra,...), pero fueron Nahory y Shay [Nah68,Sha70] quienes finalmente concluyeron que la PR era el resultado de la modulación del campo eléctrico superficial producido mediante la inyección de portadores por el haz modulador. Este resultado supeditó la técnica de PR a la más genérica ER descrita anteriormente.

Siendo la técnica de fotorreflectancia un caso particular de la técnica de electroreflectancia, hay que tener en cuenta que la PR generará espectros proporcionales a la tercera derivada de la reflectividad tal y como se infiere de la ecuación 3.12 mostrada con anterioridad. Con el ánimo de ilustrar el carácter de tercera derivada de la técnica de PR, en la figura 3.8 se muestra la señal de PR para una oblea de SI-GaAs (SI hace referencia a semi-aislante) comparada con la tercera derivada numérica (sometida a procesos de suavizado en cada derivada) del espectro absoluto de reflectividad para dicha muestra. La comparación de ambas curvas corrobora el carácter de tercera derivada de la técnica de PR. Tanto el *bandgap* fundamental del GaAs (en torno a 1.42eV) como una transición extra entorno a 1.38eV que asociamos a la presencia de intersticiales de Ga (V_{Ga}) en la matriz de GaAs [Bou88] se resuelven de manera clara.

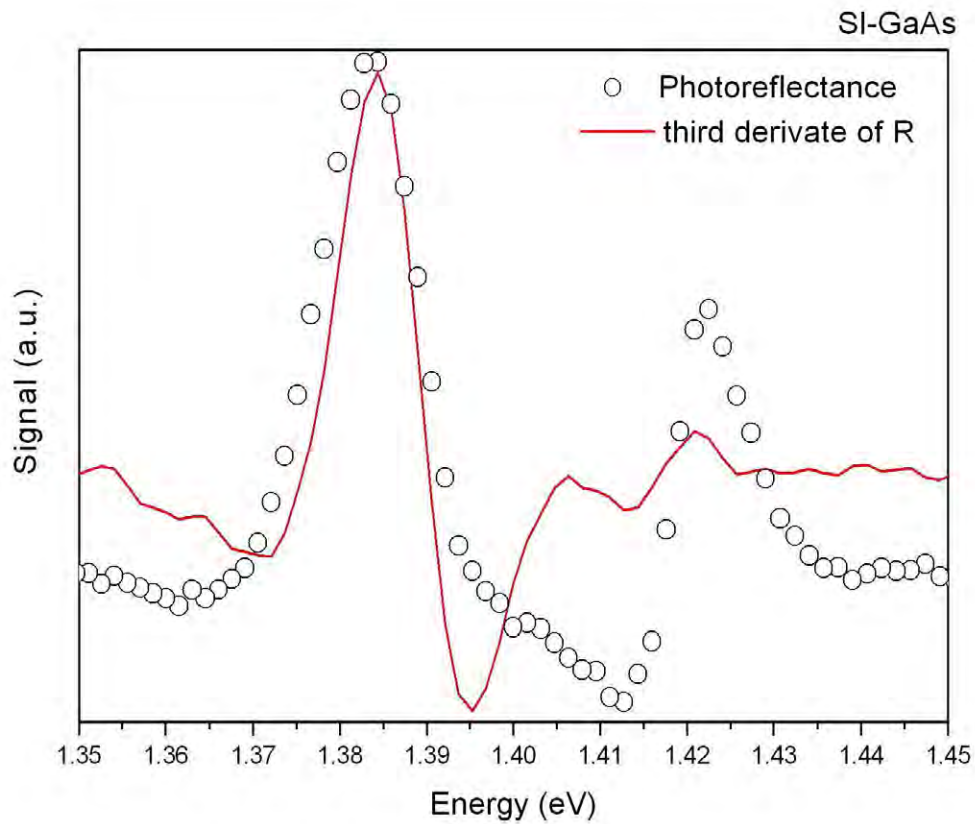


Figura 3.8: Fotorreflectancia y tercera derivada numérica de la reflectividad para una muestra de referencia de SI-GaAs. Se evidencia el carácter de tercera derivada de la PR.

Como comentamos brevemente con anterioridad, la técnica de PR se ha explicado conforme a la modulación del campo eléctrico en superficie de la muestra. En los semiconductores, las bandas de energía llegan a curvarse en las proximidades de la superficie como consecuencia de la presencia de estados superficiales. La curvatura de las bandas de energía denota la existencia de un campo eléctrico cerca de la superficie. Bajo la acción de un haz de luz modulador (con una energía superior a la del “gap” del semiconductor), los portadores foto-excitados que son acelerados hacia la superficie se recombinan con los estados superficiales, variando la carga y consecuentemente el campo eléctrico superficial. Cuando el material deja de ser iluminado, los portadores recombinan volviendo el sistema a su situación inicial (fig.3.9).

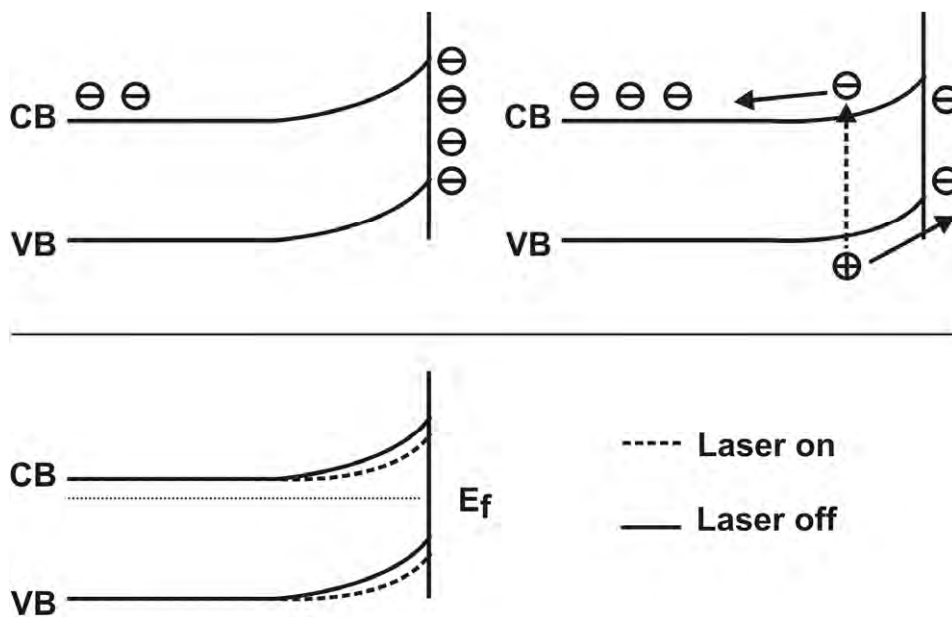


Figura 3.9: Representación esquemática del efecto PR. Cambios foto-inducidos en las bandas de energía en superficie para un semiconductor tipo n.

La técnica de PR ha sido la que ha ocupado el mayor esfuerzo de desarrollo de esta Tesis, por otro lado, ha sido la que se ha empleado de manera preferente para la caracterización de las muestras IB. La PR es especialmente útil ya que las muestras no precisan de contactos para su medida, ni de ningún tratamiento previo. Además esta técnica puede desarrollarse a temperatura ambiente, e incluso a altas temperaturas [She88a], siendo una herramienta muy usada para la monitorización a tiempo real de procesos de crecimiento epitaxial [Pol89]. Otra ventaja de esta técnica, que comparte con la ER, es que este método puede mostrar bajo ciertas condiciones oscilaciones de Franz-Keldysh, FKO [She90,She95,Had97], útiles para caracterizar los campos eléctricos en las caras e inter-caras de un material o hetero-estructura. Las oscilaciones FKO se relacionan con efectos túnel favorecidos por la polarización de las bandas bajo campos eléctricos moderados [She90]. Por último, se puede extraer diferente información variando la frecuencia, la amplitud y la longitud de onda del haz de luz de bombeo.

La mayor limitación que presenta la técnica de PR en particular y las técnicas de modulación de la reflectividad en general es su incapacidad para resolver las transiciones indirectas. De manera sencilla esto puede ser entendido atendiendo a que las variaciones de un espectro de reflectancia entorno a una transición indirecta son “suaves”, de manera que su primera o tercera derivada no se corresponderá con transiciones abruptas bien resueltas. Una descripción formal de este fenómeno puede encontrarse en la referencia [Car69]. En cualquier caso, mediante el empleo de técnicas de modulación basadas en la transmisión o absorción (donde los cambios de pendiente son más abruptos), estas transiciones indirectas han sido resueltas de manera satisfactoria [Fro66,Lau71].

El análisis de los espectros de ER y por ende de PR ($\Delta R/R$) puede realizarse a través del ajuste de los picos característicos dados a través de la ecuación general:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left(\sum_{j=1}^p \left[C_j \cdot e^{i\theta_j} \cdot (E - E_{g,j} + i\Gamma_j)^{-m_j} \right] \right) \quad (3.13)$$

Donde p es el número de singularidades, $Ce^{i\theta}$ es la amplitud compleja que engloba los coeficientes de Seraphin, el cuadrado del campo eléctrico y otros factores relacionados con inhomogeneidades del campo [Asp73]. El parámetro m nos da información sobre el tipo de punto crítico, por ejemplo, para un punto crítico tridimensional, M_0 , como el gap directo del GaAs $m=2.5$ [Car69]. Por otro lado, conforme al valor del parámetro m [Car69,She88] podremos determinar si los portadores están o no localizados (confinados espacialmente) en dichas transiciones [Pol94,Gle92].

Debido a que los parámetros más importantes de un punto crítico corresponden a su energía y parámetro de anchura, Aspnes y Rowe [Asp71] desarrollaron un método sencillo para evaluarlos sin necesidad de recurrir a complicados ajustes a través de la ecuación (3.13). Este método, denominado “método de los tres puntos” es aplicable siempre y cuando se obtengan estructuras espectrales bien resueltas y aisladas.

3.1.1.2 Sistema experimental

En la figura 3.10 se puede apreciar el montaje experimental de una técnica de reflectancia de modulación. El sistema mostrado es genérico, diferenciándose unas técnicas de otras únicamente en el modo de perturbación sobre la muestra. Si la perturbación moduladora es un campo eléctrico se habla de Electrorreflectancia (ER), para una tensión de Piezorreflectancia (PzR), para temperatura de Termorreflectancia (TR), etc.

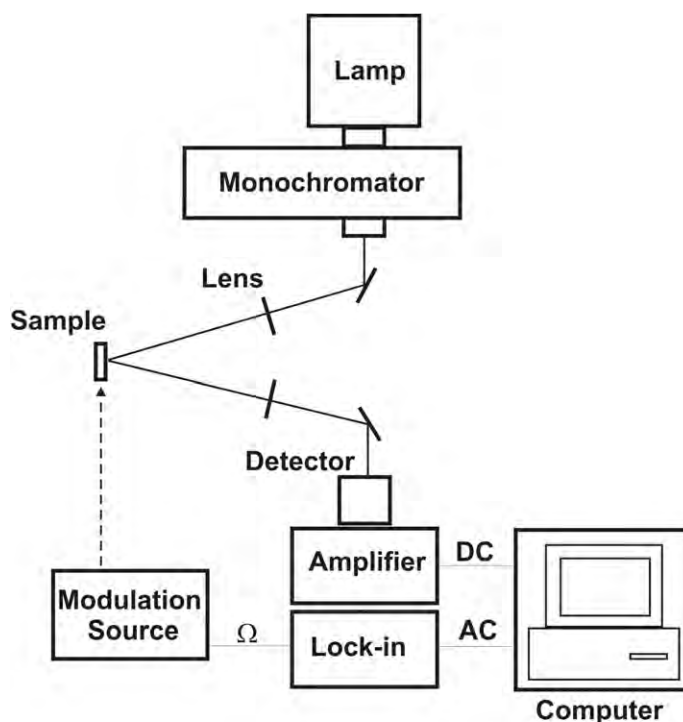


Figura 3.10: Representación esquemática general de un equipo de espectroscopia de modulación.

Tal y como se aprecia la figura 3.10 mediante una lámpara y un monocromador se obtiene un haz monocromático (haz de prueba) que, una vez reflejado en la muestra excitada por la perturbación, es conducido a un detector. La información que llega al detector posee dos componentes, una continua (DC) que es proporcional a la reflectividad

I_0R , y una componente alterna (AC), proporcional a $I_0\Delta R$, que mide la variación en reflectividad como consecuencia de la perturbación inducida por la fuente de modulación a la frecuencia Ω . Para medir esta última se utiliza un filtro síncrono (“lock-in”). Finalmente ambas componentes se dividen con el objeto de eliminar la influencia de la luz del haz de prueba (I_0).

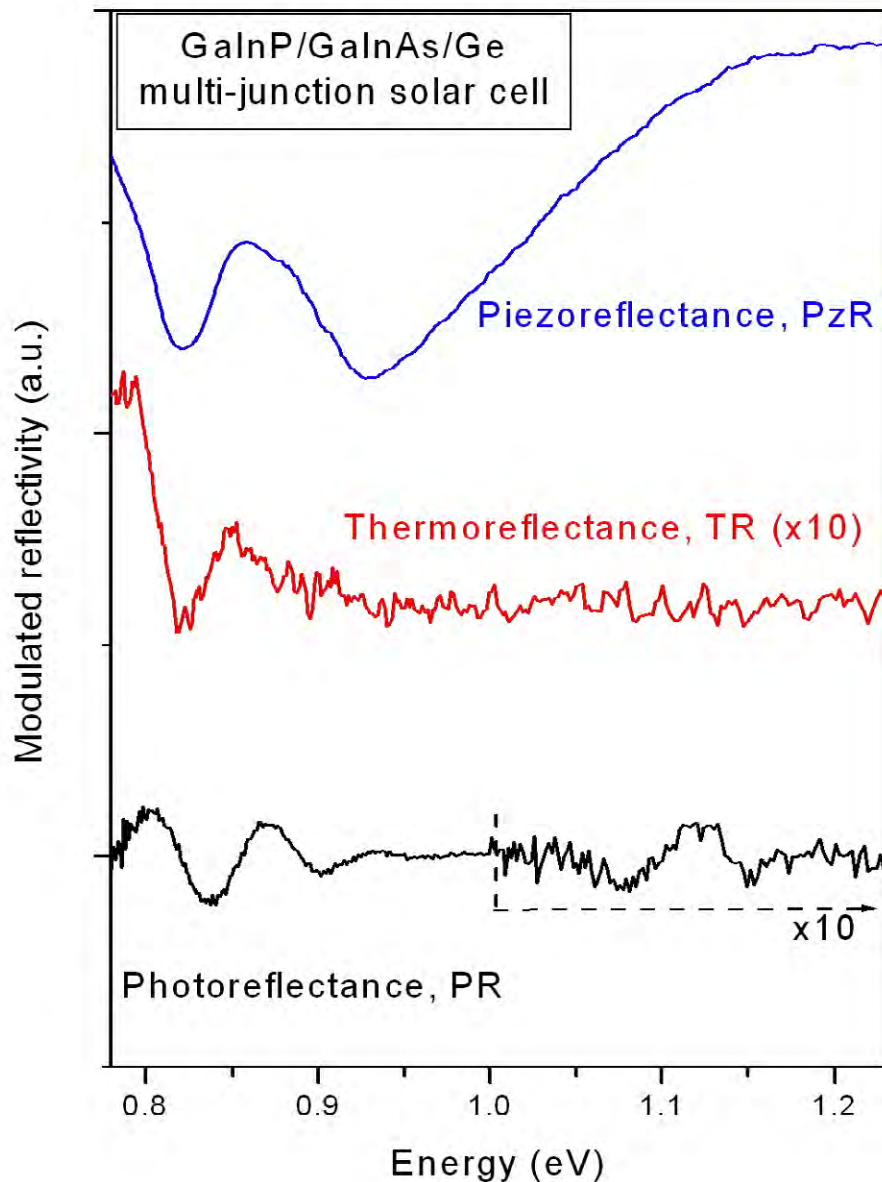


Figura 3.11: Medidas de PR, TR y PzR sobre una célula triple unión GaInP/GaInAs/Ge.

El sistema experimental desarrollado en el IES ha sido optimizado para medidas de PzR, TR y PR. En la figura 3.11 se puede ver un ejemplo de la aplicación de estas técnicas sobre una muestra con estructura de célula solar triple-unión (GaInP/GaInAs/Ge). En torno a 0.85eV se aprecia con todas las técnicas una oscilación que asociamos a la presencia del germanio. Por otro lado, en torno a 1.15eV se observa en el espectro de PR una transición que relacionamos con el GaInAs. Esta transición solo se observa claramente en PR. Esta y otras medidas motivaron el que la técnica de PR (en principio más sensible por su carácter de tercera derivada) se haya usado de manera preferente frente a la TR o la PzR a lo largo de esta Tesis.

En el caso de la TR la temperatura aplicada sobre la muestra se realizó a través de la modulación de un Peltier. Se aplicó una variación de $\sim\pm 3^{\circ}\text{C}$ de manera uniaxial y uniforme (esto es real para una muestra fina con una buena conductividad térmica) en el plano de crecimiento del material. Para facilitar una buena transmisión térmica se empleó una grasa de vacío (epoxi) entre Peltier y muestra. Para TR la frecuencia de modulación Ω empleada ha de ser baja ($\sim 1\text{Hz}$) para facilitar que el gradiente de temperatura sobre la muestra sea efectivo. Trabajar a bajas frecuencias alarga el tiempo de medida considerablemente y además genera espectros más ruidosos como consecuencia de la inevitable contribución del ruido $1/f$. Por estos motivos, así como su carácter de primera derivada (generando estructuras menos abruptas), la TR se empleó de manera marginal (frente a la PR) para la caracterización de materiales IB.

Para el caso de la PzR, la perturbación se aplica sobre la muestra a través de un transductor piezoeléctrico. Bajo la acción de un campo eléctrico modulado (en nuestro caso $V_p=500\text{V}$ y $\Omega=313\text{Hz}$), el piezoeléctrico sufre una deformación que puede ser transmitida a la muestra bajo estudio. Para un voltaje aplicado sobre el piezo, su deformación será mayor a medida que el espesor del piezo sea menor. Para que la transmisión de estrés sea efectiva es necesario pegar la muestra al piezoeléctrico de manera adecuada. Para garantizar que la tensión aplicada sobre la muestra sea uniaxial, el pegado se realiza alineando la muestra con un eje de deformación del transductor. En ocasiones un adelgazamiento de la muestra, ya sea mecánica o químicamente, puede facilitar la observación de la señal PzR. La principal fuente de ruido asociada con las medidas PzR está relacionada con la calidad de la superficie de las muestras bajo estudio.

Si la muestra presenta una rugosidad elevada, parte de la señal proveniente de la lámpara puede sufrir fenómenos de “*scattering*” (a la frecuencia de operación del piezoeléctrico) como consecuencia del movimiento de la muestra. Si este “*scattering*” modulado es observado en el detector, la señal AC de interés (asociada a cambios de reflectividad por tensión) presentará una componente de ruido a la misma frecuencia y desfasada respecto de la de interés (que no podrá ser filtrada por el *lock-in*).

La figura 3.12 muestra el montaje experimental desarrollado en el IES para el caso de PR. En este caso, la perturbación en la muestra se realiza a través de un láser 633nm HeNe de 17mW (haz de bombeo) modulado mecánicamente ($\sim 777\text{Hz}$) mediante una rueda dentada o “*chopper*”. Un filtro de densidad de potencia, colocado frente al láser, permite seleccionar diferentes intensidades para la perturbación. El haz de bombeo se hace incidir de manera coincidente con el “*spot*” generado por el haz de prueba sobre la muestra.

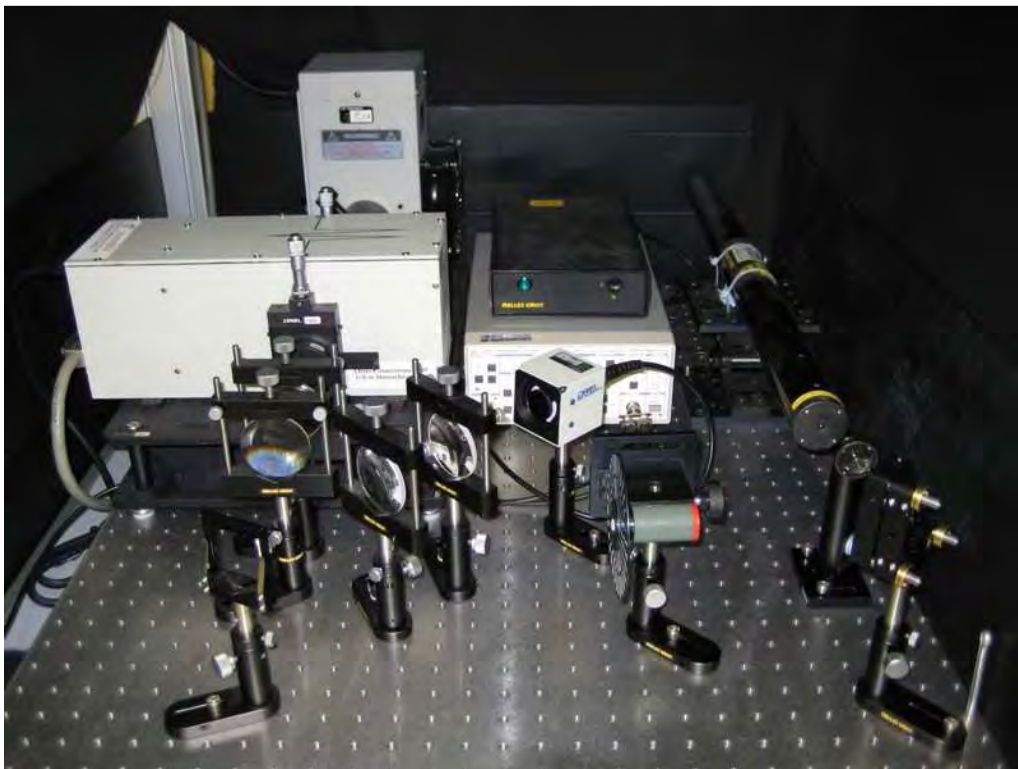


Figura 3.12: Sistema de fotorreflectancia desarrollado en el IES.

La implementación práctica de la técnica puede complicarse como consecuencia de la detección de señales residuales no deseadas. La señal del haz modulador y la posible generación de una señal de fotoluminiscencia (sobre todo a bajas temperaturas) son fácilmente detectadas por el sistema al poseer la misma frecuencia que ha de analizar el filtro síncrono o “*lock-in*”. No obstante, estos problemas pueden resolverse en la práctica mediante una selección adecuada de la geometría del sistema y mediante el uso de distintos métodos de filtrado propuestos [Mis03]. En nuestro sistema, la eliminación de esta contribución no deseada se realiza mediante la medida para cada longitud de onda de la señal cuando la luz de la lámpara es bloqueada mediante el uso de un obturador. Esta señal solo presenta la contribución a la señal AC no deseada y puede substraerse posteriormente sobre aquella realizada sin el obturador.

Con el objeto de comprobar la calidad del equipo desarrollado en el IES, y gracias a una estancia realizada en el Lawrence Berkeley National Laboratory (USA), se procedió a contrastar medidas de PR sobre una misma muestra en ambas instituciones.

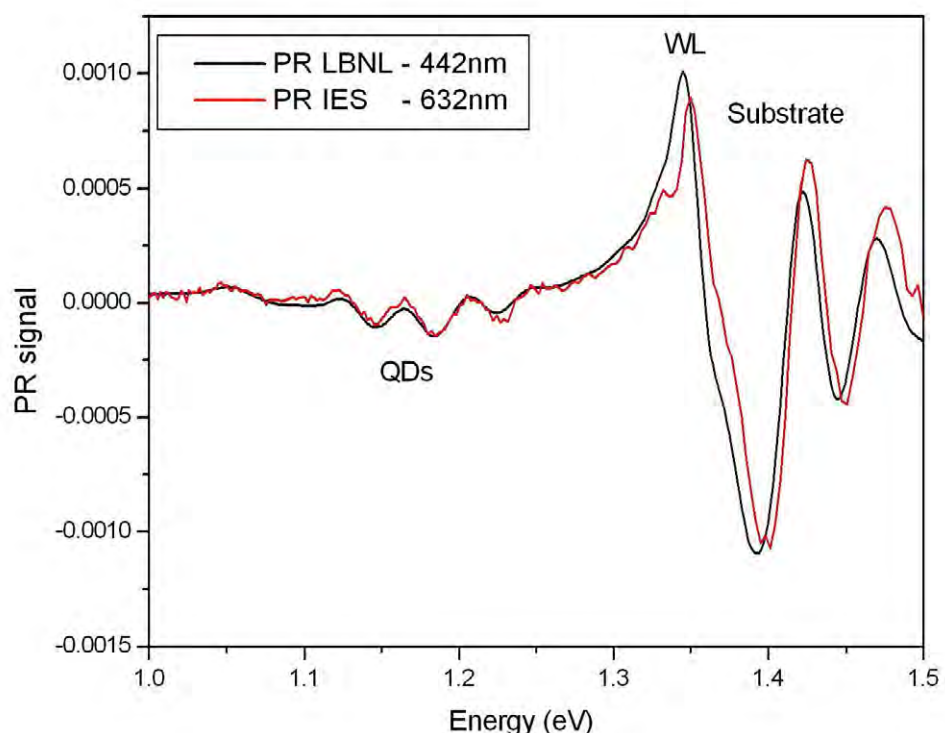


Figura 3.13: Medidas de PR sobre una muestra QD-IBSC realizadas en el IES y en el LBNL.

El resultado puede observarse en la figura 3.13, donde se aprecia una buena correlación de los resultados obtenidos. La medida del LBNL presenta menor ruido, algo que hemos asociado a la utilización, por su parte, de un monocromador con mayor resolución espectral así como un láser más estable (fuente principal de ruido en PR). También se aprecia un pequeño desplazamiento en energías cuyo origen puede relacionarse con desalineamientos ópticos. Por encima del gap del material barrera (GaAs a 1.42eV) se aprecian FKOs ligeramente diferentes en amplitud y fase. Esto puede ser debido al empleo en el LBNL de un laser más energético (100mW HeCd láser frente a 17mW HeNe utilizado en el IES).

3.1.2 Luminiscencia

La luminiscencia, es una propiedad de ciertos materiales sólidos que se manifiesta a través de la emisión de fotones como consecuencia de una excitación previa. La luminiscencia comprende las emisiones de luz producidas tanto por la acción de radiación como por la existencia de reacciones físicas o químicas, excluyéndose la emisión de fotones originada exclusivamente como consecuencia de altas temperaturas. Según el tipo de excitación previa se habla de fotoluminiscencia (PL) cuando la energía activadora es una luz incidente; electroluminiscencia (EL) si el efecto es provocado por la acción de corrientes eléctricas; etc.

En esta Tesis, se ha empleado de forma fundamental la técnica de PL sobre muestras IB sin metalización y marginalmente EL sobre estructuras QD-IBSCs. Las medidas PL que se presentarán en esta Tesis Doctoral han sido realizadas íntegramente en la Universidad de Glasgow por el profesor Colin Stantley y el Doctor Corrie Farmer. Por el contrario, las medidas de EL sobre QD-IBSCs se realizaron enteramente en el IES.

Habiendo sido la técnica de fotoluminiscencia la más empleada para la caracterización de materiales IB durante el desarrollo de este trabajo, a continuación, se presentará el fundamento teórico y el sistema experimental para esta técnica.

3.1.2.1 Fundamento teórico

Cuando un haz de luz de suficiente energía se hace incidir sobre un material semiconductor, los fotones incidentes pueden ser absorbidos por los portadores de la red modificando su estado inicial. Pasado un tiempo característico definido por las propiedades del material, los portadores con un exceso de energía tenderán a volver a sus estados iniciales. Este proceso puede tener lugar a través de diferentes mecanismos, fig. 3.14, que pueden o no ser radiativos. Si el retorno al estado inicial de un portador se hace mediante una recombinación radiativa, el exceso de energía será perdido mediante la emisión de un nuevo fotón. La emisión de fotones a través de este mecanismo se denomina fotoluminiscencia, PL [Gfo00,Bae03,Dea81]. Debido a que los portadores foto-generados interactúan durante su relajación con la red que los alberga, dará lugar a que los fotones emitidos en estos procesos de recombinación alberguen información detallada sobre el material.

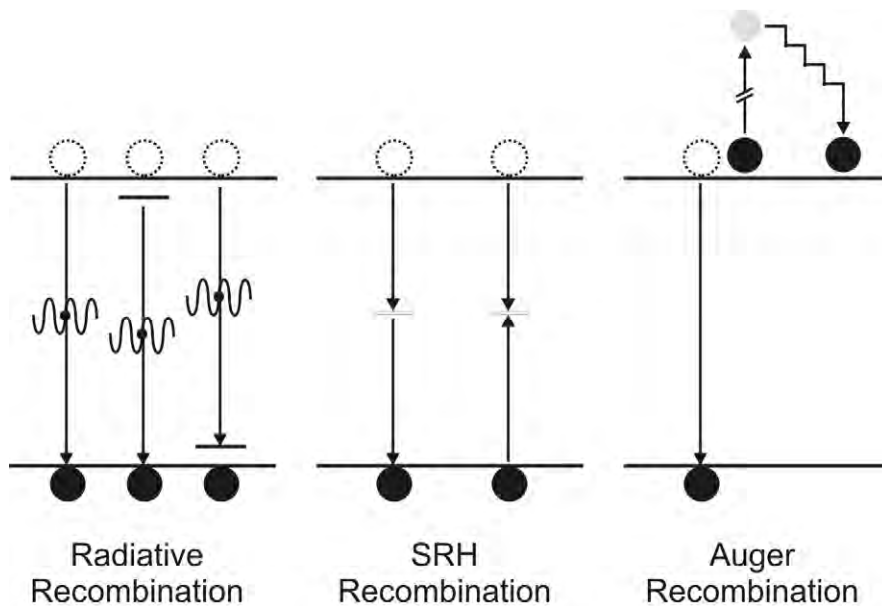


Figura 3.14: Principales mecanismos de recombinación en un semiconductor.

Como se ha comentado, las transiciones entre dos estados discretos puede estar asociada, si se produce radiativamente, a la emisión de radiación luminosa cuya frecuencia ω_0 , viene dada por:

$$\omega_0 = 2\pi \frac{\Delta E}{h} \quad (3.14)$$

Siendo ΔE la diferencia de energías entre los dos estados y h la constante de Planck. Este resultado implica que la radiación emitida es producida a una frecuencia finita bien definida, no obstante, esta emisión presenta experimentalmente un ensanchamiento debido a que las transiciones no se producen entre estados discretos sino entre bandas. Teniendo esto presente, el espectro asociado a radiación óptica gobernada por la ec. 3.14, exhibe un perfil de carácter *Gaussiano* del tipo:

$$I(\omega) \approx \exp\left[-(\omega - \omega_0)^2 / \Gamma^2\right] \quad (3.15)$$

Donde $I(\omega)$ es la intensidad de la radiación a la frecuencia ω , y ω_0 , como se comentó anteriormente, es proporcional a la diferencia de energía entre los niveles según la ec. 3.14. En este caso, Γ juega el papel del ensanchamiento de pico resuelto espectralmente.

En acuerdo con lo dicho anteriormente, el análisis de los espectros de PL o EL puede realizarse en primera aproximación a través de una sumatoria de *Gaussianas*. En general, el análisis de los picos típicos de un espectro de PL revelara información relacionada con el diagrama de bandas, composición, presencia de defectos, calidad de superficies, etc. La posición en energías de los picos de emisión de un espectro PL está relacionada directamente con las transiciones energéticas radiativas propias del material. Esto permite caracterizar su diagrama de bandas. La intensidad y ensanchamiento de la señal en PL está relacionada con el volumen de material bajo muestreo y con la calidad del mismo. Su análisis puede indicar las tasas de recombinación radiativa y no radiativa propias de la transición energética a la que se refieren.

La variación de la señal PL con la temperatura o tensión aplicada puede usarse para caracterizar la dependencia de las transiciones con estos parámetros externos así como para discernir transiciones solapadas en condiciones normales de medida.

La señal de PL depende de la naturaleza de la excitación óptica. La energía de la excitación óptica selecciona los estados foto-excitados y gobierna la profundidad de penetración de muestreo. Por otro lado, la señal PL depende de la densidad de electrones foto-excitados. La intensidad del haz láser incidente puede ser ajustada con el propósito de controlar este efecto.

La señal PL frecuentemente se origina cerca de la superficie del material y por esta razón el análisis de PL es una herramienta importante para la caracterización de superficies. La utilidad de la PL para este propósito radica en su sensibilidad para detectar estados electrónicos discretos, muchos de los cuales se localizan cerca de las superficies e inter-caras del material bajo análisis.

Las ventajas del análisis PL descritas con anterioridad derivan de la simplicidad de la medida y de su potencia para la caracterización de propiedades electrónicas fundamentales. Sin embargo, el principal hándicap del análisis con PL radica en su inhabilidad para la caracterización de materiales con *bandgap* indirecto. En este tipo de transiciones la recombinación no radiativa es dominante. Sin embargo, una vez se detecta la señal PL esta puede ser empleada para caracterizar tanto mecanismos radiativos como no radiativos, mediante el análisis del área de los picos en función de la intensidad luminosa incidente. Por otro lado, aunque no se obtenga emisión PL procedente de trampas de carácter no radiativo, sus señales pueden ser identificadas de manera indirecta bajo varias configuraciones (por ejemplo mediante medidas PL con resolución espacial o “*mapeado*”).

Todas las consideraciones realizadas con anterioridad para la técnica de fotoluminiscencia son extensibles para la técnica de electroluminiscencia, donde la señal luminiscente se origina como consecuencia de la inyección de corriente sobre la muestra. En este caso es necesario que la muestra posea contactos metálicos. Para la caracterización de células solares, la técnica de EL se puede realizar de manera sencilla gracias a los contactos metálicos del dispositivo.

3.1.2.2 Sistema experimental

La técnica de fotoluminiscencia es simple, versátil y no destructiva. La instrumentación que es necesaria para su realización es modesta, fig. 3.15. Para PL no es necesaria ninguna preparación previa de las muestras, lo que la hace atractiva la técnica para el caso de muestras donde no sea posible generar buenos contactos metálicos (donde medidas de EL se complican).

Para alcanzar la mayor resolución espectral, el empleo de bajas temperaturas (situando la muestra en el interior de un criostato) se hace necesario. No obstante, medidas a temperatura ambiente pueden ser suficientes en muchos casos. La excitación PL puede modificar la temperatura de la muestra y, como se comentó, modificar las poblaciones de los portadores induciendo cambios en las condiciones de medida. Estos efectos pueden monitorizarse mediante variaciones de la potencia de excitación del láser.

En comparación con otros métodos de caracterización ópticos como la reflectividad, transmisión o absorción, la PL es menos exigente en cuanto a desalineamientos ópticos, rugosidad de superficies o anchura de las muestras.

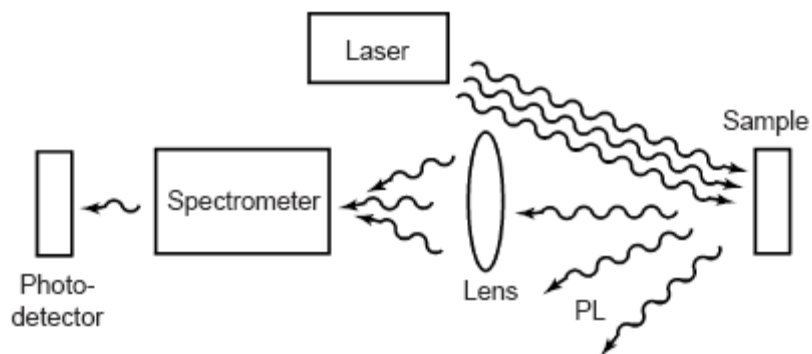


Figura 3.15: Representación esquemática general de un equipo de fotoluminiscencia.

La figura 3.15 representa un esquema simplificado de un sistema de caracterización de PL. Tal y como se aprecia en la figura, el sistema es sencillo y se basa en la excitación de la muestra mediante un láser. Tras la excitación, y mediante un proceso de recombinación, se emite radiación luminosa que puede ser analizada espectralmente

mediante el uso de la óptica adecuada y un espectrómetro acoplado a un detector. En el caso de medidas EL la excitación se produce haciendo pasar una corriente eléctrica sobre la muestra que induce la luminiscencia. La detección de esta señal se realiza de manera análoga a la descrita para el sistema de PL.

El análisis de muestras de IB mediante PL puede complementar a las técnicas de modulación anteriormente descritas, así como aportar, en particular, información extra sobre las transiciones de carácter radiativo.

3.1.3 Otras técnicas de caracterización empleadas

El objetivo principal de esta Tesis fue el de desarrollar técnicas de caracterización en el IES con el propósito de caracterizar ópticamente los materiales de banda intermedia. Tratándose de materiales novedosos, apenas existe bibliografía sobre su caracterización, de manera que la aplicación de cuantas técnicas sea posible tendrá un valor añadido a la hora de verificar los principios de funcionamiento descritos en el Capítulo II de la presente Tesis Doctoral. De esta manera, otras técnicas han sido empleadas y apoyarán las discusiones que se harán en los Capítulos IV y V. Entre ellas cabría destacar medidas de reflectividad, R , realizadas en el IES modificando levemente el sistema de modulación descrito y medidas de transmisión, T , mediante un FTIR (del inglés, “*Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*”). Por otro lado se realizaron medidas de microscopía SEM (del inglés, “*Scanning Electron Microscope*”), TEM (del inglés, “*Transmission Electron Microscope*”) y AFM (del inglés, “*Atomic Force Microscope*”) las cuales fueron enteramente realizadas en la Universidad de Glasgow por el profesor C. Stanley y los doctores C. Farmer y P. Díaz.

3.2 Técnicas de fabricación

El desarrollo y empleo de técnicas de espectroscopia convencionales, descritas anteriormente, para la caracterización de los denominados materiales de banda intermedia

se ha presentado como piedra angular de esta Tesis Doctoral. No obstante, debido al marco en el cual estos materiales fueron ideados, una serie de dispositivos fueron desarrollados con el objeto de probar alguno de los principios de funcionamiento de las QD-IBSCs. Por otro lado, con el objeto de eliminar incertidumbres en la caracterización de células solares basadas en diferentes aproximaciones IB, se diseñó y realizó una geometría de malla de metalización frontal que había de incorporarse en los futuros prototipos de IBSCs a analizar en el IES.

3.2.1 Desarrollo dispositivos específicos para la caracterización de la IB

Gracias a la realización de una estancia de 3 meses de duración en la Universidad de Glasgow, se han podido diseñar y fabricar varios tipos de dispositivos concebidos para analizar la absorción y el voltaje de salida de los materiales IB embebidos en una estructura de célula. La motivación que generó la fabricación de estos dispositivos viene de la necesidad de aumentar la absorción de las estructuras cuánticas crecidas para su caracterización.

3.2.1.1 Dispositivo multi-sección

La pobre absorción del material QD-IB ha sido propuesta con anterioridad como uno de los principales factores en la no observada mejora de eficiencia predicha en dispositivos QD-IBSC [Lop07]. Este argumento, ha motivado la realización de materiales QD-IB con apilamientos de entre 10 y 50 capas de puntos cuánticos. No obstante, estos dispositivos han presentado graves problemas de degradación [Mar07] y/o no han presentado una mejora en la eficiencia de los dispositivos analizados. Por todo esto, y con el propósito de medir de manera directa el coeficiente de absorción de un material QD-IB, se ideó y desarrollo un dispositivo que hemos denominado “*multi-sección*”. Este dispositivo trata de evaluar el coeficiente de absorción de los QDs cuando éstos son iluminados lateralmente respecto de su dirección de crecimiento. En incidencia normal se tiene que la densidad de QDs sometida a estudio bajo cualquier técnica de espectroscopia es muy pequeña y difícil de observar debido a su baja absorción. Sin embargo en

iluminación lateral es posible testear un mayor volumen de material con el consecuente aumento de absorción.

En la figura 3.16 puede apreciarse la estructura de la muestra analizada. Esta consiste en un apilamiento de 10 capas de InAs/GaAs QDs (más una capa semilla) emparejadas en emisores dopados p y n. A su vez, los puntos se hayan embebidos en una estructura formada por barreras de AlGaAs que confinan espacialmente a los portadores. Estas barreras también juegan un papel de confinamiento óptico, actuando como una guía de ondas, de manera que los fotones emitidos por los QDs sean forzados a escapar por una de las facetas laterales del dispositivo. Hay que decir que esta estructura p-i-n es más propia (por el mencionado confinamiento óptico) de un láser semiconductor que de una célula solar. Este confinamiento óptico será el que permita analizar la absorción de los QDs lateralmente.

0.5um Si-GaAs 2e18
1.2um 5e17 40% Si-AlGaAs
0.3um 40% un-AlGaAs
320A AlGaAs-GaAs grade
0.1um un-GaAs
2.5ML InAs (0.0313ML/s) + 85A un-GaAs
10x[3.2ML InAs (0.0313ML/s) + 85A un-GaAs]
0.1um un-GaAs
320A GaAs-AlGaAs grade
0.3um 40% un-AlGaAs
1.25um 5e17 40% Be-AlGaAs
2ML Be-GaAs
150nm 5e19 Be-GaAs

Figura 3.16: Estructura de capas para la muestra denominada multi-sección.

Mediante el empleo de un motivo de metalización definido por múltiples secciones metálicas, y gracias al empleo de una estructura de guía de ondas, podemos analizar la absorción de la luz emitida por una de las secciones en función de la distancia

recorrida por la luz antes de escapar del dispositivo, fig. 3.17. Evaluar la intensidad luminosa a la salida, en función de la distancia recorrida por el haz de luz en nuestro dispositivo, es equivalente a analizar el coeficiente de absorción del material QD-IB. En la figura 3.17 puede apreciarse un bosquejo del material multi-sección ideado. Inyectando corriente en cada una de sus secciones (denotadas de 1 a 7 en la figura) y analizando la emisión luminosa a la salida (I) en función de la distancia x , podremos estimar el coeficiente de absorción de los QDs y por ende de la IB.

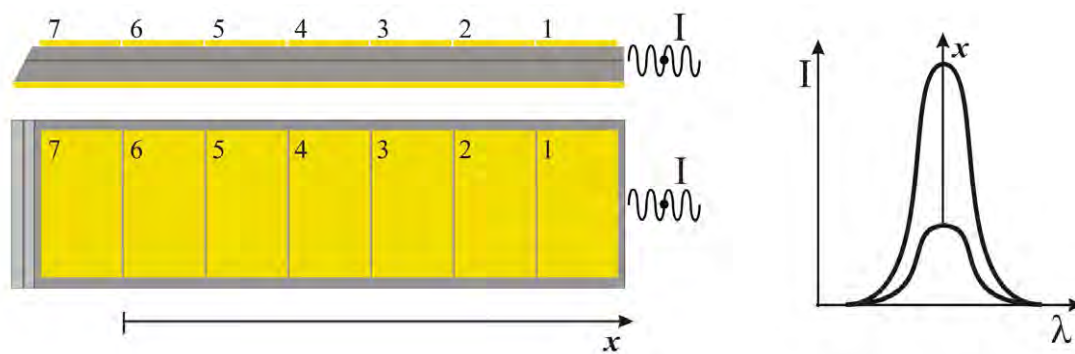


Figura 3.17: Previsión de la operación para el dispositivo multi-sección desarrollado.

Conocido el camino óptico de la emisión antes de escapar del dispositivo, para cada una de las energías donde tenemos emisión EL se podrá realizar un ajuste exponencial decreciente según la expresión de Beer-Lambert que gobierna la absorción electro-magnética en un medio absorbente:

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (3.16)$$

Donde $I(x)$ representa la intensidad luminosa de la señal al atravesar una distancia x , I_0 es la intensidad luminosa para $x=0$ y α es el coeficiente de absorción.

Con el propósito de evitar que exista una contribución en I a la salida del dispositivo como consecuencia de la reflexión en la faceta trasera, se optó por realizar un ataque químico de esta. Esto permite que la luz que atraviesa el apilamiento de los QDs

provenga únicamente de la sección inyectada y no de múltiples reflexiones internas. En la figura 3.18 se aprecia una imagen SEM de la faceta posterior atacada químicamente para uno de los dispositivos multi-sección realizados.

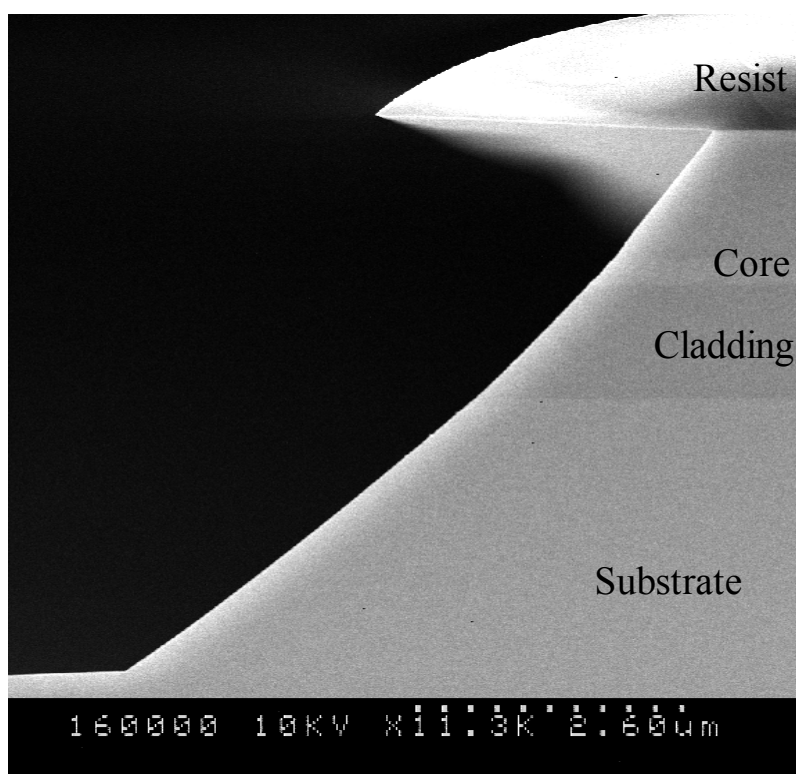


Figura 3.18: Imagen SEM del ataque de la faceta posterior de los dispositivos multi-sección.

Detalles sobre la realización del ataque sobre la faceta trasera mostrado en la figura 3.18, así como un breve resumen de los procesos realizados para la obtención del dispositivo multi-sección puede encontrarse en el Anexo II.

El resultado final obtenido en el desarrollo de los dispositivos propuestos se puede apreciar en la figura 3.19. El análisis de estos dispositivos (así como resultados y discusión) se presentará en el apartado 4.2 del Capítulo IV de esta Tesis Doctoral.

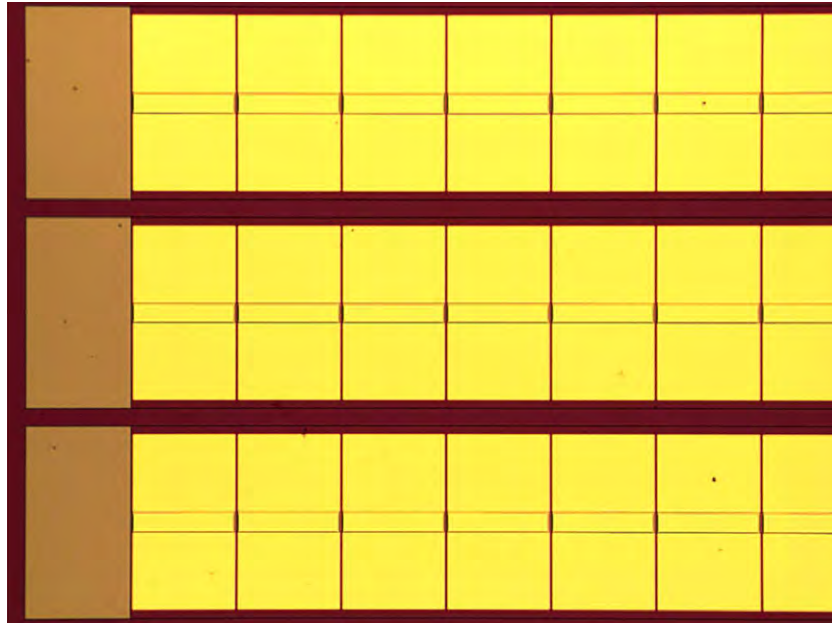


Figura 3.19: Dispositivos multi-sección desarrollados.

3.2.1.2 Dispositivo dual láser-célula

Como se comentó en el capítulo II de la presente Tesis Doctoral, los pilares sobre los que reposa el funcionamiento de la IBSC son dos; un aumento de foto-corriente consecuencia de la absorción de fotones de baja energía (absorción en dos etapas asistida por la presencia de la IB); y un voltaje de salida de la célula limitado por la transición $VB \rightarrow CB$ del material anfitrión. El objetivo por el cual se desarrolló el dispositivo que hemos denominado “*dual láser-célula*” fue el de analizar el voltaje de salida (V_{oc}) de una célula IBSC bajo iluminación lateral únicamente capaz de promocionar portadores para las transiciones $VB \rightarrow IB$ e $IB \rightarrow CB$ (admitiendo que hay solapamiento de coeficientes de absorción). Para realizar este propósito se utilizó una muestra con la estructura de capas mostrada en la figura 3.16 (la misma que para el dispositivo multi-sección). Gracias a esta estructura de capas obtendremos un confinamiento óptico en la emisión de fotones. Este confinamiento garantizará que la sección célula de nuestro dispositivo dual absorba

dichos fotones lateralmente, algo que se verá favorecido por la presencia de una cantidad de QDs bajo irradiación mucho mayor que en incidencia normal.

En la figura 3.20 se aprecia un bosquejo del principio de operación de los dispositivos desarrollados. Una primera sección operando como un láser de QDs, bajo inyección de corriente, emitirá una señal luminosa relacionada con la recombinación a través de la transición $IB \rightarrow VB$. Una segunda sección operando como célula IBSC recibirá este flujo de fotones que serán capaces de ser absorbidos en dos etapas gracias a la presencia de la IB. Tras este proceso se medirá el voltaje de salida de la célula. A partir de aquí se pretende probar que con una radiación inferior a la del gap banda-banda es posible obtener, mediante la absorción en dos etapas, un voltaje mayor que el correspondiente a la energía de los fotones incidentes.

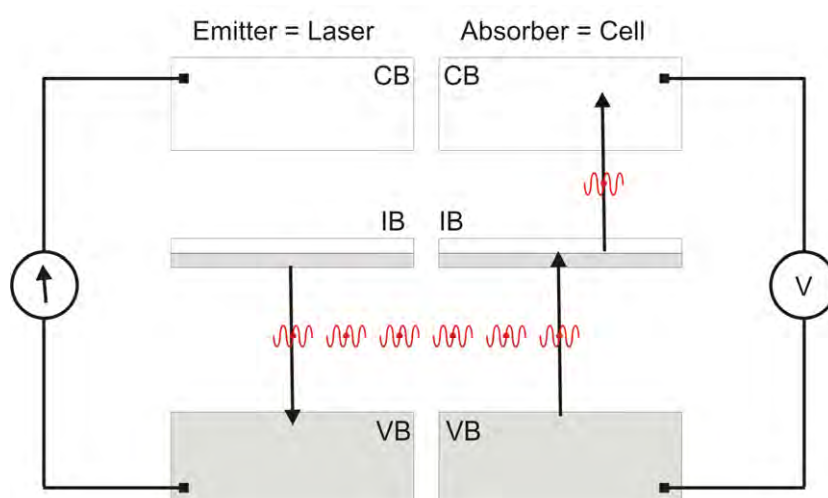


Figura 3.20: Principio de operación de los dispositivos láser-célula.

El desarrollo de estos dispositivos tiene su origen en un trabajo previo [Lop07], sobre estructuras similares [Gub04], donde se apreció (según lo esperado) una V_{oc} de salida mayor que la asociada a la energía de los fotones incidentes ($h\nu/e$). Un análisis detallado de los resultados [Lop07] concluyó que existían fugas de corriente entre emisor (láser) y absorbente (célula) de manera que la V_{oc} obtenida era consecuencia en realidad

de la inyección de corriente directa sobre la célula y no consecuencia de la fotogeneración de corriente en dos etapas atribuida a la presencia de la IB. Para suprimir el efecto de la fuga de corriente sugerida en [Lop07] se desarrollaron los dispositivos láser-célula aquí presentados (fig. 3.21) añadiendo una mesa entre emisor y absorbente capaz de evaluar, y suprimir, dichas fugas.

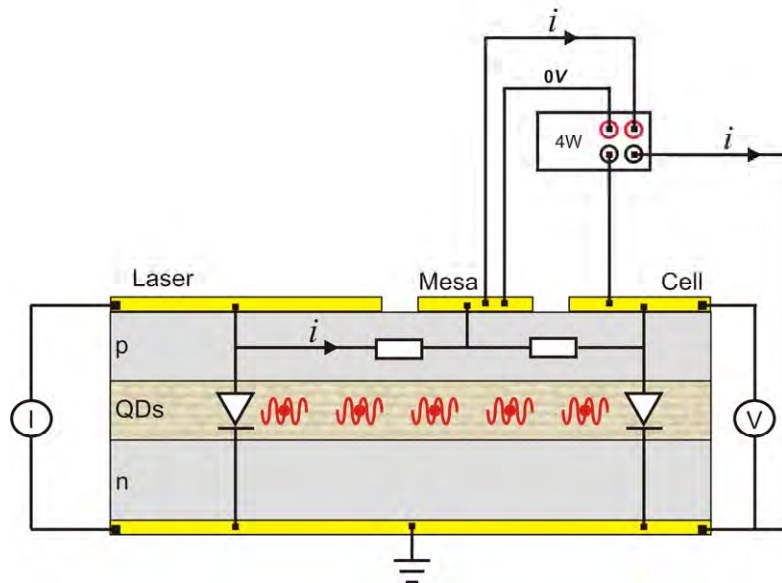


Figura 3.21: Principio de funcionamiento de los dispositivos duales donde se espera un aislamiento eléctrico entre emisor y absorbente.

En la figura 3.21 se aprecia como a través del uso de una mesa entre emisor y absorbente esperamos suprimir las fugas de corriente (i) entre los dispositivos activos. Una vez inyectada corriente en el láser, como se sospecha, es posible que exista una fuga de corriente i entre láser y mesa. Como se comentó, en los dispositivos analizados en [Lop07] esta fuga o inyección de corriente directa sobre la célula (no habiendo mesa) podía haber provocado los resultados obtenidos. Mediante el uso de un generador corriente-voltaje *Keithley* de cuatro puntas podemos evacuar (y medir) la posible fuga de corriente sin más que aplicar una diferencia de voltaje nula entre mesa y célula, ver fig. 3.21.

En resumen, los dispositivos duales láser-IBSC permiten un acoplamiento óptico lateral ideal (con esperado aislamiento eléctrico) entre fuente de emisión (láser) y

absorbente (célula solar). Un valor añadido es el hecho que la energía de los fotones emitidos por el láser, de la recombinación entre la IB a la VB, tendrán la energía justa para excitar selectivamente las transiciones entre la VB→IB e IB→CB. De esta manera el voltaje de salida de la célula no podrá asociarse con una radiación banda-banda tal y como ocurre por ejemplo en medidas convencionales de corriente-tensión, $J-V$.

Las figura 3.22 muestra una fotografía de los dispositivos láser-IBSC una vez concluida su producción. En el Anexo II de esta Tesis pueden obtenerse detalles sobre la fabricación de estos dispositivos. Su caracterización, así como la interpretación y discusión de los resultados que de esta se derivan, se presentará en el apartado 4.3 del Capítulo IV de esta Tesis Doctoral.

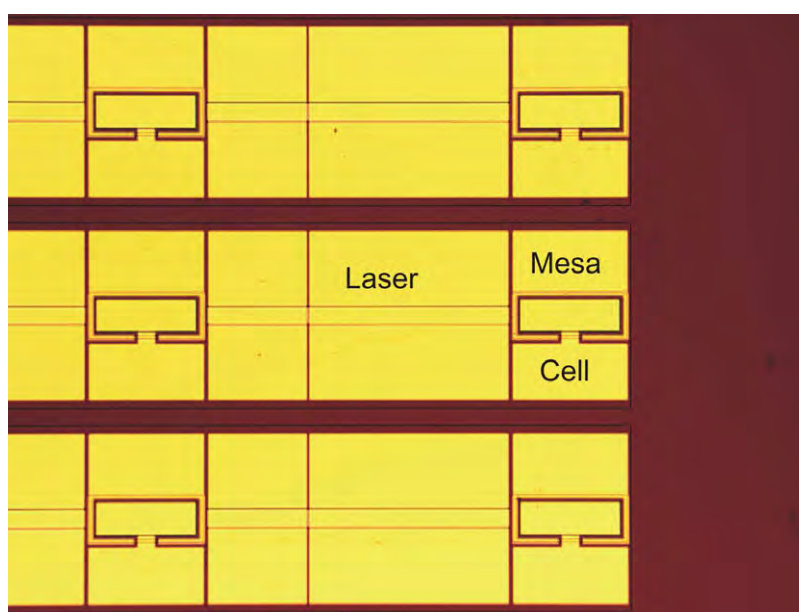


Figura 3.22: Dispositivos duales láser-célula desarrollados.

3.2.2 Diseño y desarrollo de una malla de metalización para las IBSCs

La resistencia serie, R_s , producida por la malla de metalización en una célula solar, puede ser, si no está diseñada adecuadamente, uno de los principales factores de

degradación para el funcionamiento del dispositivo (en particular operando a alta concentración). La influencia de la resistencia serie en las células solares ha sido estudiada intensamente por muchos autores [Luq89,Ara86,Wol63,Vos84,Abe93,Alg00]. Sin embargo, hasta ahora, no existe una solución única en el diseño geométrico óptimo de la malla de metalización.

Afrontando el problema de diseñar una malla de metalización para nuestras células, hemos optado por una geometría circular. Debido a que nuestras IBSCs están diseñada para operar bajo concentración óptica, la elección de una geometría con simetría circular parece la más adecuada si entendemos que los sistemas de concentración ópticos generan un “spot” de luz circular sobre el dispositivo. Las mallas con geometría circular generalmente están compuestas por una serie de dedos radiales y anillos concéntricos (ver figura 3.23).



Figura 3.23: Ejemplo de malla de metalización frontal con geometría circular.

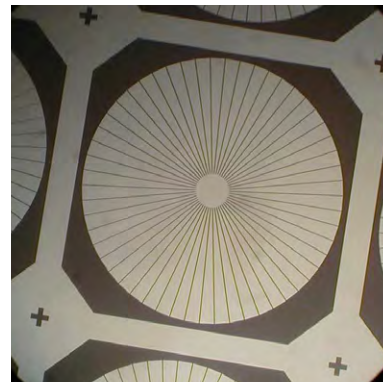


Figura 3.24: Motivo de nuestra malla de metalización a desarrollar en QD-IBSCs.

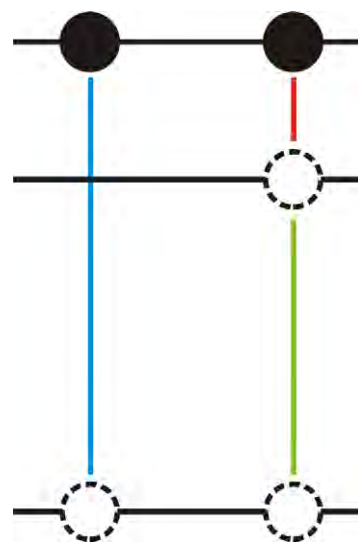
Para nuestra sorpresa, no encontramos ningún estudio sobre la influencia en la presencia o no de anillos en este tipo de diseños. Aprovechando el trabajo de diseño de la malla de metalización para IBSCs, se analizó esta influencia [Can06] concluyendo que la presencia de los anillos generaba un mejor compromiso entre la resistencia serie, R_S , y el factor de sombra, F_S (área cubierta por la malla de metalización dividida por el área activa de la célula). Este resultado implica, por lo tanto, que en geometrías circulares para

mallas de metalización operando en concentración (con óptica formadora de imagen) el uso de anillos puede optimizar la extracción de foto-corriente de una célula solar.

A pesar del relevante resultado obtenido, finalmente optamos por utilizar un diseño de malla sin anillos tal y como muestra la figura 3.24. Aunque pueda parecer contradictorio, esta elección se fundamenta en su mayor simplicidad a la hora de su implementación práctica. Siendo las IBSCs unos dispositivos novedosos, y encontrándose actualmente bajo proceso de caracterización y análisis, nos interesaba que la implementación de la malla de metalización fuera lo más simple posible con el objeto de reducir al mínimo su posible influencia sobre los dispositivos. Evitando de esta manera problemas de repetitividad en su manufacturación.

El método para integrar la malla de metalización sobre nuestras células se realiza mediante fotolitografía [Dar00]. El proceso fotolitográfico fundamentalmente consiste en la aplicación de una radiación UV en una oblea sobre la que se ha depositado una foto-resina sensible a la radiación incidente. Entre oblea y lámpara se coloca la máscara que define el patrón de nuestra malla, de esta manera la resina cambiará de estado solo en aquellas zonas que hayan quedado expuestas (para resinas positivas) a la radiación UV. Mediante una disolución adecuada es posible eliminar solo la resina que ha cambiado de estado, posibilitando la evaporación metálica de nuestro motivo (malla de metalización) sobre el dispositivo en aquellas zonas donde la resina ha desaparecido. Una vez definido el motivo, y mediante otra disolución que elimine el sobrante de resina, habremos transferido nuestro diseño desde la máscara al dispositivo como se puede apreciar en la figura 3.24. Mediante un proceso análogo se consigue la definición de las mesas (que aíslan unas células de otras).

Capítulo IV:
Materiales QD-IB,
medidas
experimentales y
discusión



Capítulo IV: Materiales QD-IB, medidas experimentales y discusión

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos como consecuencia de la aplicación de diferentes técnicas experimentales sobre materiales potencialmente definidos por la presencia de una banda intermedia. En particular se analizará la aproximación mediante puntos cuánticos en materiales QD-IB y células QD-IBSC. Tras el análisis experimental, se realizará un juicio crítico sobre los resultados y se compararán los resultados respecto al modelo ideal.

El sistema QD-IB analizado a lo largo de este capítulo se centrará en el sistema InAs/GaAs (material punto y barrera respectivamente). En el Anexo I de esta Tesis se presentan todas las muestras basadas en nano-estructuras analizadas.

4.1 Materiales de banda intermedia basados en puntos cuánticos (QD-IB)

4.1.1 Análisis de crecimiento de QDs mediante el modo de Stranski-Krastanow

Como se ha comentado con anterioridad, las muestras de puntos cuánticos que serán analizadas en la presente Tesis Doctoral fueron realizadas por la Universidad de Glasgow mediante la técnica de depósito deposición epitaxial MBE. En particular, el crecimiento de los QDs se efectuó a través del método conocido como Stranski-Krastanow, SK [Bim99]. En este método los QDs aparecen espontáneamente como consecuencia de la tensión producida por las diferentes constantes de red de material punto y barrera, en nuestro caso InAs y GaAs respectivamente. La muestra A2093, con la estructura definida en la figura 4.1, fue realizada con el objeto de analizar el proceso de crecimiento de los puntos cuánticos mediante el método de SK. Para ello, la muestra en cuestión fue forzada a no rotar en el interior del reactor con el propósito de obtener un gradiente de flujo de In sobre la oblea (para la dirección cristalográfica $[0\ 1\ 1]$). Como

consecuencia de ello, la muestra posee regiones con diferente espesor de capa de InAs que muestran la evolución del crecimiento de las estructuras cuánticas involucradas.

1.7ML InAs QDs (0.0315ML/s)
200Å un-GaAs
100nm un-GaAs (1.0u/h)
200Å un-GaAs
1.7ML InAs QDs (0.0315ML/s)
200Å un-GaAs
0.5µm un-GaAs (1u/h)

Figura 4.1: Estructura de la muestra A2093 para el análisis del crecimiento de los QDs.

La formación de puntos cuánticos puede monitorizarse in-situ dentro del reactor mediante la técnica RHEED (del inglés, “*Reflection High Energy Electron Diffraction*”). Cuando un patrón de difracción punteado aparece, es un indicativo de la formación de los QDs. No obstante, para realizar una caracterización morfológica y óptica del proceso de crecimiento la Universidad de Glasgow analizó la muestra mediante microscopía de fuerza atómica, AFM (del inglés, “*Atomic Force Microscopy*”) y fotoluminiscencia, PL [Stan03].

La figura 4.2 muestra imágenes AFM y espectros de fotoluminiscencia realizados en tres diferentes localizaciones de la oblea. Estas tres regiones vienen definidas, según el flujo de In sobre ellas, con tres espesores depositados de valores $d \leq 1.7\text{ML}$ ¹, $d \approx 1.7\text{ML}$ y $d \geq 1.7\text{ML}$ respectivamente. Para el espesor depositado aproximadamente igual a 1.7ML se observa en la imagen AFM la aparición espontánea de los QDs. Esta es la denominada transición de crecimiento 2D-3D de los puntos cuánticos que, como su nombre indica, representa un cambio de fase en el crecimiento SK desde la capa húmeda bidimensional (sobre la que reposan los puntos) al crecimiento de los QDs de manera tridimensional. Por debajo del valor crítico de depósito deposición de In de 1.7ML, en la imagen AFM se aprecia la ausencia de QDs. Por otro lado, una tasa de crecimiento superior a dicho valor

¹ Monocapa, ML (del inglés, *Monolayer*) hace referencia a la deposición de una capa atómica cuyo espesor aproximado para InAs es de 3.3 nanómetros.

frontera genera (en primera aproximación) un aumento de densidad de puntos por unidad de área.

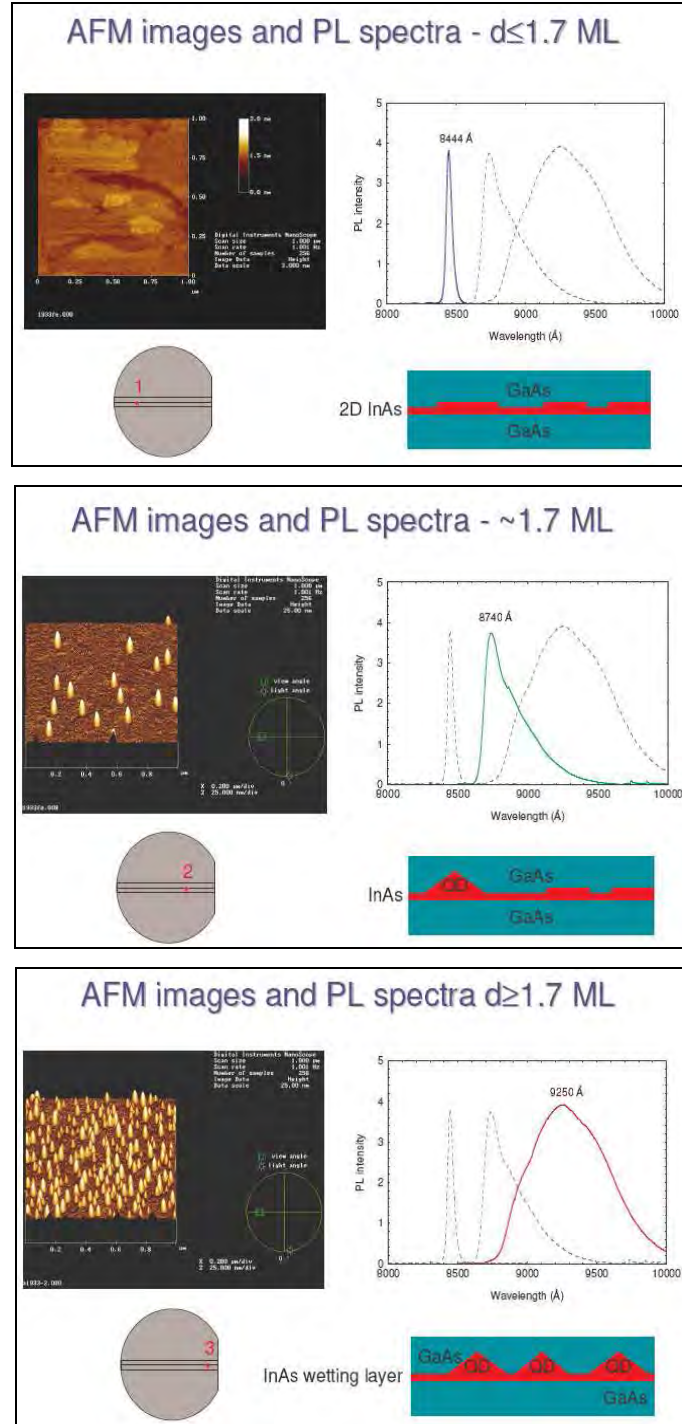


Figura 4.2: Análisis de la transición de fase 2D-3D para QDs mediante AFM y PL [Stan03].

La figura 4.2 también muestra espectros de fotoluminiscencia normalizados para las tres regiones analizadas. En la primera de ellas, relacionada con la ausencia de QDs, se aprecia únicamente señal proveniente de la capa húmeda ($\lambda_{WL}[70^\circ K]=845\text{nm}$). Al alcanzar la transición 2D-3D, en el espectro de fotoluminiscencia se aprecia un desplazamiento a bajas energías de la emisión ($\lambda_{QDs}[70^\circ K]=874\text{nm}$) asociada en este caso a la presencia de los QDs de InAs. Por último, la señal PL asociada al punto donde se ha excedido la tasa frontera de flujo de In en la muestra, presenta un desplazamiento a bajas energías más pronunciado ($\lambda_{QDs}[70^\circ K]=925\text{nm}$). El desplazamiento a altas longitudes de onda asociado con la emisión de los QDs puede relacionarse a priori con el tamaño de los QDs. De esta manera, se observa que superada la transición de fase entorno a 1.7ML, la adición de In extra repercute en la formación de puntos cuánticos de mayor tamaño. Por otro lado, la anchura del pico de PL a altura media, FWHM (del inglés, “*Full Width at Half Maximum*”) nos informa sobre la homogeneidad de los QDs crecidos. En este caso, el mayor valor aparente del FWHM para el pico asociado con el caso de tasa de In $\geq 1.7\text{ML}$ es un indicativo de una mayor inhomogeneidad de tamaños de las nanoestructuras crecidas (algo que puede inferirse también de la imagen AFM asociada).

Con el objeto de realizar una caracterización óptica más detallada sobre la transición 2D-3D, la muestra fue medida nuevamente por la Universidad de Glasgow mediante PL haciendo un barrido a lo largo de la dirección $[0\ 1\ 1]$ desde el extremo de la oblea hacia el interior de esta, figura 4.3. Posteriormente la muestra fue enviada a Madrid y medida su fotorreflectancia (fig. 4.4) procediendo de análoga manera. Para comparar ambas medidas adecuadamente se seleccionaron los mismos puntos para el barrido así como se utilizó un haz de muestreo laser del mismo tamaño y potencia ($\sim 100\mu\text{m}$ diámetro y $\sim 0.01\text{W}$ de potencia).

En la figura 4.3 se puede apreciar la señal PL ($T\sim 11^\circ\text{K}$) para el barrido realizado desde el borde de la oblea (donde existe mayor densidad de QDs) hasta una distancia de 21mm donde solo existe contribución del substrato de GaAs (entorno a 1.45eV). De la misma forma que se discutió con anterioridad la señal PL muestra una evolución de los QDs en tamaño a medida que nos acercamos al borde donde existe mayor depósito de InAs, esto es equivalente a presentar un aumento de la densidad de puntos con un tamaño promedio mayor.

Wafer A2093 (no rotation) - PL as function of position

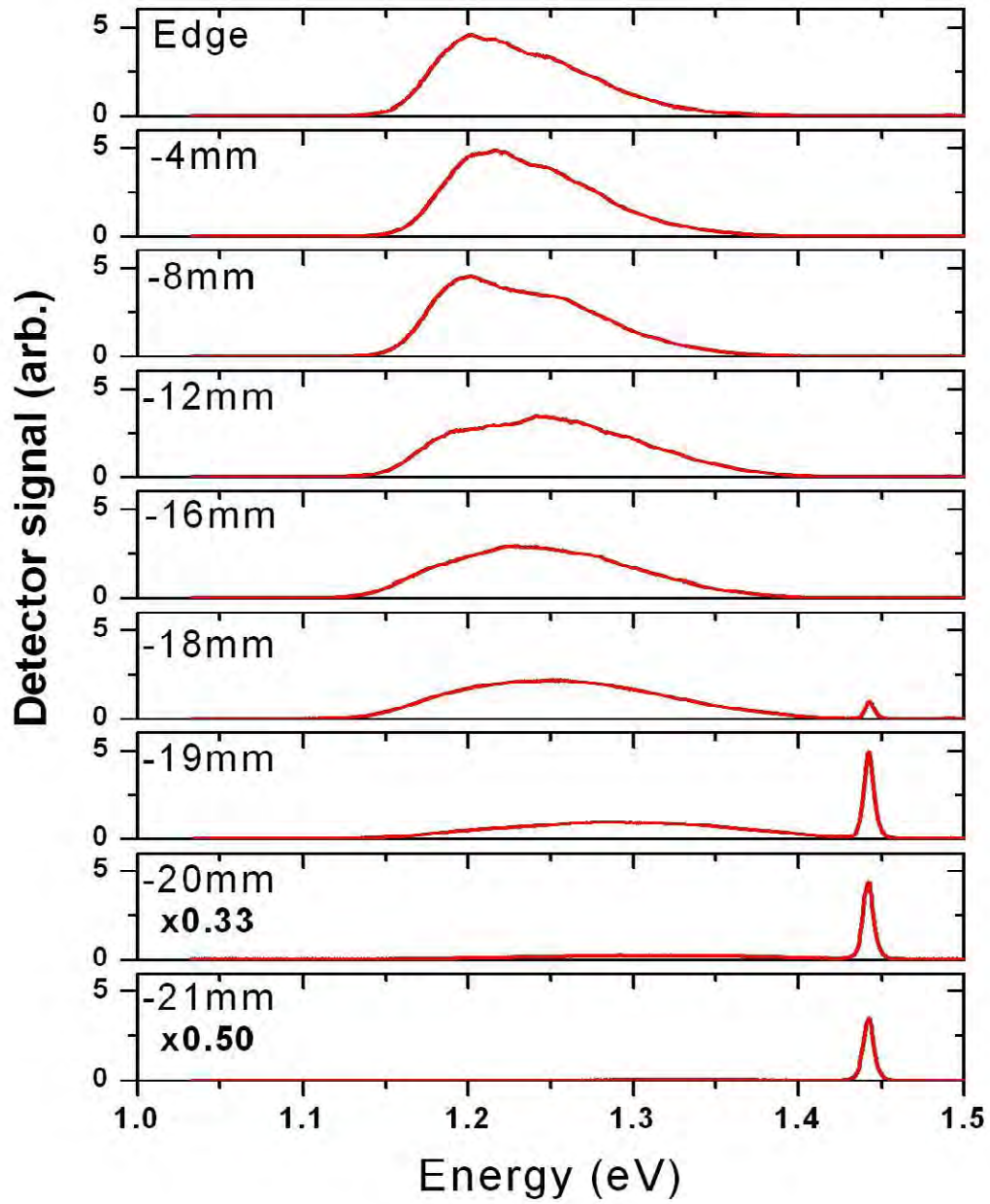


Figura 4.3: Análisis de la transición de fase 2D-3D para QDs mediante PL.

La figura 4.4 presenta los resultados referentes al barrido realizado mediante fotorreflectancia. Aunque no se muestra en la figura, hay que señalar que no se obtuvo ninguna señal asociada a los puntos cuánticos (entorno a 1eV). Esto se puede justificar con la pobre densidad por unidad de área de las nano-estructuras a analizar. La señal de fotorreflectancia está íntimamente relacionada con la absorción, y esta, se relaciona con el volumen de material bajo análisis (la estructura de la muestra solo presenta una capa de puntos cubierta de material barrera, ver fig. 4.1). Por otro lado, la inhomogeneidad en la distribución de tamaños de los QDs bajo análisis (evidenciada por la anchura de la emisión asociada en PL, fig.4.3; y por la imagen AFM, fig. 4.2) hace que la observación de transiciones en PR se dificulte.

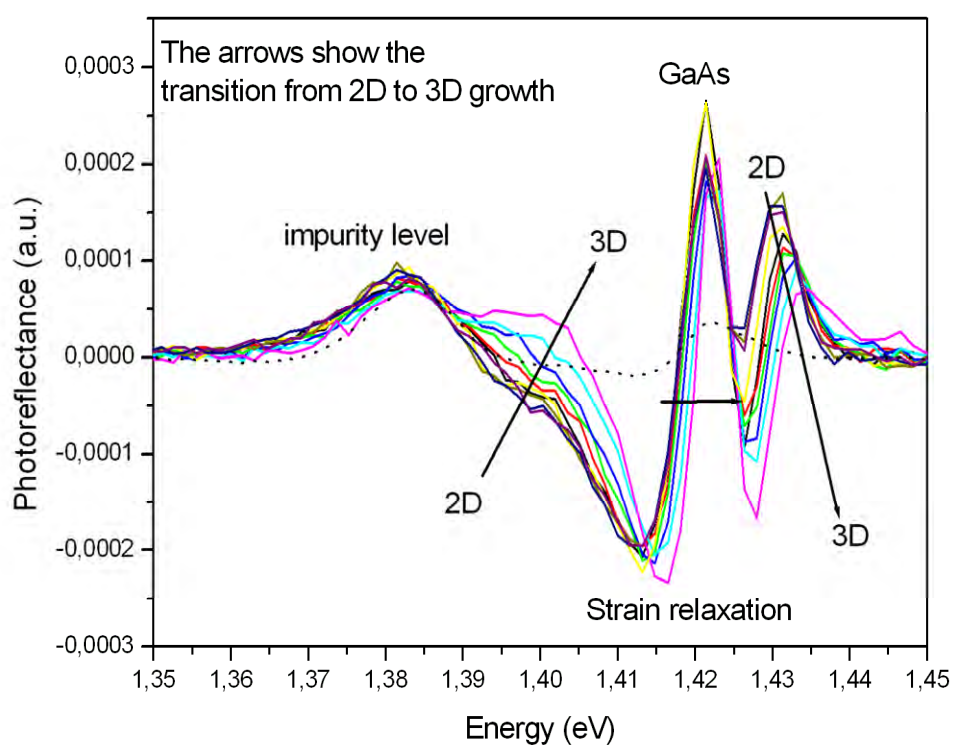


Figura 4.4: Analisis de la transición de fase 2D-3D para QDs mediante PR (photoreflectance) en torno a la transición fundamental del material barrera.

Pese a no obtener información sobre la presencia de los QDs para la transición 2D-3D del crecimiento SK, se focalizó la atención del análisis entorno a la transición

fundamental del material barrera tal y como muestra la figura 4.3. En la figura se observa (línea punteada) la señal PR asociada a una oblea de GaAs referencia. El *gap* fundamental del GaAs a temperatura ambiente ($E_{\text{GaAs}} \approx 1.42\text{eV}$) se resuelve, así como una transición extra entorno a 1.382eV que asociamos con algún tipo de impureza relacionada con un defecto nativo del GaAs. Por su localización en energía ($E_{\text{imp}} - E_{\text{C}} \approx 0.040\text{eV}$) hemos asociado este defecto a la presencia de intersticiales de Ga (V_{Ga}) en la matriz de GaAs [Bou88]. La presencia de este defecto nativo en el substrato ha de tenerse en cuenta en futuras caracterizaciones, ya que puede entremezclarse con la señal asociada a la IB. En este respecto, hay que hacer notar que otros defectos profundos han sido observados en células de banda intermedia basadas en puntos cuánticos mediante medidas de espectroscopia FTIR (del inglés, “*Fourier Transform Infrared*”) con anterioridad [Lop07]. En todo caso, un comentario detallado sobre la presencia de defectos en las muestras de QD-IB se presentará en el apartado 4.1.5 del presente capítulo.

La figura 4.4 también muestra la evolución de la señal PR en el barrido de la dirección cristalográfica $[0\ 1\ 1]$. En este caso, se puede observar tres fenómenos remarcados por las flechas en la gráfica, que resuelven la transición de fase 2D-3D de los QDs. Bajo el *gap* del GaAs (entorno a 1.4eV) se puede apreciar la evolución de un pico de manera creciente relacionado con la presencia de la capa húmeda o “*wetting layer*”. Como muestra la gráfica, la presencia de dicha capa húmeda es la base que sustenta el crecimiento de los QDs en el método de SK, un análisis más profundo de sus características ópticas se presentará en el apartado 4.1.4 del presente capítulo. Entorno a 1.42eV se puede apreciar el *gap* fundamental del GaAs para todos los puntos barridos. Es notorio señalar aquí que dicha transición banda-banda presenta un desplazamiento a altas energías (del orden de meV) a medida que progresamos en la transición 2D-3D. Este desplazamiento podría ser explicado atendiendo a la relajación en tensión producida por la aparición de los puntos cuánticos en la inter-cara substrato-capas húmeda. Por último, la figura 4.4 muestra una transición energética por encima del *gap* del GaAs (entorno a 1.43eV) que evoluciona a medida que los puntos aparecen de manera espontánea. La posición en energía de esta transición descarta la posibilidad de que esté relacionada con la presencia de los QDs cuyos niveles de energía se presentan bajo el ancho de banda prohibido del material barrera. Por lo tanto este nivel ha de relacionarse inequívocamente

con la presencia de la capa húmeda. Esto queda constatado si observamos que este pico está presente incluso para el punto más alejado del borde de la oblea, donde se presupone ausencia de QDs y anchuras de la WL menores. La naturaleza de este pico sobre el *bandgap* fundamental del sustrato podría estar relacionada con: (i) el GaAs sobre los puntos con un diferente tensionado comparado con el GaAs sustrato (ver fig. 4.1); (ii) oscilaciones de Franz-Keldysh (propias de los espectros de PR [She90,She95]) evidenciando cambios en el campo eléctrico superficial [Wal99a] a medida que los puntos van evolucionando en tamaño y densidad superficial.

En este apartado se ha mostrado la complementariedad de las técnicas utilizadas para la caracterización de materiales de banda intermedia. Por otro lado, se ha analizado la evolución del crecimiento de los QDs mediante el método de SK, encontrándose que dicha transición se produce en torno a un valor de flujo de In de 1.7ML. La técnica de fotorreflectancia se ha mostrado capaz de observar transiciones energéticas asociadas a defectos, así como de resolver las transiciones asociadas a la WL y material barrera o anfitrión. Dada la versatilidad de la técnica de fotorreflectancia para obtener estructuras abruptas incluso a alta temperatura [Pol89, Bor93], el análisis aquí descrito podría emplearse en la monitorización in-situ (dentro del reactor epitaxial [Gle92]) del crecimiento de los puntos cuánticos.

4.1.2 Análisis del espesor del material barrera y del tamaño de los puntos

Como se comentó brevemente en el capítulo II de esta Tesis, los niveles de energía asociados con los puntos cuánticos están íntimamente relacionados con su morfología y con el patrón de tensión que ésta genera entre punto y barrera² [Bim99, Shc99, Sti99, Gru95]. En primera aproximación, al aumentar el tamaño de los QDs se prevé que los estados energéticos se desplacen a bajas energías. No obstante, no se puede analizar las propiedades ópticas de un material QD-IB atendiendo solo a la morfología del punto, ya que material punto y material barrera forman un todo que ha de ser considerado en su conjunto. Para analizar esta proposición se realizaron medidas de fotoluminiscencia

² Las propiedades ópticas de los QDs están altamente condicionadas a su vez por las condiciones de crecimiento, en particular temperatura [Sai99] y tasa de deposición [Leo94].

en muestras con dos capas de puntos donde se mantuvieron todos los parámetros de crecimientos constantes salvo el tamaño³ de los QDs, fig. 4.5. Por otro lado, fig. 4.6, se procedió de idéntica manera manteniendo el tamaño de los QDs constante y modificando el espesor del material barrera.

En la figura 4.5 (izquierda) se pueden apreciar medidas de PL a baja temperatura ($\sim 70^\circ\text{K}$) para tres muestras de QDs donde se ha depositado diferente cantidad de material punto y se ha mantenido un ancho de barrera constante de 10nm. Analizando el desplazamiento de los picos en función de la tasa de depósito deposición del material punto podemos observar, tal y como se había comentado, que a mayor tamaño de punto se observa un desplazamiento a bajas energías del nivel fundamental, fig 4.5 (derecha).

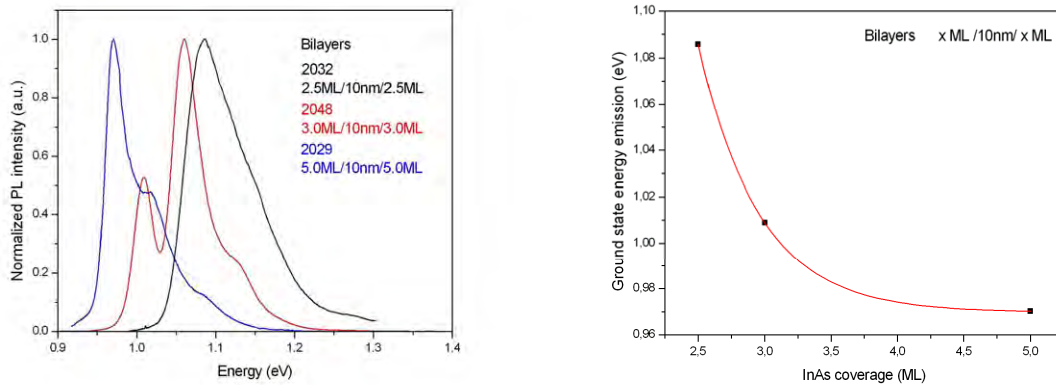


Figura 4.5: Análisis de la posición del estado fundamental de los QDs en función de la tasa de depósito del material punto (InAs) con ancho de material barrera (GaAs) de 10nm.

En la figura 4.6 (izquierda) se aprecian medidas de PL a baja temperatura ($\sim 70^\circ\text{K}$) para diferentes muestras donde se ha variado el ancho del material barrera (GaAs) depositado sobre los puntos con un tamaño constante (2.5ML de InAs depositado). El análisis de la posición del estado fundamental respecto de la anchura del material barrera, fig. 4.6 (derecha), muestra una evolución con un óptimo, atendiendo a la profundidad de la emisión desde el estado fundamental de los QDs, entorno a 7.5nm de material barrera

³ Al referirnos aquí al tamaño de los QDs, estamos realmente hablando de la tasa de deposición de In. Es importante señalar que la morfología de los puntos, y por ende su tamaño, se verá modificada por el tipo de barrera que los recubre y cómo se deposite ésta.

para una tasa de depósito de InAs de 2.5ML. En el origen de este comportamiento se encuentra el hecho de que, tal y como se comentó, material punto y barrera forman un conjunto que determina las propiedades ópticas del sistema. Al crecerse la primera capa de puntos cuánticos en una muestra, sucede que su morfología, distribución y ordenamiento son consecuencia fundamentalmente de las diferentes constantes de red entre los materiales constituyentes. Una vez depositado el material barrera para la primera capa o capa semilla, los puntos presentan un patrón de tensión característico [Xie95, Bim99, Shc99]. Este patrón de tensión puede llegar a dominar sobre la tensión producida por las diferentes constantes de red a la hora de depositar una segunda capa de QDs. De esta manera, la capa de puntos que sucede a la capa semilla crecerá conforme al patrón de tensión generado por la capa semilla, facilitándose de esta manera la nucleación de nuevos puntos apilados verticalmente.

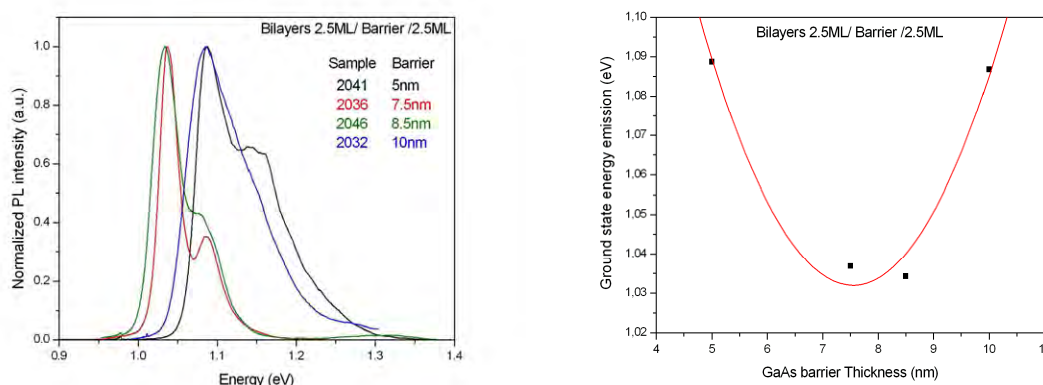


Figura 4.6: Análisis de la posición del estado fundamental de QDs en función de la anchura del material barrera (GaAs) con depósito de material punto(InAs) de 2.5ML.

La figura 4.7 muestra dos escenarios donde para un tamaño de punto dado, se han depositado espesores de barrera diferentes. A la izquierda, se muestra un óptimo de ancho de barrera para que exista un apilamiento vertical. Como se introdujo, y tal y como muestra la figura, encima de los puntos se genera un patrón de tensión superficial. Este patrón presentará dos regiones según estemos cerca o lejos de un QD. Cerca de los puntos (región denotada I en fig. 4.7) tenemos una zona altamente tensionada que favorecerá la

aparición de nuevos puntos en la segunda capa. A medida que nos alejamos de los puntos (región II) se presenta una zona con bajo o nulo tensionado. En la figura 4.6 (derecha) también se observa que ocurre cuando el ancho de barrera supera una distancia crítica en la que el patrón de tensión superficial generado por la capa semilla deja de ejercer influencia. En este caso la segunda capa de puntos se desarrolla como si de una capa semilla se tratara, de manera que en su crecimiento priman de nuevo las tensiones generadas como consecuencia de los diferentes parámetros de red. Superando este espesor crítico se pierde el alineamiento vertical de los puntos y se empobrece la homogeneidad de estos [Xie95].

Ateniendo a lo comentado hasta el momento, el escenario descrito para diferentes anchos del material barrera se podría resumir en tres situaciones que se detallan a continuación:

i. Ancho de barrera bajo el óptimo:

En este caso, podría ocurrir que se replique la capa semilla, ya que hasta los puntos de menor tamaño promoverán la aparición de puntos apilados sobre ellos. En el caso crítico, si el material barrera depositado ni siquiera es suficientemente ancho como para cubrir los puntos, éstos quedarán al descubierto y serán susceptibles de ser evaporados total o parcialmente durante el depósito de la segunda capa de puntos. La evaporación de los puntos de la primera capa dejará cavidades promotoras de dislocaciones y defectos en la matriz.

ii. Ancho de barrera óptimo:

El papel de la tensión generada por los puntos primará frente al valor de las diferentes constantes de red en el crecimiento de la segunda capa. De esta manera se garantizará el apilamiento vertical de las nano-estructuras así como la homogeneidad de los puntos crecidos (caso representado en la fig.4.7 izquierda). Los puntos de menor tamaño de la capa semilla no evolucionarán en el

apilamiento debido a un diferente patrón de tensión (con una zona de influencia menor que para los QDs de mayor tamaño).

iii. Ancho de barrera sobre el óptimo:

Si el patrón de tensión generado por la capa de puntos semilla no afecta (debido a la distancia) al crecimiento de los puntos de la segunda capa, estos, crecerán aleatoriamente como si se tratara de una nueva capa semilla. De esta manera la distribución de tamaños de los QDs es mayor, degradándose las propiedades ópticas del conjunto (caso representado en la fig.4.7 derecha).

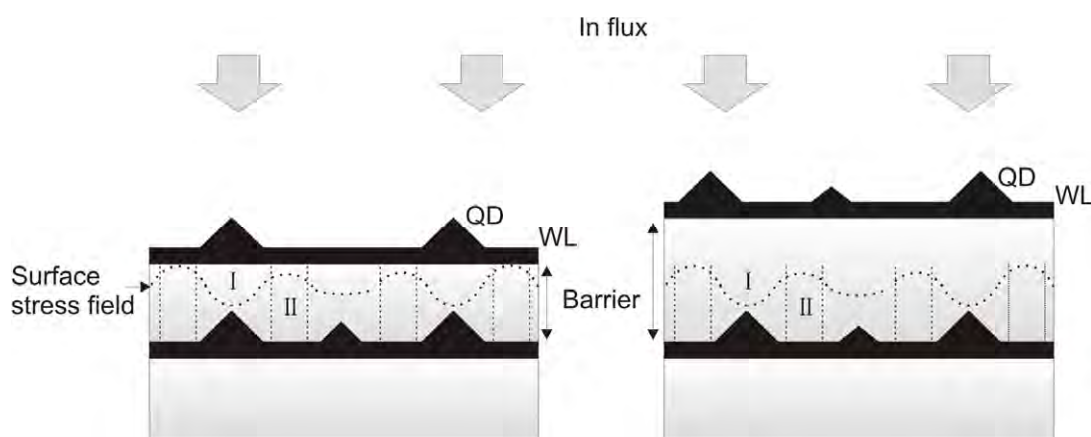


Figura 4.7: Escenarios donde se produce apilamiento vertical de los puntos (izquierda) o no (derecha) conforme al espesor del material barrera depositado.

En este apartado se ha presentado la evolución de la posición del estado fundamental (o dentro del contexto de esta Tesis, la posición de la IB) para el conjunto material punto-barrera en función del tamaño del punto y del espesor del material barrera para apilamientos de dos capas de QDs. Obviamente, generalizando los resultados aquí obtenidos para un caso particular, para depósitos de material punto por encima de 2.5MLs, esperamos puntos mayores y serán necesarias barreras mayores para cubrirlos. Si, por el contrario, el depósito es menor que el analizado aquí, los puntos crecidos serán menores en tamaño y el ancho de barrera óptimo también será menor. Por último, es

importante hacer notar aquí que las propiedades ópticas de los QDs, y por lo tanto de los materiales QD-IB, están altamente condicionadas con múltiples factores durante y después de su procesado (como temperatura y tasa de depósito) haciendo que un análisis general de sus propiedades sea complejo.

4.1.3 Análisis apilamiento de capas de QDs

Para la realización de un material QD-IB óptimo para su aplicación fotovoltaica es necesario realizar muestras con un gran apilamiento de capas de QDs, con el objeto de aumentar el espesor del material IB y por lo tanto su capacidad de absorción. En este apartado se presentarán los resultados obtenidos tras la aplicación de diferentes técnicas de espectroscopia para el análisis de apilamientos de hasta 10 capas de puntos cuánticos.

En la figura 4.8 puede apreciarse la evolución de la señal PL a baja temperatura ($\sim 70^{\circ}\text{K}$) para muestras con una y dos capas de puntos cuánticos. Los dos picos localizados a mayores energías presentan la señal de PL para dos muestras con una sola capa de QDs (capa semilla), mismo ancho de barrera y diferente tamaño de punto depositado. Es relevante señalar que pese a que las muestras se diferencian en el tamaño de punto depositado (2.5ML y 5ML respectivamente) la emisión está localizada aproximadamente a la misma energía ($\sim 1.175\text{eV}$). Notar que sería esperable una emisión a más baja energía para la muestra con tamaño de punto definido por 5ML (muestra 2033) al ser comparada con la de 2.5ML (muestra 2034). Este fenómeno podría explicarse atendiendo a que existen varias transiciones en la dinámica de crecimiento de los QDs [Bim99,Sch99]. En torno a un depósito de 1.7MLs (como se mostró con anterioridad) los QDs aparecen aleatoria y espontáneamente sobre la capa húmeda como consecuencia de la tensión superficial de los materiales involucrados. Una vez que han aparecido los QDs, el exceso de depósito de InAs conlleva un aumento del tamaño de estos. Los QDs de mayor tamaño llegarán a saturar en su crecimiento y el sucesivo depósito de InAs se empleará en generar nuevas islas (y en consecuencia aumentar la densidad planar de los QDs).

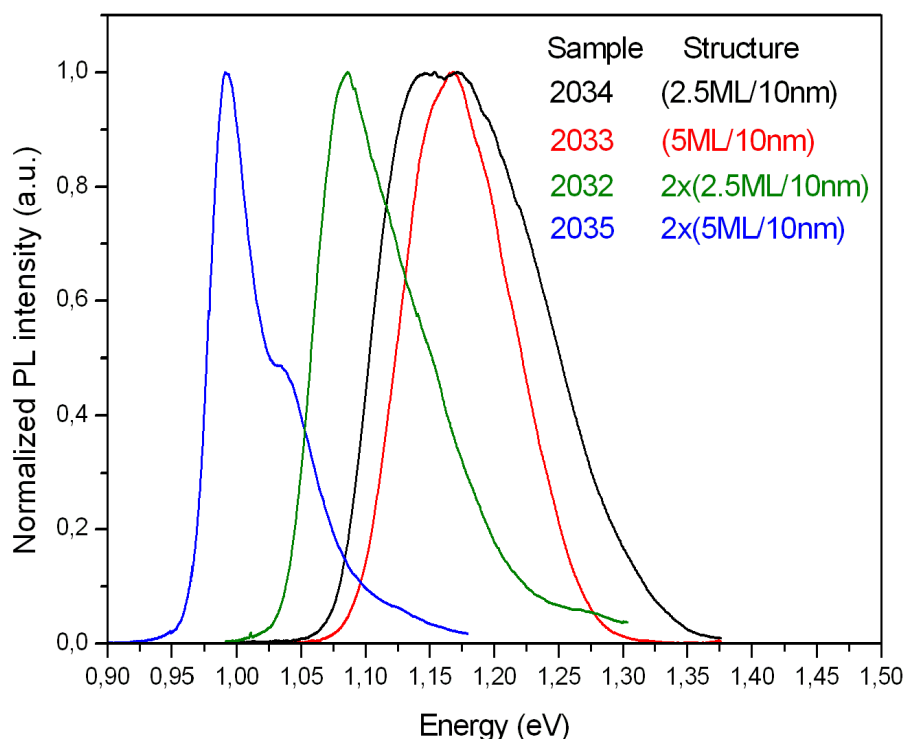


Figura 4.8: Señal de fotoluminiscencia para muestras con una y dos capas de QDs con diferente tamaño de los puntos depositados.

En la figura 4.8 también se muestran los picos de PL asociados a dos muestras con apilamiento de dos capas de QDs. En este caso, aquella que presenta un tamaño de punto mayor (muestra 2035) le corresponde una emisión a menor energía tal y como era de esperar. En el caso de apilamiento de dos capas de QDs parece primar la variable tamaño del punto frente a la tensión a la que están sometidos en lo que respecta a la posición de sus transiciones energéticas.

Las muestras de una y dos capas de QDs también fueron analizadas mediante fotorreflectancia. Para el caso de muestras con una sola capa de puntos cuánticos no se obtuvo señal alguna en PR a pesar de observar emisión PL⁴. Esto puede explicarse atendiendo a que la señal PR es proporcional al volumen de material analizado y ésta es muy pequeña para el caso de una sola capa crecida con espesor característico de entre 8 y

⁴ La señal PL ha sido observada incluso para un solo QD aislado [Mar94].

10 nanómetros [Rud07]. La figura 4.9 muestra una comparación entre el espectro de PL y PR para una muestra con dos capas de QDs. Ambas técnicas resuelven el estado fundamental de la estructura en torno a una energía de 0.97eV.

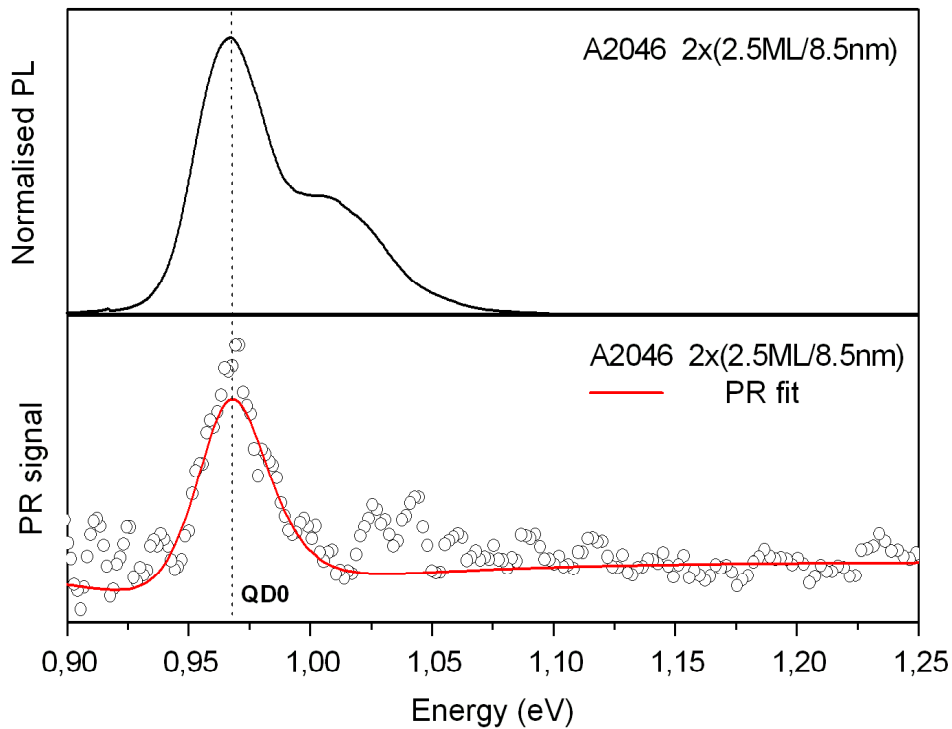


Figura 4.9: Comparación de la señal de PL y PR para una muestra con dos capas de puntos.

En la figura 4.9 también se presenta el ajuste respecto a la ecuación 3.13 (presentada en el capítulo III) del espectro de PR. En este respecto, a través del valor obtenido para $m_0 = 1.9 \pm 0.3$ (referido en la figura con la transición QD0) podemos concluir su carácter de primera derivada y por lo tanto el confinamiento de los portadores asociados con el nivel fundamental [Car69,She88]. El confinamiento de los portadores en el nivel QD0 implica que éstos no pueden desplazarse entre los QDs de la primera y segunda capa. Para el apilamiento de dos capas parece ocurrir que disponemos de niveles discretos en vez de una banda de energía tal y como persigue el concepto de material de IB (ver capítulo II). El que primera y segunda capa de QDs no se encuentren acopladas puede también resolverse observando la figura 4.10 donde se muestra la señal PL en

escala logarítmica para muestras con una y dos capas de QDs. Para la muestra con dos capas puede apreciarse un hombro a altas energías que relacionamos con la emisión de la primera capa de QDs o capa semilla. Si existirá acoplamiento entre ambas capas, todos los portadores tenderían a recombinar a través del nivel energético de menor energía (localizado en la segunda capa), y por consiguiente esperaríamos no observar el hombro (en 1.2eV) relacionado con la presencia de la capa semilla.

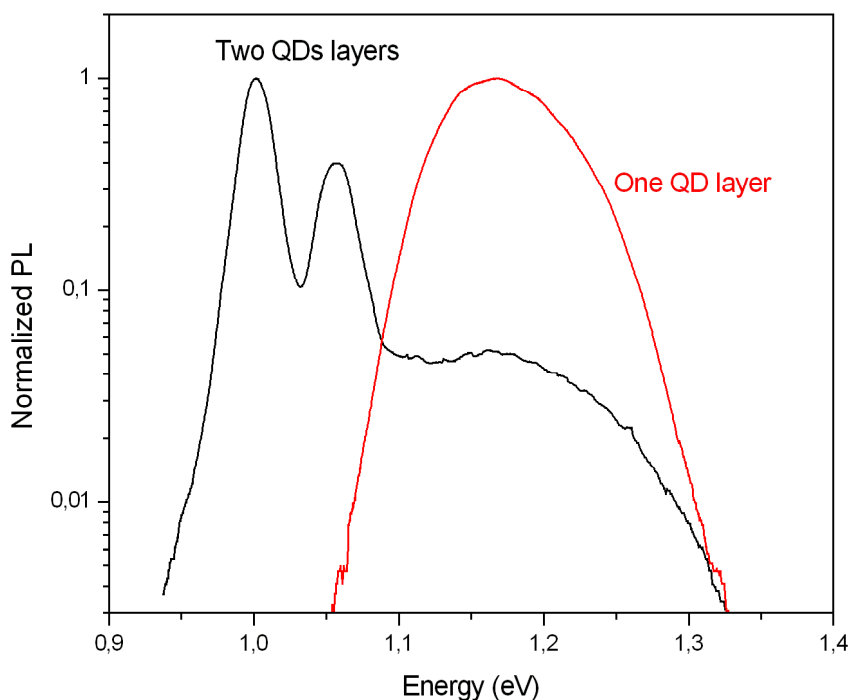


Figura 4.10: Señal PL para muestra QD-IB con dos capas donde se aprecia emisión desacoplada proveniente de la capa semilla.

Continuando con el análisis del apilamiento de capas de puntos cuánticos en la figura 4.11 se presenta la señal de PL a baja temperatura (70°K) para tres muestras compuestas por una capa semilla, dos y once capas de InAs/GaAs QDs embebidas en GaAs no dopado. Las muestras de dos y once capas (trazo rojo y azul en la figura respectivamente) presentan una emisión del estado fundamental para una misma energía de ~1.04eV. Esto podría indicar que las capas de puntos en el apilamiento (salvo la capa germen o semilla) están sometidas a un mismo patrón de tensión y morfológicamente presentan QDs de un tamaño y forma similar. Para la muestra de once capas (trazo azul

en la gráfica) también se resuelven un par de estados excitados cuya intensidad PL es mayor que la correspondiente al estado fundamental (la densidad de estados del estado fundamental es menor que la de los estados excitados asociados con los QDs [Ray96]). Este comportamiento podría indicar que existe solapamiento de las funciones de onda de los QDs en las capas superiores del apilamiento. En la muestra de once capas el acoplamiento permitiría que todos los electrones trataran de recombinar radiativamente a través del estado fundamental común, saturándolo (de ahí que se observen los estados excitados).

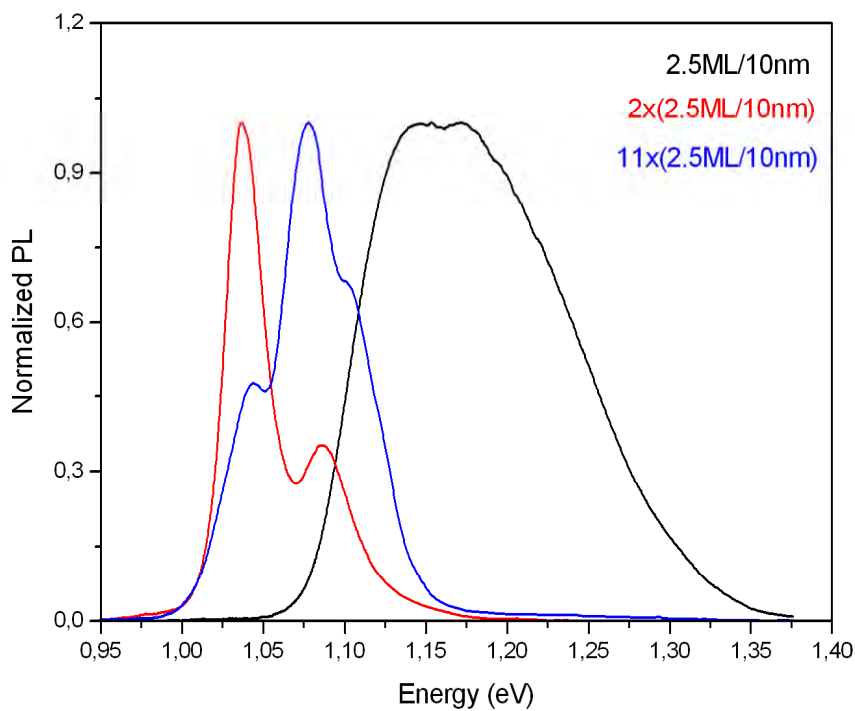


Figura 4.11: Señal PL normalizada (Normalized PL) para muestras QD-IB con una, dos y once capas de InAs/GaAs QDs.

En este apartado se ha analizado la evolución en las propiedades ópticas de apilamientos de hasta once capas de QDs constituyentes de un material de banda intermedia basado en puntos cuánticos. Medidas de PL y PR han mostrado un desacoplo

de las funciones de onda de los portadores presentes en la primera y segunda capa de QDs en el apilamiento, fenómeno que podría ser asociado con diferentes patrones de tensión asociados al crecimiento de ambas capas. El crecimiento de la primera capa o capa semilla está dominado por la diferencia de constantes de red de material punto y barrera (InAs y GaAs respectivamente) mientras que el crecimiento de la segunda capa estaría dominado por el patrón de tensión superficial generado por los puntos de la capa semilla [Xie95,Sch99]. Para muestras con once capas se ha observado señales PL que podrían indicar un acoplo eléctrico de los QDs crecidos en el apilamiento.

El análisis aquí presentado ha mostrado buena calidad óptica en los apilamientos analizados, no obstante, apilamientos de hasta once capas de QDs se han mostrado insuficientes (por su modesta absorción⁵) para que se haga efectivo un aumento el valor de fotocorriente en prototipos de QD-IBSCs [Lop07]. En este respecto, prototipos de hasta 50 capas de QDs han sido desarrollados por la Universidad de Glasgow, pero desafortunadamente han presentado claros síntomas de degradación que serán tratados en detalle en el apartado 4.1.5 del presente capítulo.

4.1.4 Muestra de mérito: A1681

De entre las muestras analizadas durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, una de ellas destacó sobre las demás por la buena calidad de sus propiedades ópticas así como estructurales. En un trabajo de Tesis previo a este [Lop07] ya se indicó la calidad de esta muestra desde un punto de vista eléctrico, justificando tal afirmación mediante medidas de curvas $J-V$ y de eficiencia cuántica. En este apartado mostraremos en detalle el proceso de caracterización (y discusión de los resultados obtenidos) que se realizó sobre la muestra A1681, muestra con estructura de célula solar que, tal y como se aprecia en la figura 4.12, está constituida por un apilamiento de diez capas de InAs/GaAs QDs (10x[2.7ML/10nm]) embebido en emisores de GaAs dopados p y n. Cada una de las capas de puntos cuánticos presenta a su vez un dopaje tipo delta con una concentración, $[Si] \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, aproximadamente igual al número de nano-estructuras crecidas por capa. Este dopaje, como se comentó con anterioridad tiene el efecto de semi-llenar con

⁵ En el apartado 4.2.1 del presente capítulo se determinará el valor del coeficiente de absorción asociado a la transición $VB \rightarrow CB$ generada por un material QD-IB.

electrones la banda intermedia para que la generación de portadores en la transición de la banda intermedia a la banda de conducción sea factible (ver fig. 2.1, Cap. II).

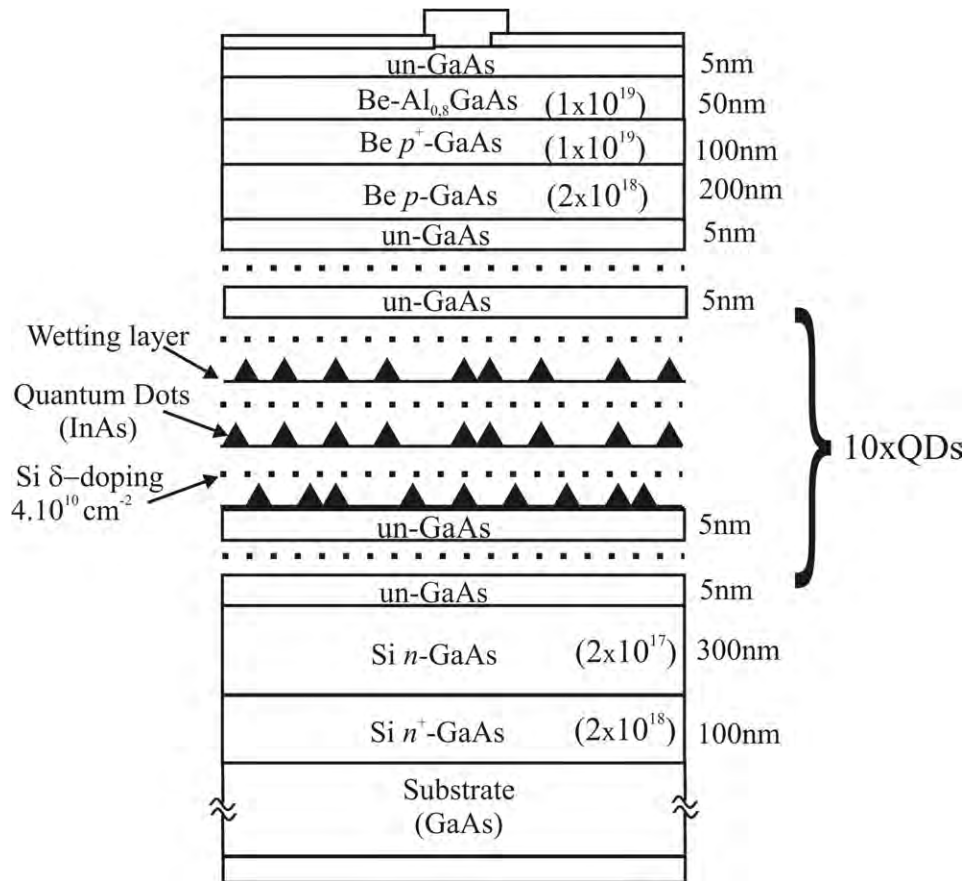


Figura 4.12: Estructura de la muestra de mérito A1681.

En la figura 4.13 se puede observar el espectro EL de la muestra A1681. Por motivos de comparación con el espectro PR, el espectro EL ha sido desplazado para contrarrestar un fenómeno Stokes (40meV hacia el azul). El espectro de EL fue realizado en condiciones de elevada inyección de corriente de manera que se observará señal incluso del material barrera GaAs. Como se aprecia, la señal EL muestra un conjunto de picos de carácter gaussiano que se corresponden con la emisión de fotones desde diferentes niveles de energía en la muestra. Determinar el número de transiciones para

muestras basadas en QDs a partir de un espectro basado en luminiscencia no es posible debido al solapamiento de las señales provenientes de cada uno de los niveles energéticos involucrados, no obstante, mediante el uso de otras técnicas como la PR, dicho análisis puede ser realizado. En la figura 4.13 también se ha representado la señal PR a temperatura ambiente de la muestra A1681, como se puede observar en este caso se diferencian clara y aisladamente las transiciones relativas a los QDs gracias al carácter derivativo de esta técnica [Car69]. Además el espectro de PR resuelve picos relacionados con la presencia de las capas húmedas o *wetting layers*. Por último, denotado como FKOs en la gráfica (del inglés, “*Franz-Keldysh Oscillations*”) se observa una estructura oscilatoria a una energía superior a la transición banda-banda fundamental de la muestra ($E_g=1.42\text{eV}$) típica en espectros de PR [She90,She95,Had97]. Estas transiciones, así como las relativas a las WLs y QDs serán analizadas en detalle a continuación.

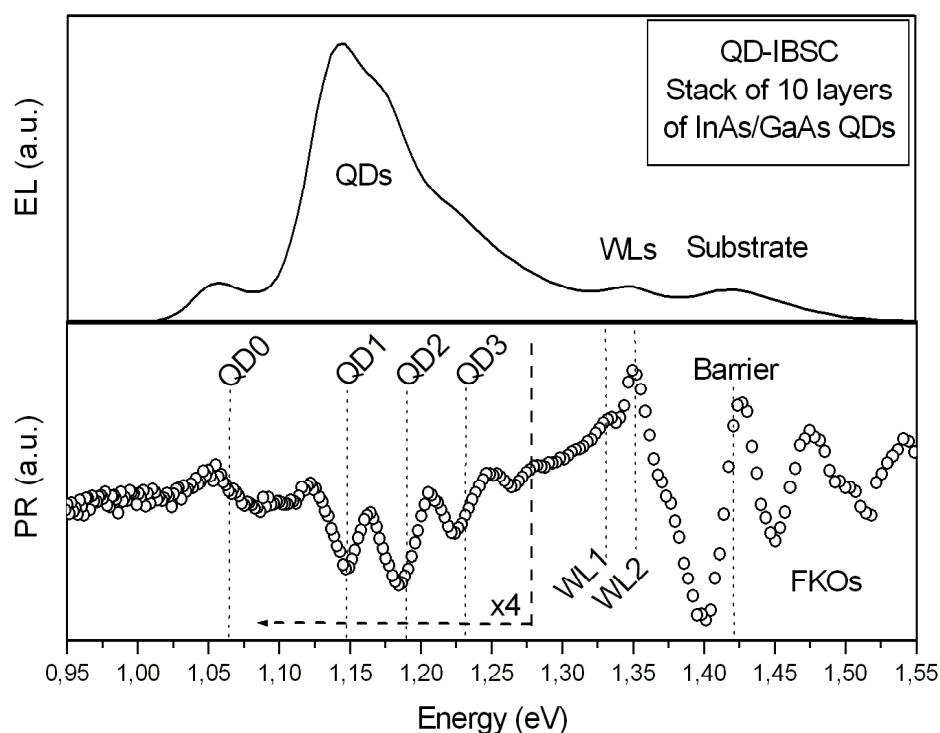


Figura 4.13: Electroluminiscencia y fotorreflectancia para la muestra de mérito A1681, la señal de EL ha sido desplazada (40meV hacia el azul) contrarestando un fenómeno Stokes.

Gracias a la asistencia del espectro PR (donde se resuelven inequívocamente el número de transiciones características de la muestra) en la figura 4.14 se presenta el ajuste de las transiciones observadas en el espectro de EL a temperatura ambiente. La transición QD0 localizada a una energía de 1.021eV representa el estado fundamental del apilamiento de InAs QDs. Por otro lado las transiciones QD1→QD3 representan estados excitados del mismo conjunto. Como se comentó anteriormente, el que la emisión del estado fundamental (QD0) sea menor en intensidad que la de los estados excitados (QD1→QD3) se debe posiblemente a una densidad de estados, DOS (del inglés, “*Density of States*”) menor [Ray96].

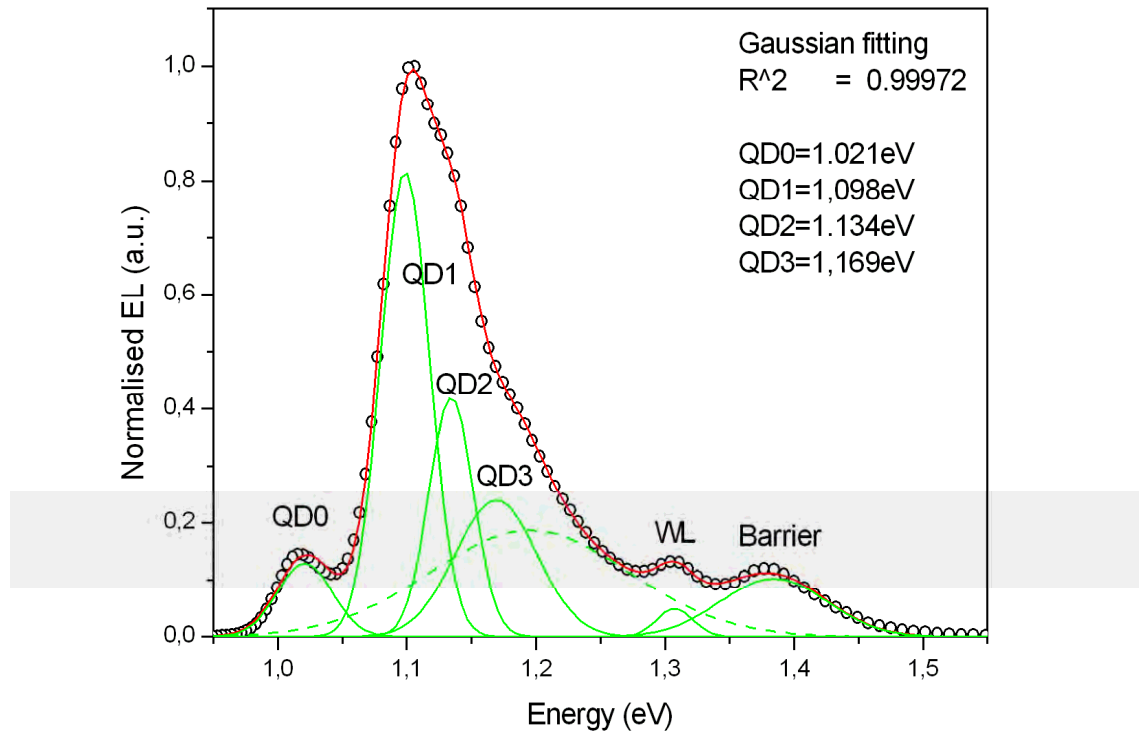


Figura 4.14: Espectro normalizado de electroluminiscencia (Normalised EL) frente a energía (energy) y ajuste para la muestra A1681.

Para realizar un ajuste idóneo de la curva, fue necesario introducir una transición extra, línea punteada en la fig. 4.14, actuando como línea de base. El origen de esta

transición localizada en torno a 1.2eV se justifica como la contribución a la señal EL de los puntos incluidos en la capa semilla, ver fig. 4.10. Para finalizar, comentar que el espectro de EL muestra unas transiciones energéticas desplazadas en torno a 40-50meV a bajas energías al ser comparadas con las estimadas mediante PR (ver fig.4.15). Este fenómeno conocido como desplazamiento Stokes ha sido observado con anterioridad por otros autores en estructuras similares [Ste96,Hei96].

A continuación se analizarán en detalle las diferentes transiciones observadas en el espectro de PR (fig. 4.13) para diferentes regiones espectrales. En la figura 4.15 se muestra la señal PR, y el ajuste realizado a través de la ecuación 3.13 (Capítulo III), para las transiciones relacionadas directamente con la presencia de los QDs, o de otra manera, con la presencia de la banda intermedia. Hacer notar que la inevitable presencia de estados excitados correspondientes a los QDs representa una desviación respecto al modelo de banda intermedia ideal buscado. Retomando el análisis del espectro PR mostrado en la figura 4.15 señalaremos que se resuelven cuatro (QD0→QD3) transiciones energéticas relacionadas con la presencia del material QD-IB estimadas mediante ajuste. Con dicho ajuste no solo se resuelve la posición en energía de las transiciones sino que también es posible, conforme al valor del parámetro m [Car69,She88], determinar si los portadores localizados en dichas transiciones se hayan o no confinados espacialmente⁶. En este respecto, la figura muestra los valores de m_i para las diferentes transiciones. El estado fundamental QD0 se haya desacoplado ($m_0 \approx 2$) y por lo tanto no existirá transferencia de carga desde el nivel QD0 para QDs apilados verticalmente. Por el contrario, las transiciones relativas a los estados excitados de los QDs (QD1→QD3) muestran valores de $m_{i=1,2,3} \approx 2.5$, lo que es un indicativo de solapamiento de las funciones de onda de estos niveles entre puntos vecinos.

De los resultados generados a través del ajuste se obtiene que la presencia del material QD-IB repercute en la presencia de diferentes niveles discretos (asociados a los estados fundamentales de los QDs) así como a la presencia de diferentes bandas de energía donde la transferencia de carga es posible [Can08, Can08a].

⁶ Debido a la geometría del experimento PR donde la muestra se perturba con un haz láser perpendicular a la superficie de crecimiento, el análisis del confinamiento de los portadores hace referencia al movimiento o no de carga entre QDs ensamblados verticalmente en el apilamiento.

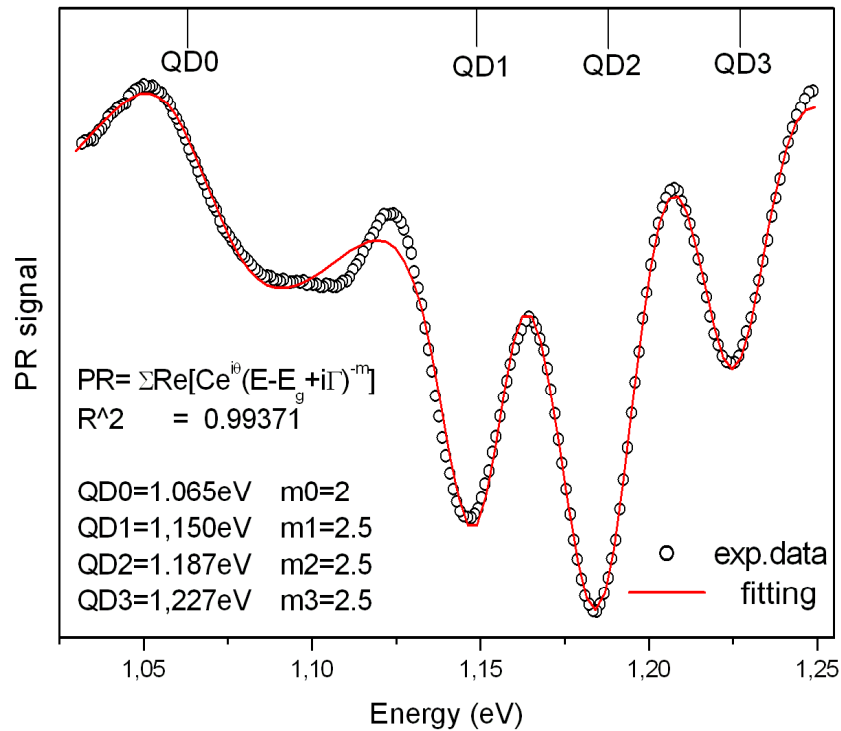


Figura 4.15: Espectro PR y ajuste para la muestra A1681 en la región espectral con información referente a la presencia de los QDs.

La figura 4.16 se muestra la señal de PR en el rango de energía asociado con la presencia de las capas húmedas y el material barrera (señal también asociada al material de los emisores p y n de GaAs). Para la señal proveniente de las WLs se resuelven dos transiciones asociadas al desdoblamiento de los niveles de huecos ligeros (WL2=1.362eV) y pesados (WL1=1.327eV). Este desdoblamiento es consecuencia de la extrema delgadez (varios nanómetros) de las capas húmedas encargadas de sustentar el crecimiento de los QDs [Pan88,Sek06,Pol06].

La señal asociada a las WLs para un apilamiento de diez capas de QDs, fig. 4.16, muestra un gran ensanchamiento al ser comparadas con la señal para estructuras de una y dos capas de QDs [Sek06,Pol06]. Esto podría explicarse atendiendo a la presencia de diez WLs de diferentes espesores. Durante el crecimiento de los QDs existe una transferencia

de material entre las WLs y los QDs, de manera que estos últimos absorben parte del InAs depositado en la WL sobre la que reposan [Ram97]. A medida que avanza el apilamiento de capas de QDs, estos están sometidos a un patrón de tensión diferente, lo que repercute directamente en su morfología y por lo tanto en el ancho de las WLs sobre las que reposan. Siendo estas últimas de espesor menor a en las capas del apilamiento superiores [Sch99].

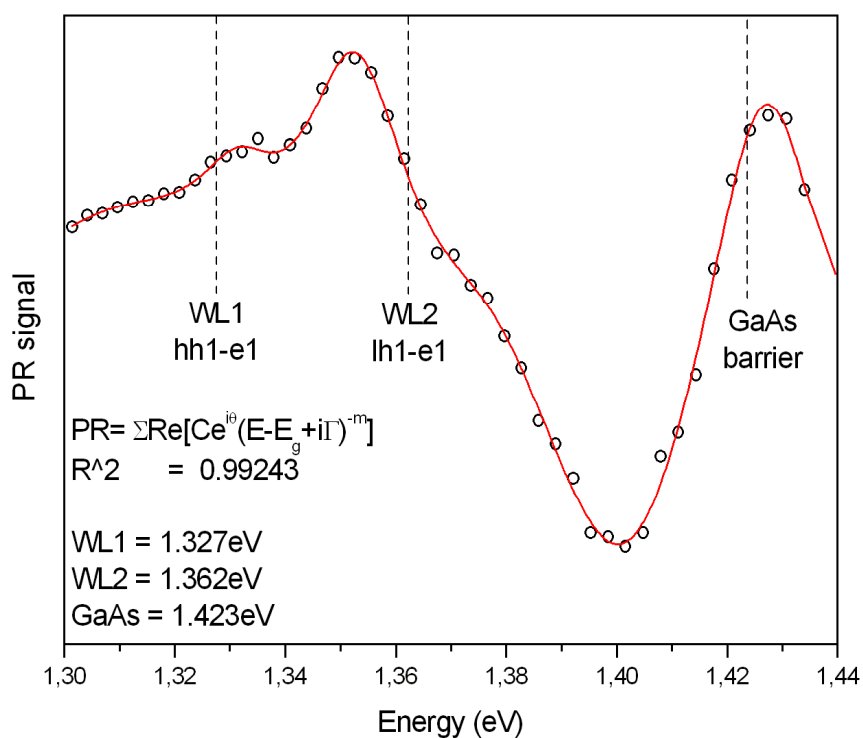


Figura 4.16: Espectro PR y ajuste para la muestra A1681 en la región espectral con información referente a la presencia de las WLs y material barrera.

La presencia de niveles (relacionados con las WLs) energéticamente por debajo del material barrera representan un problema para el desarrollo de materiales QD-IB ya que degradan considerablemente el valor de la barrera de potencial a la que están sometidos los portadores localizados en la IB. De esta manera, la separación energética entre la IB y la CB se ve reducida a unas pocas centenas de meVs, lo que repercute en un

empobrecimiento de la foto-generación de corriente a través de la banda intermedia, así como favorece una degradación del voltaje de salida del material debido a efectos de termalización de portadores. La degradación producida por la presencia de las WLs en los materiales QD-IB realizados mediante el método de Stranski-Krastanow podría superarse aplicando otras técnicas de depósito para QDs que no requieren de la presencia de estas capas promotoras [Bim99].

Como se mostró en la gráfica 4.13, para el espectro de PR se aprecian unas estructuras por encima del *gap* del material barrera denominadas FKOs [She90,She95,Had97]. Bajo la acción de un campo eléctrico modulado, la función dieléctrica de un semiconductor presenta oscilaciones alrededor de la transición fundamental que pueden ser observadas de manera directa mediante espectros de reflectancia modulada. El periodo de las FKOs en un espectro de de PR puede ser empleado para caracterizar campos eléctricos estáticos presentes en las facetas de un semiconductor o hetero-estructura [She90,She95]. La figura 4.17 presenta la señal PR, caracterizada por la presencia de FKOs, por encima del material barrera ($E_g[\text{GaAs}]=1.42\text{eV}$) para la muestra A1681. A través del periodo de dichas oscilaciones se puede estimar el campo eléctrico producido entre los emisores p y n de la QD-IBSC a través del ajuste lineal sobre la ecuación:

$$\frac{4}{3\pi} (E_m - E_g) = \left(\frac{\pi \cdot e^2 \cdot h^2 \cdot F^2}{\mu} \right) m \quad (4.1)$$

Donde, m es el extremo genérico de cada oscilación, E_m es la energía para el extremo *emésimo*, E_g es la energía del *bandgap*, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, μ es la movilidad portadores ($\text{GaAs}_\Gamma = 0.063m_0$) y F es el campo eléctrico.

De este análisis (fig. 4.17) extraemos que el campo eléctrico generado entre los emisores p y n que rodean el material QD-IB es de $37 \cdot 10^4 \text{V/cm}$. Resultado en consonancia con el obtenido de manera teórica ($13.3 \cdot 10^4 \text{V/cm}$), bajo aproximación de vaciamiento total, para una unión p-n de GaAs con dopajes en ambos emisores de 10^{18}cm^{-3} y $5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ respectivamente.

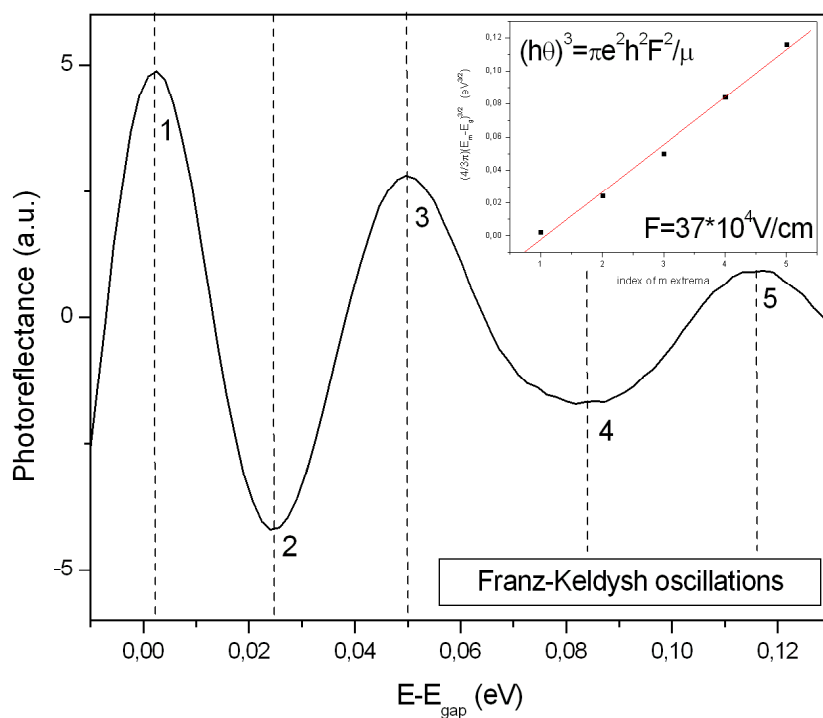


Figura 4.17: Determinación del campo eléctrico F sobre el material IB a través de ajustes sobre las FKO para el espectro PR de la muestra A1681.

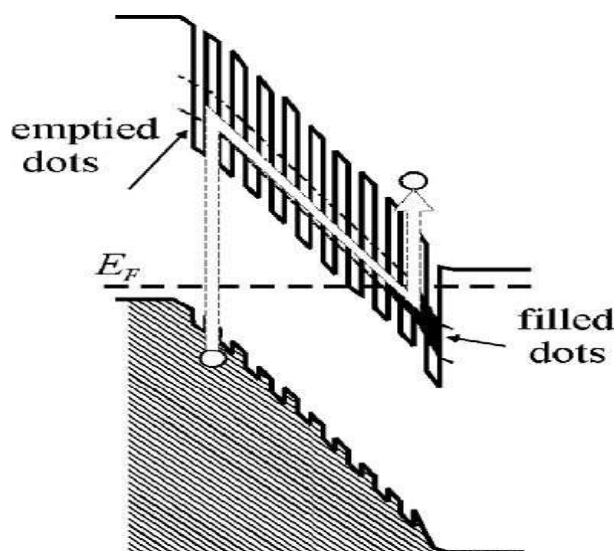


Figura 4.18: Situación para la cual todo el material QD-IB está embebido en la región de carga espacial. Solo parte de los QDs (aquellos que están llenos de portadores) serán capaces de bombear electrones desde la banda intermedia a la banda de conducción [Luq06b].

La presencia del campo eléctrico implica que el material QD-IB se halla inmerso en la región de carga espacial formada por la unión de los emisores p-n. Esto degradará las propiedades de la banda intermedia ideal [Luq06b]. La presencia de dicho campo eléctrico hace que el nivel de Fermi asociado a la banda intermedia no se localice dentro de ésta, y por lo tanto el requerimiento de que la IB este medio-llena de portadores no se alcance, ver figura 4.18. Para superar este inconveniente se ha propuesto colocar capas de amortiguamiento del campo eléctrico rodeando el material QD-IB así como aumentar el ancho del material QD-IB mediante la inserción de más capas en el apilamiento [Mar06].

Hasta el momento, se ha mostrado la caracterización de las transiciones de la muestra A1681 desde la VB hasta la IB en el rango energético comprendido entre 0.9eV y 1.6eV. Con el propósito de observar absorción relativa al material QD-IB desde la IB hasta la CB se procedió a medir la muestra con espectroscopia FTIR (del inglés, “*Fourier Transform Infrared*”). La figura 4.19 presenta el espectro de transmisión completo para la muestra bajo análisis.

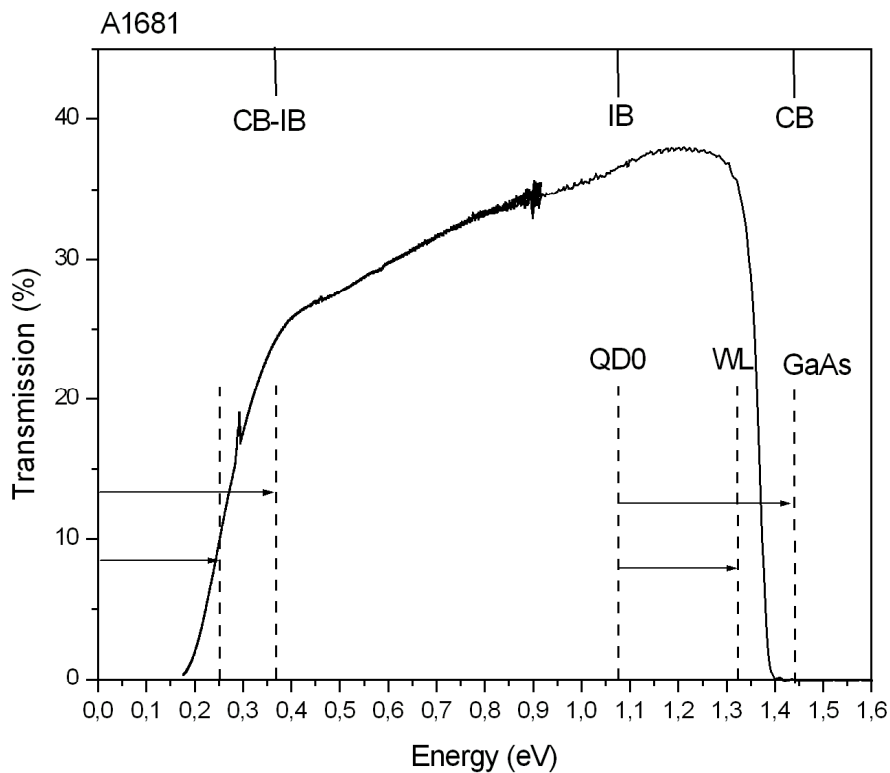


Figura 4.19: Espectro de transmisión de la muestra A1681.

En la figura 4.19 se resuelve inequívocamente el borde de absorción relacionado con la presencia del material barrera (GaAs). Aunque el valor energético esperado para esta transición es de 1.42eV (obtenido de manera experimental por PR, ver fig. 4.16), mediante transmisión parece obtenerse una energía menor (en torno a 1.35eV). Esta reducción en la estimación del borde de absorción del GaAs se asocia a la presencia de las WLs. La presencia de las capas húmedas introduce un continuo de estados reduciendo de manera considerable el valor la transición VB→CB, y por ende el de la transición de interés de la IB→CB.

Como se ha comentado, el espectro de transmisión de la muestra de mérito muestra una gran absorción (con la influencia de la WL) sobre la transición de la VB→CB para una energía de ~1.35eV. No obstante, la transición de la VB a la IB, estimada mediante PR en torno a 1.065eV, se muestra muy débil. Este resultado no ha de extrañarnos si consideramos que el pequeño volumen de material QD-IB no hace efectiva la observación de un cambio de transmisión por su pobre absorción. Por otro lado, la absorción que habría de relacionarse con la transición de la IB a la CB, ~0.25eV, se muestra tan fuerte como la relacionada con la transición VB→CB. La pobre absorción de los QDs⁷ [Pop08] no puede explicar este fenómeno. De esta manera, este resultado no ha de relacionarse con la presencia de los puntos sino con la absorción de portadores libres relacionada con el dopaje tipo n del sustrato [Bla82] para la muestra de mérito (muestra con estructura de IBSC, fig. 4.12). Este resultado enfatiza la importancia (comentada en los objetivos de esta Tesis en el Capítulo I) de analizar los materiales IB de manera aislada para evitar interferencias en los resultados experimentales como la aquí observada.

La muestra de mérito A1681 también fue sometida a una inspección visual mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM, tal y como se muestra en la figura 4.20. Las imágenes TEM parecen constatar algunas de las afirmaciones realizadas conforme al análisis espectroscópico realizado hasta este punto. El primer comentario al respecto ha de hacerse en referencia a la buena calidad de los apilamientos de QDs, íntimamente relacionado con una óptima selección del tamaño de punto (2.7ML) y ancho

⁷ En el apartado 4.2.1 del presente capítulo se determinará el valor del coeficiente de absorción asociado a la transición VB→CB generada por un material QD-IB.

del material barrera (10nm). Por otro lado, las imágenes TEM parecen mostrar una evolución de la morfología⁸ de los QDs a medida que el apilamiento avanza. En este respecto los QDs de las capas superiores parecen tener un tamaño mayor y por ende deben reposar sobre WLs más finas. La capa semilla en la imagen TEM parece mostrar los puntos más pequeños del apilamiento, en directa sintonía con la señal localizada en PL entorno a 1.2eV (fig. 4.14) y asociada con la capa semilla. Por otro lado la imagen TEM muestra pequeños QDs en la capa semilla que parecen no evolucionar en el apilamiento. Esta distribución inhomogénea en la distribución de tamaños de los QDs que reposan en la capa semilla explicaría la anchura de la señal PL asociada, fig.4.14.

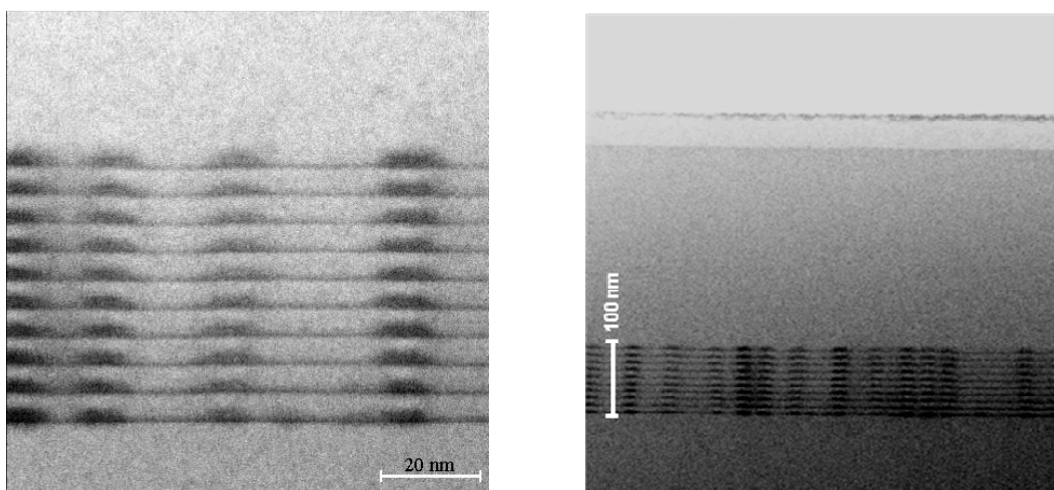


Figura 4.20: Imágenes TEM de la muestra A1681 donde se aprecia la calidad de las nanoestructuras crecidas.

Diferentes autores han tratado de modelar teóricamente las transiciones asociadas a los QDs en función de su forma y patrón de tensión [Grun95,Hei05,Pry98,Pry05]. Estos estudios han mostrado la complejidad del problema, encontrado una fuerte correlación de las propiedades electro-ópticas y químico-estructurales del sistema QD-barrera. Las imágenes TEM de la muestra A1681 muestran QDs en las capas superiores con base de ~15 nanómetros y una altura de ~5 nanómetros. Para estas estructuras el estado

⁸ La resolución de las imágenes TEM se ve altamente modificada por el patrón de tensión que rodea los QDs. Más correctamente deberíamos hablar de evolución de la morfología-patrón de tensión.

fundamental QD0 se localizó mediante PR a una energía de 1.065eV. Este valor concuerda relativamente bien con resultados teóricos ab-initio (1.100eV con base 15nm [Pry98]) derivados del análisis del Hamiltoniano considerando ocho bandas k-p y contribución de tensión para QDs con estructura piramidal⁹ de base cuadrada.

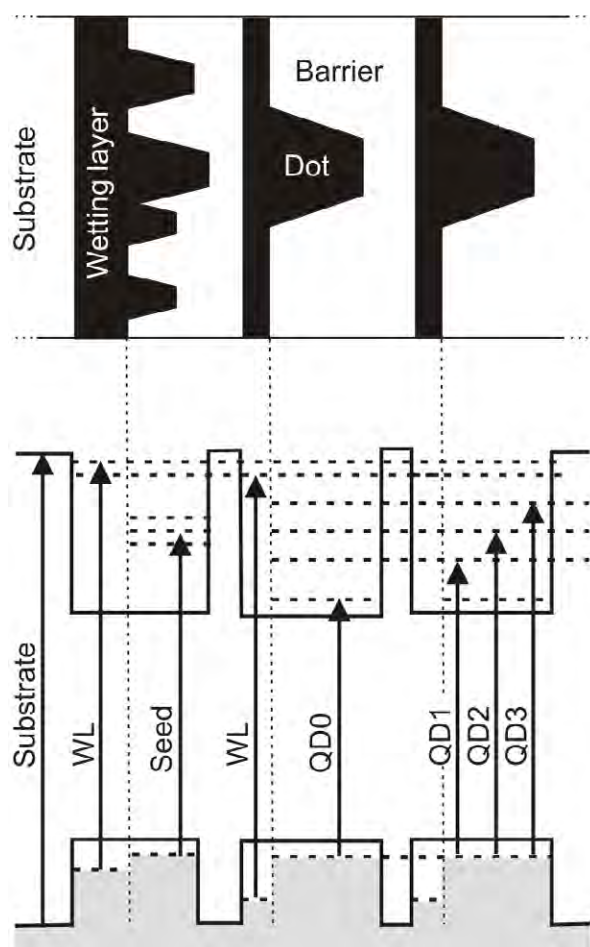


Figura 4.21: Diagrama de energías de la muestra A1681 revelado tras la aplicación de diferentes técnicas de caracterización.

⁹ Una morfología de pirámide truncada parece más realista atendiendo a las imágenes TEM. A día de hoy, no hay consenso entre diferentes autores sobre la geometría de los QDs.

En este apartado se han mostrado los resultados derivados como consecuencia de la aplicación de diferentes técnicas experimentales a una muestra QD-IBSC, revelando una estructura de niveles como muestra la figura 4.21. Espectros de EL (asistidos por PR) han revelado la presencia de cuatro niveles de energía provenientes de los QDs. Además, se ha mostrado la presencia de una contribución a la señal luminiscente proveniente de la capa semilla. Por otro lado, los espectros de PR han resuelto energéticamente todas las transiciones asociadas al material QD-IB, mostrando absorciones relacionadas con los QDs y con las WLs sobre las que reposan los primeros. Mediante técnicas de ajuste se ha observado la formación de bandas de energía (en vez de estados discretos) para los estados excitados provenientes de los QDs. También, se ha comprobado como el material QD-IB se encuentra sometido a la acción de un campo eléctrico que posiblemente degrada sus propiedades como material IB. Por otro lado, se ha discutido la pobre absorción de la IB, condicionada por un volumen de material IB pequeño sometido a un campo eléctrico. Por último, se ha observado la calidad estructural de la muestra mediante TEM, y se ha correlacionado esta información con resultados teóricos y prácticos.

4.1.5 Señales de degradación en materiales QD-IB

Gracias al análisis de curvas de eficiencia cuántica para dispositivos encapsulados QD-IBSCs de 10, 20 y 50 capas de puntos cuánticos se evidenció la degradación del emisor p como consecuencia de la propagación de dislocaciones generadas en el material QD-IB [Mar07]. En este apartado mostraremos la utilidad de las técnicas de caracterización descritas en la Tesis para localizar y discriminar (previo encapsulado) muestras QD-IB que presentan fenómenos de degradación.

En la figura 4.22 se presenta la señal de PL normalizada a baja temperatura (70°K) para tres muestras compuestas por una capa semilla seguida de 10 capas de InAs/GaAs QDs embebidas en GaAs no dopado. La muestra 2049 (trazo negro) presenta un espectro de emisión característico para materiales QD-IB, ver fig. 4.14. Por el contrario, las muestras A2050 y A2083 presentan señales de PL anómalas con su máximo de emisión en torno a 1.2 eV. Pese a que los espectros están normalizados, la señal ruidosa que muestran las muestras degradadas es un indicativo de una pobre emisión PL. Esta pobre

emisión se asocia con la presencia de defectos en el apilamiento, defectos que actúan como centros de recombinación no radiativos.

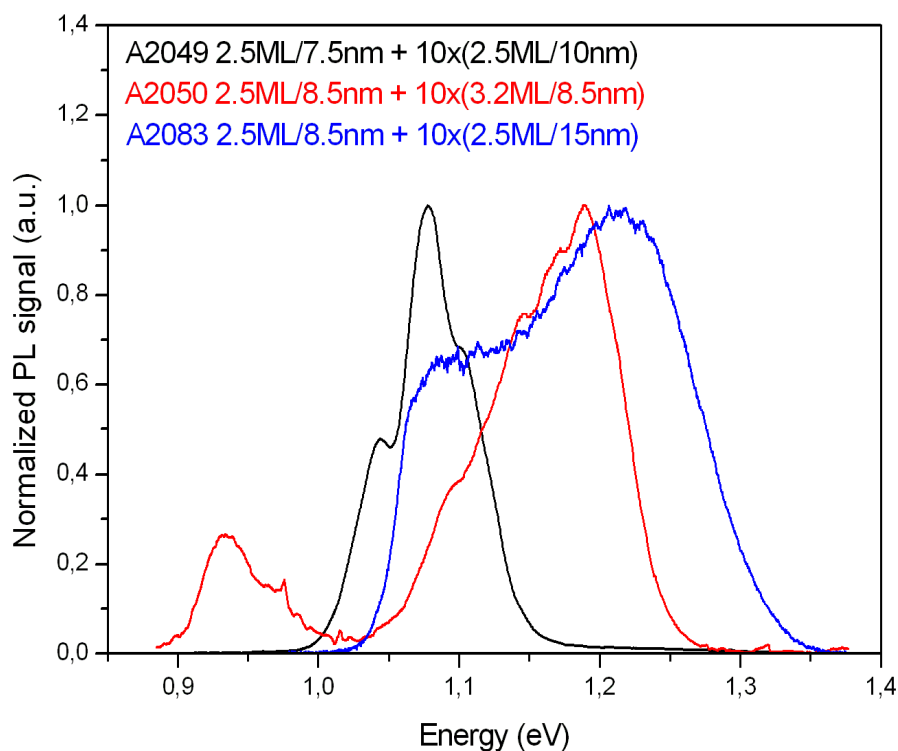


Figura 4.22: Señales PL normalizadas (normalized PL) evidenciando degradación para muestras QD-IB con diez capas de InAs/GaAs QDs.

El máximo de emisión para las muestras degradadas está localizado en torno a 1.2 eV. Esta emisión, si atendemos a lo expuesto hasta el momento, ha de provenir de la capa semilla, ver fig. 4.10. Por lo tanto la señal PL obtenida para las muestras degradadas parece indicar la existencia de degradación de los puntos cuánticos crecidos en el apilamiento. Una posible explicación de este fenómeno puede relacionarse con una mala elección del espesor del material barrera que cubre los QDs, tal y como se expuso en el apartado 4.1.2 del presente capítulo. Para la muestra A2050, el ancho de barrera de 8.5nm parece ser insuficiente para cubrir los QDs de 3.2MLs. Esto facilitará la generación

de dislocaciones y defectos en la matriz de puntos. Por otro lado, para la muestra A2083 el espesor de material barrera de 15nm es excesivo para QDs de 2.5MLs. Un ancho de barrera mucho mayor que el óptimo hará que cada una de las capas de puntos crecidas en el apilamiento se comporte como una capa semilla, algo que justificaría su emisión PL.

La técnica de espectroscopia PR también ha evidenciado fenómenos de degradación en nuestras muestras. La figura 4.23 presenta espectros de PR para estructuras QD-IBSC formadas por diez capas de puntos cuánticos. Solo una de las muestras (A1681) presenta las absorciones PR características. Para el resto de muestras analizadas no se aprecian absorciones relacionadas con la presencia del material QD-IB, solo se resuelve la absorción relativa al material barrera compuesto por GaAs. La degradación observada se podría justificar nuevamente con una mala elección del espesor depositado de material barrera.

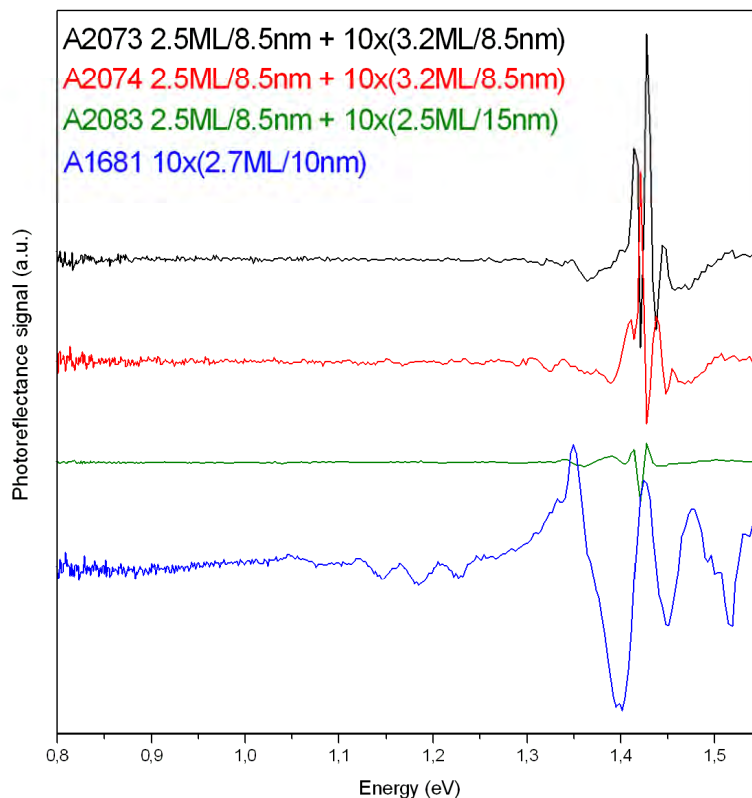


Figura 4.23: Señales PR evidenciando degradación para muestras QD-IB con diez capas de InAs/GaAs QDs. En azul la muestra de mérito.

La aplicación de microscopía electrónica de barrido sobre las muestras analizadas, ilustra de manera única la presencia de defectos asociados al material QD-IB. En la figura 4.24 se muestran imágenes TEM para varias muestras QD-IB que presentan señales de degradación. Las imágenes muestran al menos dos fenómenos de degradación asociados al material QD-IB: (i) por un lado se aprecia el colapso de los QDs apilados verticalmente; y (ii) se aprecia la presencia de dislocaciones que evolucionan desde los QDs hasta el emisor.

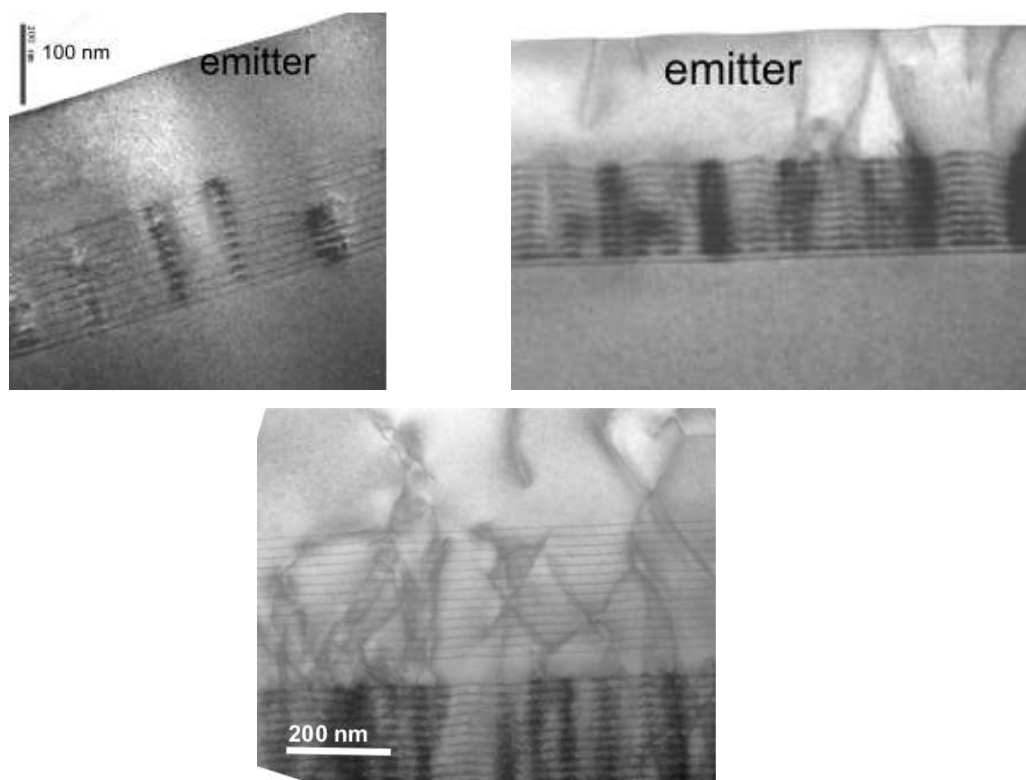


Figura 4.24: Imágenes TEM evidenciando degradación para apilamientos InAs/GaAs QD-IB.

Resumiendo podemos concluir que la aplicación de las técnicas utilizadas en esta Tesis Doctoral no solo son útiles a la hora de tratar de demostrar los principios de funcionamiento de las células solares de banda intermedia, sino que también pueden y

deben ser aplicadas para caracterizar la calidad de los materiales QD-IB crecidos. Procediendo de esta manera se podrán detectar errores de fabricación que faciliten la realización de nuevas generaciones de células libres de defectos. Por otro lado, la aplicación de estas técnicas de caracterización permitirá evitar encapsular muestras degradadas (para su caracterización mediante eficiencia cuántica y curvas $J-V$) con el consecuente ahorro de tiempo y esfuerzo.

4.2 Dispositivo multi-sección QD-IB

Tal y como se presentó en el Capítulo III de la presente Tesis, se desarrollaron una serie de dispositivos con el propósito de caracterizar algunas de las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales de banda intermedia. En este apartado se analizarán los resultados obtenidos como consecuencia de la caracterización de los dispositivos que hemos denominado “multi-sección”. En particular, el objeto por y para el cual se ideó y desarrollo este dispositivo fue el de analizar el coeficiente de absorción de los puntos cuánticos y por ende el de la IB.

En la figura 4.25 se muestra el proceso de encapsulado realizado para la medida de las muestras. Se puede apreciar cómo cada una de las secciones puede ser alimentada en corriente de manera individual para, de esta manera, analizar la emisión de salida en función de la longitud (o análogamente absorción) del dispositivo bajo análisis. En la figura también se puede apreciar como la faceta posterior se corresponde con aquella que fue atacada químicamente para evitar que el dispositivo se comportara como una cavidad resonante o cavidad de *Fabry-Perot*.

Para analizar la emisión luminiscente, el dispositivo fue acoplado ópticamente a la entrada de un espectrómetro (SPECTRO 320 – Instruments Systems) asociado a un detector de InGaAs. Todas las medidas que se presentarán fueron realizadas a temperatura ambiente.

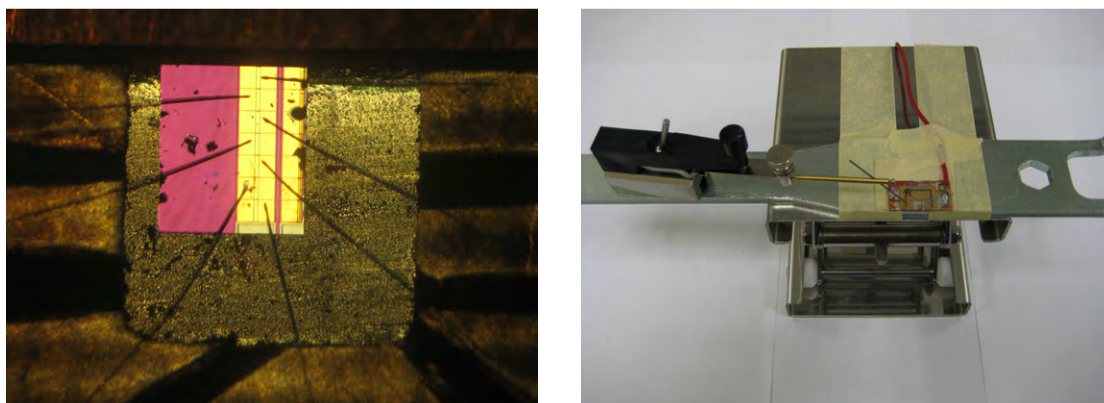


Figura 4.25: Imágenes donde se muestra el encapsulado realizado sobre las muestras multi-sección para su posterior caracterización.

4.2.1 Determinación del coeficiente de absorción

Para la determinación del coeficiente de absorción de los puntos, tal y como se ha explicado con anterioridad se procedió a analizar la emisión EL de la muestra en función de la longitud que había de recorrer esta antes de escapar de la muestra. En la figura 4.26 se muestra la emisión EL emitida en la faceta no atacada mientras se inyecta corriente en cada una de las secciones de manera aislada. Se aplicó una corriente de 60mA ($36\text{A}/\text{cm}^2$) en las diferentes secciones de la muestra (con un área de $300 \times 550 \mu\text{m}^2$). La corriente empleada fue la máxima posible antes de la ruptura o degradación del dispositivo (que acontecía para valores en torno a $40\text{A}/\text{cm}^2$). Hay que señalar que la sección 6 no se presenta en la gráfica ya que se comprobó que el proceso de soldadura de hilos dejó esta sección en circuito abierto por un mal procesado. En cualquier caso, este hecho no modificaría los resultados obtenidos.

Conocidas las dimensiones de nuestras secciones ($300 \times 550 \mu\text{m}^2$), es posible conocer el camino recorrido por la luz emitida para cada sección inyectada antes de escapar del dispositivo. Conocido el camino óptico, para cada una de las energías donde tenemos emisión EL, se procedió a realizar un ajuste exponencial decreciente según la expresión de Beer-Lambert que gobierna la absorción electro-magnética en un medio absorbente:

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (4.2)$$

Donde $I(x)$ representa la intensidad luminosa de la señal al atravesar una distancia x , I_0 es la intensidad luminosa para $x=0$ y α es el coeficiente de absorción. En la figura 4.27 se aprecia el ajuste realizado para una energía de 1eV sobre los datos presentados en la gráfica 4.26. En dicha figura se puede observar la calidad del ajuste realizado ($R^2=0.999$) para este valor de la energía. El rango de análisis se fijó atendiendo a este parámetro. Fuera de la región de análisis, el valor R^2 caía drásticamente por la falta de señal y consecuentemente falta de datos en el ajuste. El valor de $1/I$, en la gráfica 4.27, nos da directamente el valor del coeficiente de absorción $\alpha(1\text{eV})=12.5$ para la energía seleccionada.

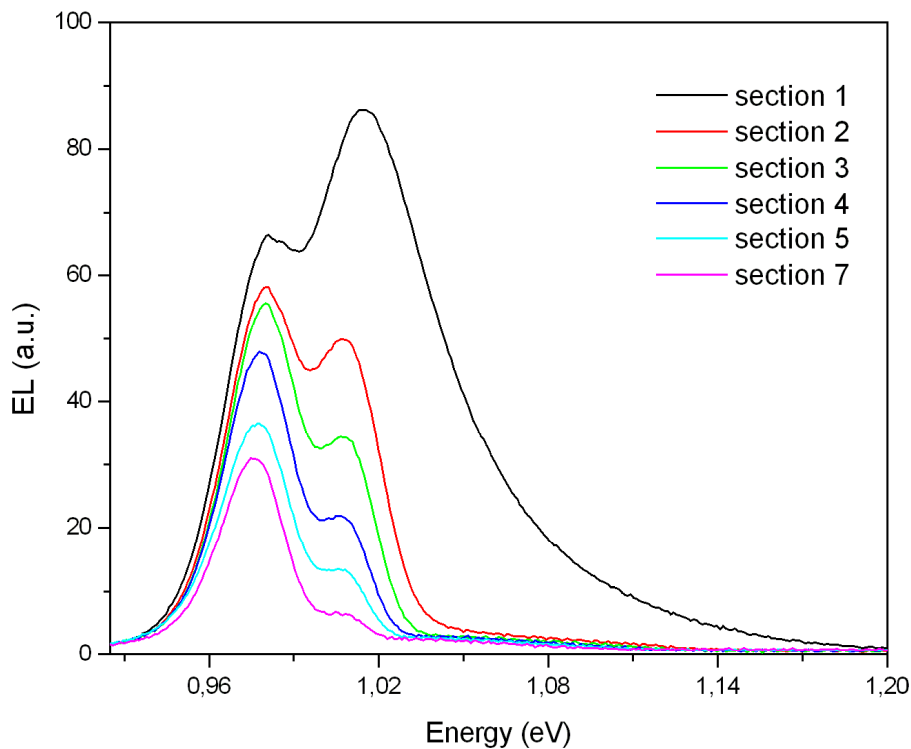


Figura 4.26: Emisiones EL obtenidas a la salida del dispositivo multi-sección para la inyección de 60mA en cada una de sus secciones.

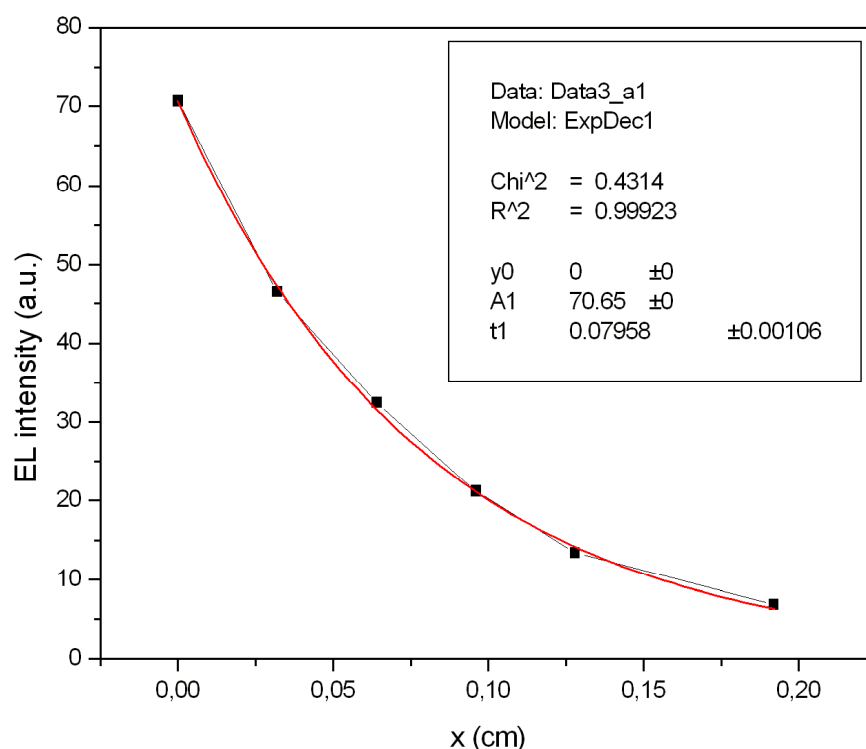


Figura 4.27: Ajuste exponencial decreciente sobre la caída de emisión EL para una energía de 1eV. De este ajuste se obtiene el coeficiente de absorción del material IB a dicha energía.

En la figura 4.28 se aprecia el resultado final tras aplicar el proceso anterior a todo el rango analizado. Procediendo de esta manera pudimos estimar el coeficiente de absorción del material IB en el rango de energías comprendido entre 0.975 y 1.05eV, rango que asociamos con la presencia de la IB. Los resultados obtenidos muestran un valor creciente del coeficiente de absorción en el rango analizado de entre 10 y 70cm⁻¹. En particular la absorción del estado fundamental de los QDs, aquél que asociamos a la IB, presenta los valores más bajos de α . Esto se puede relacionar con la menor densidad de estados de este nivel al ser comparado con la densidad de estados para los niveles excitados [Ray96, Bim99]. No obstante, hay que tener en cuenta que se ha observado [Can08a,Pop08] y mostrado en esta Tesis, un desplazamiento Stokes (a bajas energías) de la señal luminiscente respecto a la asociada a la absorción, de manera que el primer hombro entorno a 1eV puede no ser el borde de absorción de la IB. Los valores característicos de una transición banda-banda (de la VB→CB) para un material directo

cerca de su borde de absorción es de $\alpha \sim [10^4-10^5] \text{cm}^{-1}$. De esta manera, los valores de la absorción obtenidos han de ser interpretados como una pobre absorción de los puntos cuánticos para la transición de la VB \rightarrow IB.

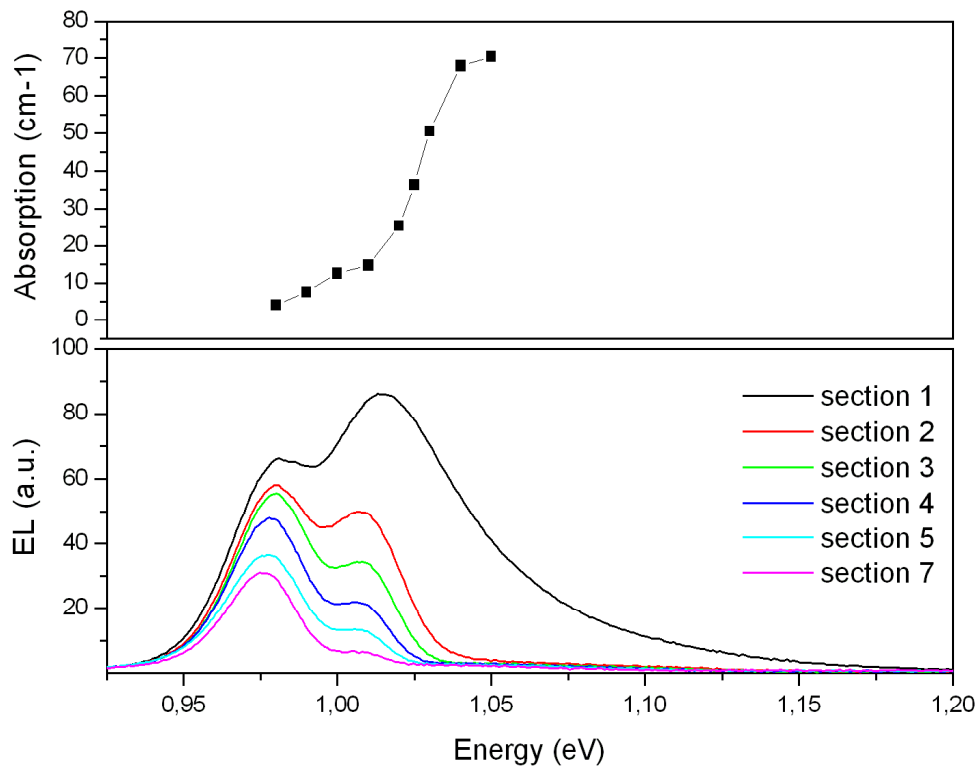


Figura 4.28: Estimación del coeficiente de absorción(absorption) para los QDs de manera transversal. Este coeficiente de absorción se corresponde con el de la transición de la VB a la IB según la teoría de la QD-IBSC.

El coeficiente de absorción α , es un parámetro óptico característico proporcional a la densidad de estados de ocupación de los niveles involucrados [Pan75]. Este hecho podría indicar que la pobre absorción observada para la transición VB \rightarrow IB (además de relacionarse con el pobre volumen de material IB) tenga alguna relación con un llenado de portadores del estado receptor, en este caso la IB. Recordar que en los QDs se introduce un dopaje con el propósito de semi-llenar de portadores la IB.

Aunque el coeficiente de absorción es una propiedad intrínseca que no debe depender de la geometría del sistema (al menos para medios homogéneos en volumen), discutiremos ahora la validez del resultado obtenido atendiendo a la geometría del experimento y calidad de la muestra.

El coeficiente de absorción analizado se ha estimado bajo iluminación longitudinal respecto de las facetas de crecimiento de las nano-estructuras involucradas. Si idealmente los QDs fueran esferas equi-espaciadas (garantizándose la simetría del sistema) podríamos asegurar que la estimación del coeficiente de absorción en nuestra configuración se correspondería inequívocamente a la representativa para incidencia normal de la luz (la propia para operación de células solares). No obstante, debido a la asimetría espacial de los QDs (pirámides reposando sobre capas húmedas en la dirección del crecimiento z) hemos de ser cautos en la interpretación de los resultados. Algunos fenómenos que podrían modificar los valores de α por la configuración propia del experimento, podrían relacionarse con diferentes valores de dispersión luminosa (“*scattering*” en inglés) en función del ángulo de incidencia de la luz sobre los QDs. También habría que señalar que la absorción intra-banda en las WLs está prohibida (por la reglas de selección) en iluminación normal, pero esto no ocurre para nuestro caso, de manera que absorción de fotones desde el estado fundamental de los QWs que definen las WLs hasta el continuo de la CB puede estar ocurriendo.

Para garantizar las estimaciones obtenidas hemos de evaluar la calidad cristalina la muestra analizada. Para analizar la presencia de defectos se realizaron medidas de PL a baja temperatura ($\sim 70\text{K}$) y de PR a temperatura ambiente sobre un pedazo de muestra no metalizada. En la figura 4.29 se aprecian los resultados obtenidos. La señal PR no muestra las absorciones características para los QDs pese a las 11 capas de la estructura. Esto, podría atribuirse a una mala calidad de la muestra. La PL a baja temperatura se muestra ruidosa, claro indicativo de una pobre emisión. Probablemente exista degradación en el dispositivo multi-sección por una mala selección del espesor de la barrera (3.2ML/8.5nm) tal y como se analizó en este capítulo con anterioridad.

La presencia de niveles asociados a defectos en la muestra habilita fenómenos de recombinación y generación de portadores a través de estos. Estos fenómenos, que no han sido considerados en el análisis realizado, podrían modificar los valores obtenidos en la

estimación del coeficiente de absorción para el material QD-IB. Un análisis de microscopía TEM para esta muestra nos sacaría de dudas sobre la presencia y densidad de defectos en la muestra analizada.

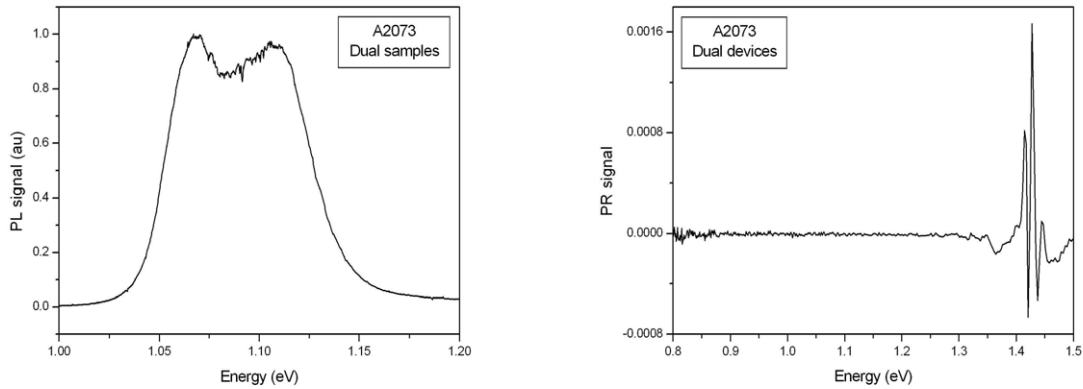


Figura 4.29: Medida de PL a baja temperatura ($T=77K$) y medida de PR a temperatura ambiente para la muestra A2073 con la cual se realizó el dispositivo multi-sección.

4.3 Dispositivo dual láser-célula

En este apartado se analizarán los resultados obtenidos como consecuencia de la caracterización de los dispositivos que hemos denominado “duals láser-célula”. En particular, el objeto por y para el cual se ideó y desarrollo este dispositivo fue el de analizar el voltaje de salida (V_{oc}) de una célula IBSC bajo iluminación únicamente capaz de promocionar portadores para las transiciones $VB \rightarrow IB$ e $IB \rightarrow CB$. Como se comentó en el Capítulo III de la presente Tesis, el desarrollo de estos dispositivos tiene su origen en un trabajo previo [Lop07], sobre estructuras similares [Gub04], donde se apreció una V_{oc} de salida mayor que la asociada a la energía de los fotones incidentes ($h\nu/e$). En un primer análisis se consideró este resultado como una prueba del funcionamiento de las IBSCs, donde se espera que el voltaje de salida de la célula esté definido por la transición $VB \rightarrow CB$ [Luq97] y no por ninguna de las relacionadas con la presencia de la IB. Un análisis más profundo de los resultados [Lop07] concluyó que existían fugas de corriente

entre emisor (láser) y absorbente (célula) de manera que la V_{oc} obtenida era consecuencia de la inyección de corriente directa sobre la célula y no consecuencia de la fotogeneración de corriente en dos etapas atribuida a la presencia de la IB. Para suprimir el efecto de la fuga de corriente sugerida en [Lop07] se desarrollaron los dispositivos láser-célula aquí presentados añadiendo una mesa entre emisor y absorbente capaz de evaluar, y suprimir, dichas fugas.

En la figura 4.30 se muestra un bosquejo del acoplo óptico y aislamiento eléctrico esperado en la configuración láser-célula analizada. Más detalles al respecto se muestran en el Capítulo III de esta Tesis.

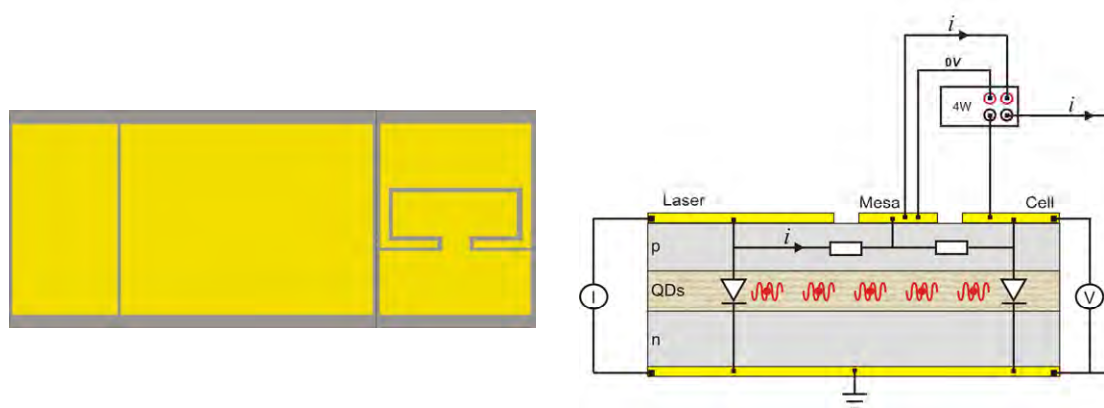


Figura 4.30: Planta del dispositivo dual láser-célula desarrollado (izq.) y principio de funcionamiento (der.) donde se espera evacuar la corriente fugada proveniente del láser a través de la aplicación de una diferencia de potencial nula entre mesa y célula.

4.3.1 Análisis del voltaje de salida de una IBSC

El primer paso para el análisis es el de estudiar la emisión característica de nuestro dispositivo emisor con el fin de conocer la energía de los fotones incidentes sobre el absorbente o célula. En la figura 4.31 se aprecia la emisión EL, en ambas facetas, al inyectar una corriente de 60mA en la sección correspondiente al láser para el dispositivo

dual. Tal y como esperábamos obtener, se puede observar cómo la señal EL está parcialmente absorbida al atravesar la zona absorbente asociada con la célula IBSC. Por otro lado hay que decir que pese a desarrollar el dispositivo con el objetivo de tener emisión láser, éste operó finalmente como un LED (del inglés, “*Light Emitting Diode*”). Aunque este resultado restringe el número de fotones inyectados en el absorbente, no esperamos diferencias sustanciales en la interpretación de los resultados a obtener. El dispositivo puede estar operando como un LED en vez de un láser debido a la baja inyección capaz de soportar, o porque la cavidad resonante no está operando como tal al existir parte de ella (la célula) sin inyección de portadores.

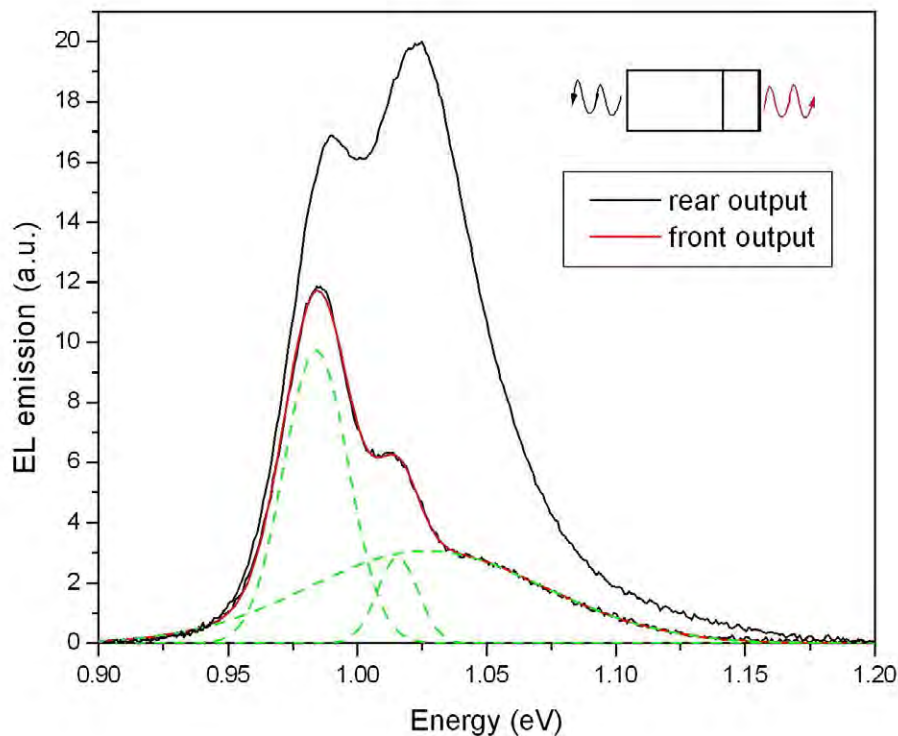


Figura 4.31: Emisión EL del dispositivo dual láser-célula en cada una de sus facetas.

La figura 4.31 muestra, a través del proceso de ajuste realizado, una emisión para el estado fundamental de los QDs (asociado a la IB) a una energía de 0.98eV a temperatura ambiente. Por lo tanto esperamos obtener un voltaje mayor que 0.98V bajo iluminación para el absorbente operando como célula solar a dicha temperatura.

En la figura 4.32 podemos apreciar las curvas $I-V$ asociadas al absorbente o célula bajo el espectro de iluminación mostrado en la figura 4.34. Sin el uso del circuito para evitar las fugas sobre la célula (fig.4.30) se reprodujeron los resultados de [Lop07]. Es decir, voltajes V_{oc} mayores que la energía de los fotones incidentes. No obstante, mediante la aplicación de un voltaje nulo entre mesa y célula (lo que fuerza a la corriente de fuga a escapar a través del circuito implementado) pudimos evaluar las corrientes fugadas a la célula para diferentes inyecciones en el láser (o más correctamente LED), de manera que corroboramos la nulidad de los resultados previos.

Bajo la configuración para la cual fueron desarrollados estos dispositivos (líneas coloreadas en fig. 4.32), es decir acoplo óptico y desacoplo eléctrico mediante el uso del amplificador, obtuvimos valores de V_{oc} (entorno a 0.1V) muy por debajo del esperado.

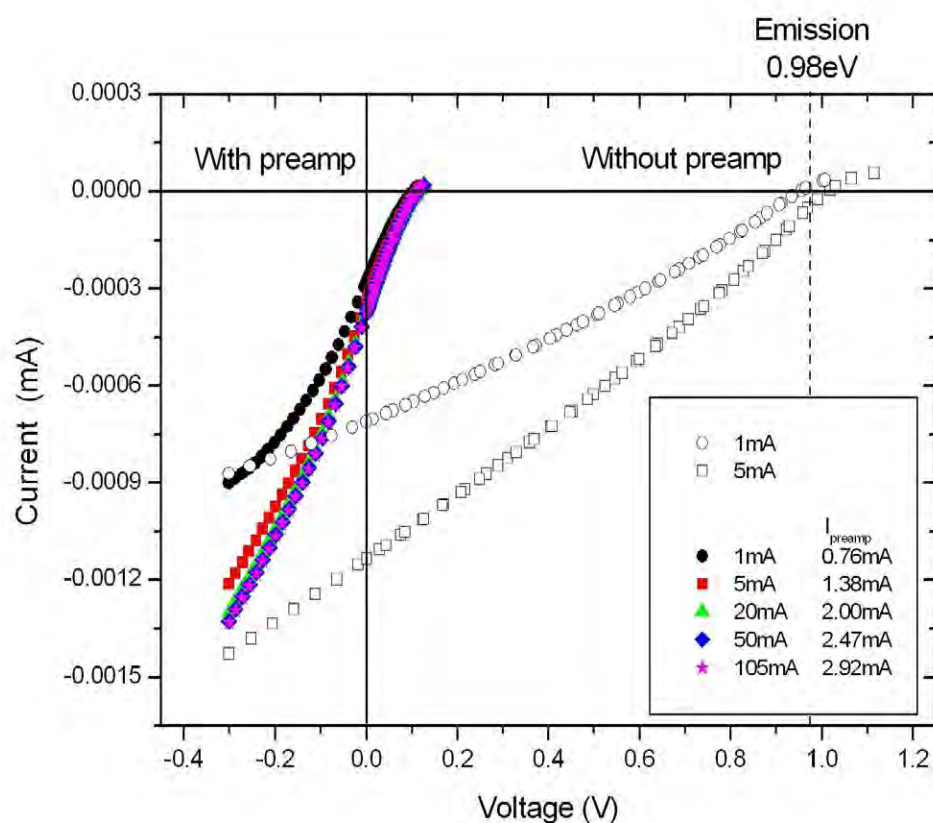


Figura 4.32: curvas $I-V$ (current-voltage) obtenidas en el absorbente bajo iluminación del láser con y sin aislamiento eléctrico entre dispositivos.

El pobre valor de V_{oc} obtenido puede estar relacionado con una absorción de fotones en dos etapas (asistidas por la presencia de la IB) muy pequeña. En otras palabras, el valor del voltaje obtenido podría asociarse con una pobre absorción de los QDs así como a una pobre inyección de fotones desde el dispositivo emisor. En cuanto a los valores de foto-corriente obtenidos, se verifica un ligero aumento de la I_{sc} generada en la célula a medida que aumenta la inyección de corriente en el emisor. Resultado en consonancia con la teoría de la IBSC. No obstante, este hecho podría estar relacionado a su vez con fugas de corriente por debajo de las mesas. Recordar que estas tienen una profundidad dada, de manera que aunque hablemos de aislamiento eléctrico entre emisor y absorbente existen capas bajo la mesa que pueden actuar como vías de corriente sobre todo en condiciones de alta inyección.

Por último, es importante señalar que los dispositivos duales láser-célula se realizaron con la misma estructura (y la misma pieza de la oblea) que los dispositivos multi-sección analizados en el apartado 4.2 del presente capítulo. De manera que los pobres resultados obtenidos pueden achacarse de igual manera a degradación de los QDs en los dispositivos analizados. Nuevamente, un análisis TEM revelaría la presencia de defectos y la validez o no de los resultados aquí presentados.

4.4 Material QD-IB frente al modelo ideal

En este apartado haremos un juicio crítico de los resultados presentados en este capítulo como consecuencia de la aplicación de diferentes técnicas para caracterizar potenciales materiales de IB basados en nano-estructuras. Por otro lado se contrastarán los resultados obtenidos frente a los esperados según el modelo teórico ideal. Es importante señalar, no obstante, que en esta Tesis solo se han analizado sistemas punto/barrera basados en los materiales InAs/GaAs. La contestación a una serie de preguntas puede ayudarnos a discernir el propósito de este apartado:

- i. ¿Qué cabría esperar de los resultados experimentales para un material IB ideal tras la aplicación de las técnicas empleadas?

El modelo ideal presentado por Luque y Martí en su artículo de 1997 [Luq97] describe los materiales de banda intermedia de una manera formal. Atendiendo a dicha descripción, sujeta a diferentes aproximaciones, podemos predecir los resultados experimentales que debieran obtenerse mediante las técnicas empleadas en esta Tesis. En la figura 4.33 pueden observarse los espectros de luminiscencia y fotorreflectancia que esperaríamos obtener, en primera aproximación, para un material IB ideal. Como muestran las gráficas de luminiscencia y fotorreflectancia, este material IB ideal, vendría definido por las tres transiciones energéticas óptimas en [Luq97] para alta eficiencia de conversión fotovoltaica (que son: $VB \rightarrow CB = 1.93\text{eV}$; $VB \rightarrow IB = 1.23\text{eV}$; $IB \rightarrow CB = 0.70\text{eV}$). Considerando que todas las transiciones son de carácter radiativo, absorción selectiva de fotones y coeficientes de absorción idénticos para las diferentes transiciones, obtendríamos tal y como muestran las gráficas tres emisiones y tres absorciones características para este tipo de materiales. Respecto a las absorciones detectadas por PR tendríamos que todas ellas tendrían carácter de tercera derivada [Car69, Asp73] debido a su naturaleza de banda energética.

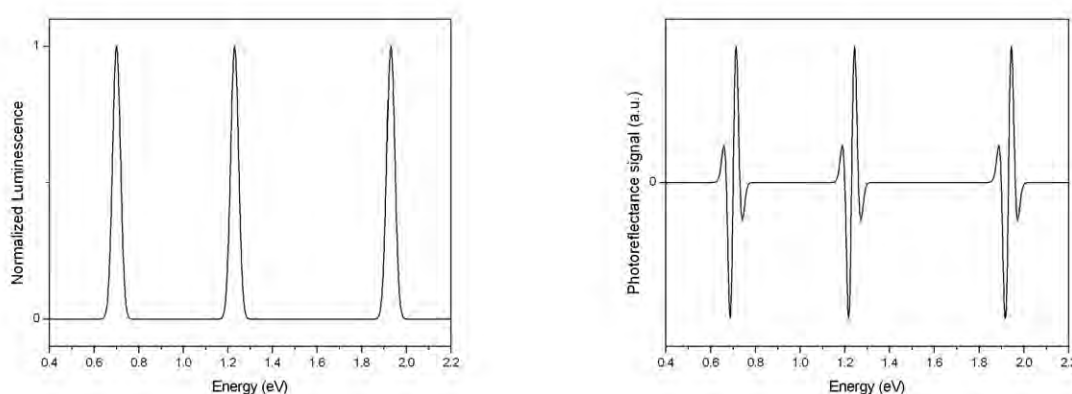


Figura 4.33: Señales teóricas PL y PR para un material de banda intermedia descrito según el modelo ideal.

La figura 4.33 muestra de manera sucinta y aproximada las principales signaturas que esperaríamos observar al analizar un material de IB ideal. Para un material QD-IB propuesto esperamos, no obstante, posiciones energéticas de las transiciones en otras energías definidas por los materiales bajo análisis. Además, teniendo en cuenta que aproximaciones (realizadas en el modelo ideal) como la absorción selectiva de fotones se alejan de la realidad, hay que decir que en la práctica esperamos modificaciones en el ensanchamiento e intensidades relativas de las transiciones características. Estudios más formales se han realizado para predecir el espectro PL esperado [Eki05] para un material IB.

Si ocurriera que alguna de las transiciones fuera de carácter indirecto, su “pico” asociado no será observable por PR o PL. No obstante debería de evidenciarse mediante medidas de transmisión como un cambio de curvatura a la energía correspondiente.

ii. *¿Qué resultados experimentales hemos obtenido para el material InAs/GaAs QD-IB?*

Antes que nada parece necesario apuntar la complejidad en el desarrollo de los materiales QD-IB. Esta complejidad ha desembocado en la medida de muchas muestras que presentaban señales de degradación asociadas con su emisión o absorción. Estas señales *indirectas* de degradación se han corroborado en ocasiones con medidas de microscopia TEM, técnica que se ha mostrado muy útil para dicho propósito. Como es bien sabido, la presencia de defectos se relaciona con estados energéticos en el interior del *bandgap* del material anfitrión de estos. Para el estudio de materiales de banda intermedia esto puede constituir un artefacto difícilmente discernible de aquellas señales propias de un material IB que han de localizarse también en el ancho de banda prohibido del material anfitrión. Por todo ello, y aunque parezca obvio, para el futuro desarrollo de potenciales candidatos a materiales de IB, es vital una alta calidad de las muestras desarrolladas y/o un exhaustivo conocimiento y análisis de los defectos asociados a su desarrollo.

En este capítulo hemos analizado diferentes estructuras de InAs/GaAs QD-IB con diferentes tamaños de puntos, espesores de barrera y número de capas. Para muestras con una y dos capas de QDs se ha observado emisión luminiscente de los puntos pero una pobre absorción en PR. Esta pobre absorción se ha relacionado con la pequeña cantidad de material IB analizado. La denominada capa semilla, o germen, ha mostrado una ancha emisión luminiscente característica, propia de la contribución de diferentes tamaños de puntos. Para estructuras apiladas se ha encontrado una emisión más localizada en energías reposando (actuando como línea de base) sobre la contribución de la capa semilla y/o el conjunto de QDs no solidarios en tamaño con la población dominante. Se ha observado un óptimo en la definición de las propiedades ópticas para el sistema con depósito de 2.7ML de InAs y 10nm de espesor de material barrera GaAs. Para esta receta, se han analizado estructuras con apilamientos de hasta 10 capas libres de defectos.

Para la muestra de mérito hemos observado tanto emisión como absorción por debajo del *gap* del material anfitrión relacionada con la presencia del InAs. A diferencia del ideal mostrado en la figura 4.33, se han observado hasta seis transiciones energéticas entre la IB y la CB. Dos de ellas, energéticamente justo por debajo del *gap* del anfitrión, se han relacionado con la presencia de las inevitables capas húmedas sobre las que reposan los QDs en el crecimiento Stranski-Krastanow. Las cuatro restantes han sido asociadas a la presencia de los QDs de InAs. Gracias al ajuste realizado sobre los espectros PR hemos obtenido que todas estas transiciones están asociadas a la presencia de bandas (los portadores en ellas están deslocalizados) salvo la relacionada con el estado fundamental de los QDs. Este nivel ha de relacionarse de manera directa con la IB según el modelo teórico.

Las medidas de PR han mostrado también que en estructuras de tipo QD-IBSC, donde el material IB se encuentra “emparedado” entre emisores p y n, los QDs se hallan inmersos en la región de carga espacial y por lo tanto bajo la acción de un campo eléctrico.

Medidas de FTIR y de absorción (mediante el dispositivo multi-sección desarrollado) han mostrado una pobre absorción de la $VB \rightarrow IB$. Estas medidas podrían verse influenciadas también por efectos de llenado de la IB, de manera que se inhiban las transiciones mencionadas y se favorezcan las relativas a la transición de la $IB \rightarrow CB$.

Por último el análisis de estructuras tipo laser-célula no ha sido capaz de mostrar una V_{oc} definida por la transición $VB \rightarrow CB$ definida por el material GaAs anfitrión. Este resultado puede estar relacionado con la presencia de defectos en la muestra analizada y/o con la existencia de un continuo de estados entre la IB y la CB.

iii. ¿Es el sistema InAs/GaAs IB-QD un material de banda intermedia?

Los materiales QD-IB son sistemas novedosos, de manera que la interpretación de los resultados experimentales obtenidos a partir de su caracterización ha de realizarse con cautela. Atendiendo únicamente a su desarrollo práctico, hay que decir que los sistemas QD-IB son muy complejos. Durante su crecimiento epitaxial existen multitud de parámetros interrelacionados (presión, temperatura, tasa de depósito, tamaño y densidad de los puntos, espesores de barrera, etc.) difíciles de optimizar. Una vez desarrolladas las estructuras, su morfología, composición, patrón de tensión y diagrama de bandas siguen siendo cuestión de debate hoy en día [Gru95, Bim99, Will99, Lin99]. En cualquier caso, atendiendo a la interpretación de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral podemos hacer un juicio crítico sobre la validez de este sistema como estructura de banda intermedia.

Un material IB necesariamente pasa por presentar tres transiciones energéticas claramente diferenciadas. En lo relativo a la estructura de bandas observadas para el sistema InAs/GaAs IB-QD hay que decir que dista del ideal al presentar un conjunto de transiciones entre la IB y la CB [Can08a]. El número de transiciones relativas a la presencia del InAs es modulable conforme al tamaño de los QDs [Bim99]. Seleccionando un tamaño de puntos “pequeño” podemos obtener un diagrama de bandas similar al ideal (definido por tres transiciones), no obstante, implica la presencia del nivel IB muy cercano a la CB. Esto presenta un problema práctico de cara a realizar células solares donde cierta separación energética entre IB y CB es necesaria a la hora de buscar alta eficiencia. A medida que “crece” el tamaño de las nano-estructuras empleadas tenemos que la posición de la IB se aleja en energías de la CB, pero inevitablemente van apareciendo nuevas transiciones entre IB y CB asociadas con los estados excitados de los QDs. La aparición de estas transiciones desvía el sistema IB-QD del comportamiento

ideal para un material IB donde una densidad de estados nula se espera entre IB y CB. Otro factor que degrada el material QD-IB en la misma dirección, son las transiciones relacionadas con la presencia de las capas húmedas, localizadas energéticamente justo por debajo del *bandgap* del material GaAs anfitrión. Por último se ha observado que la capa semilla (así como los puntos en el apilamiento no solidarios en tamaño con el resto), descrita por una morfología de puntos y patrón de tensión diferente al resto de capas en un apilamiento, genera un quasi-continuo de estados entre IB y CB que ha de degradar la esperada inhibición de recombinaciones (en inglés, “*phonon bottleneck effect*”) entre la CB e IB [Cua04a]. Resumiendo, se podría decir que la presencia de estas transiciones entre IB y CB desfavorece o no garantiza la descripción de la población de portadores de la IB a través de un nivel de Fermi propio, tal y como se describe en el modelo ideal [Luq97].

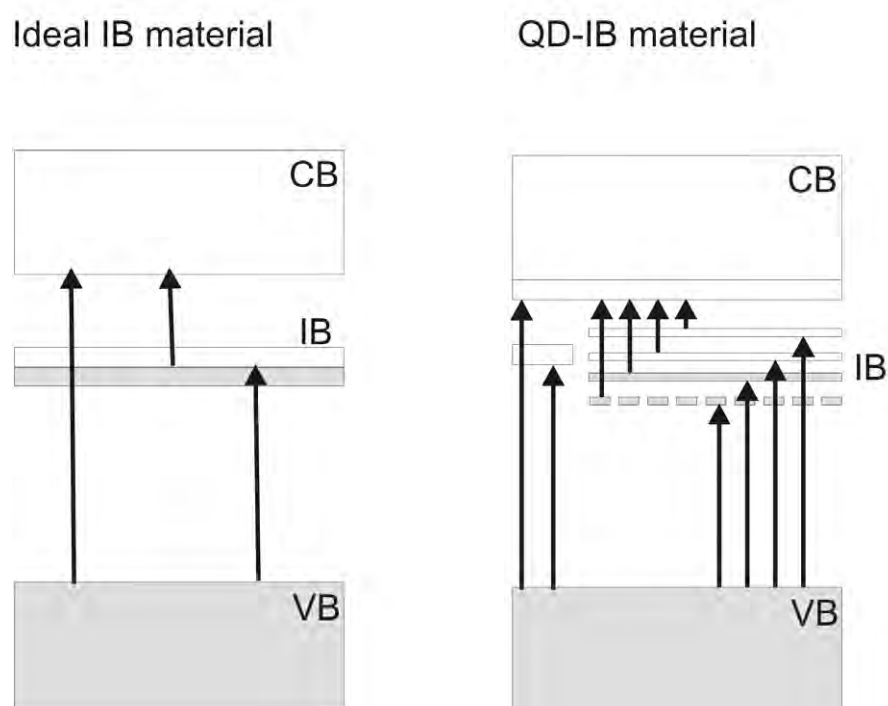


Figura 4.34: Comparación de los diagramas de bandas ideal y obtenido experimentalmente para el sistema QD-IB analizado.

En la figura 4.34 se aprecia un bosquejo donde se muestran las principales transiciones observadas experimentalmente para el sistema QD-IB, y el propio para un sistema ideal. Como se ha comentado, para el caso QD-IB se manifiestan transiciones relacionadas con las capas húmedas, con la capa semilla y con los estados excitados de los QDs. Aunque no se muestran aquí, un denso conjunto de estados aparece localizado sobre la VB como consecuencia de la presencia de los QDs. Este efecto, ahonda en una reducción del *bandgap* del material anfitrión, hecho que afecta críticamente en la aplicación de este sistema para la realización de QD-IBSCs.

En acuerdo con el modelo teórico, la presencia de bandas de energía frente a estados discretos para el sistema InAs/GaAs QD-IB ha sido evidenciada mediante el ajuste de espectros PR [Can08a]. La necesidad de este aspecto, fundamental para materiales IB basados en aleaciones [Luq06], no ha sido analizada teóricamente para el sistema basado en nano-estructuras. No obstante, hay que decir que la presencia de bandas puede garantizar la absorción en dos etapas a través de la IB en el caso de que la absorción de fotones para las transiciones $VB \rightarrow IB$ e $IB \rightarrow CB$ se produzca a diferentes profundidades en el material IB.

Para concluir, trataremos de responder afirmativa o negativamente a la pregunta que nos hemos formulado sobre la naturaleza de este material (InAs/GaAs QD-IB) al ser considerado de banda intermedia. Siendo formales y según la descripción teórica para los materiales de banda intermedia propuesta [Luq97], el sistema QD-IB basado en InAs/GaAs no podría ser considerado como un material de banda intermedia. El principal argumento en contra es el de presentar más de una transición en el interior del material anfitrión, ver fig. 4.34. No obstante, por este mismo argumento, hay que decir que este sistema podría considerarse como un material multi-banda, presentando además muchas características propias del modelo descrito para los materiales IB. Por otro lado, para que esto sea cierto ha de garantizarse una densidad de estados nula entre las diferentes transiciones, hecho que no puede ser corroborado con las técnicas empleadas.

Como ya se comentó anteriormente, lo aquí expresado, ha de tomarse con cautela y contextualizarse dentro del trabajo realizado. Las técnicas empleadas se han mostrado muy útiles para la caracterización de estos materiales pero es necesario realizar un análisis más detallado con estas y otras técnicas en el futuro. Modificaciones de este

sistema o el empleo de otros materiales para el conjunto punto/barrera han de ser analizados con el propósito de evaluar su potencialidad como materiales IB.

Aunque el objeto de esta Tesis era el de desarrollar técnicas capaces de identificar y analizar materiales de IB independientemente de su aplicación o no como dispositivos fotovoltaicos, muchas de las muestras analizadas presentaban estructura de célula solar. De esta manera, a continuación, trataremos de discutir la conveniencia del sistema InAs/GaAs QD-IB para su uso fotovoltaico.

iv. ¿Puede el sistema InAs/GaAs ser empleado para realizar QD-IBSCs de alta eficiencia?

Un trabajo de tesis previo [Lop07] se ocupó intensivamente en caracterizar estructuras QD-IBSC basadas en el sistema punto/barrera InAs/GaAs. Para estas estructuras, no se apreció en ningún caso una mejora en la eficiencia de los dispositivos al ser comparados con células de referencia sin material IB. Pese a observar generación de foto-corriente debido a la presencia de los QDs en medidas de eficiencia cuántica, no se corroboró un aumento de la fotocorriente generada, ni una tensión de circuito abierto conforme al modelo teórico. En cualquier caso, el análisis de estas estructuras facilitó un mejor entendimiento y demostró alguno de los conceptos necesarios para la operación de QD-IBSCs. Respecto a los resultados presentados en esta Tesis Doctoral sobre la viabilidad de realizar QD-IBSCs basadas en el sistema InAs/GaAs QD-IB, hay que decir que son continuistas con las conclusiones descritas en [Lop07].

Los valores energéticos obtenidos para las diferentes transiciones dentro del material InAs/GaAs QD-IB distan de las ideales (para alcanzar el máximo de eficiencia) presentadas en [Luq97].

La presencia de transiciones entre la IB y la CB se aleja del modelo ideal. Esto básicamente favorece fenómenos de relajación y termalización de portadores entre la IB y la CB, no garantizándose una densidad de estados nula entre ambas bandas. Se ha propuesto la operación de las QD-IBSCs bajo alta concentración solar con el fin de superar este problema [Mar08].

Para garantizar que la IB se encuentre semi-llena de portadores es necesario el dopado de los puntos cuánticos en la aproximación QD-IB. Pese al dopado, encontrándose el material QD-IB polarizado en la región de carga espacial generada entre los emisores p y n, ocurre que dicha condición de semi-llenado no se satisface. La polarización del material QD-IB se ha corroborado experimentalmente en esta Tesis Doctoral mediante el ajuste de espectros de PR [Can08a]. No obstante, se ha propuesto el uso de capas de amortiguamiento (del campo eléctrico) para aliviar dicho fenómeno [Mar08].

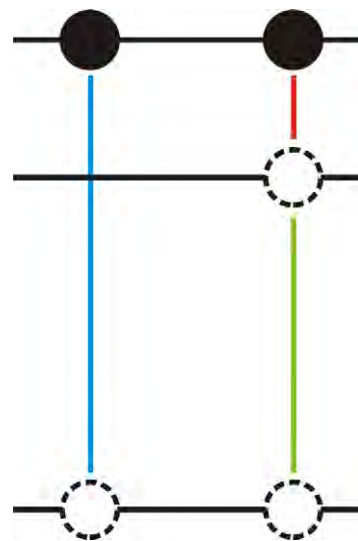
Mediante el uso de dispositivos duales láser-célula se trató de observar una V_{oc} para la célula mayor que la asociada a la energía de los fotones incidentes ($h\nu/e$) provenientes del láser que la iluminaban. Los resultados, pese a no ser concluyentes por las dudas sobre la degradación del dispositivo, no mostraron un signo favorable. En cualquier caso, la degradación del voltaje de salida para las QD-IBSCs se ha relacionado con la presencia de los niveles no deseados entre IB y CB [Mar08].

En cuanto al análisis de la absorción de la IB, gracias al desarrollo del dispositivo multi-sección, debemos comentar que los resultados obtenidos revelan una muy *pobre* absorción de la IB. Los fotones emitidos por una sección no fueron totalmente absorbidos tras recorrer más de 2 milímetros a través del medio IB absorbente. Este resultado implicaría que para la práctica realización de las QD-IBSCs fuera necesario un espesor del apilamiento de los QD-IB depositado superior a esos 2 milímetros (siempre y cuando no se utilicen técnicas de atrapamiento de luz). Tecnológicamente este hecho descarta a este sistema como candidato para la realización de células solares (a menos que se utilicen técnicas de atrapamiento de luz). El semi-llenado de la IB también puede tener un efecto inhibitorio en la absorción analizada (de la VB a la IB). De esta manera, es necesario realizar en el futuro un análisis del efecto del dopaje de la IB respecto a su absorción.

De momento, el análisis del material InAs/GaAs QD-IB emparedado entre emisores de GaAs p y n no ha evidenciado su potencialidad como célula solar de alta eficiencia. Para contestar a la pregunta realizada, podríamos concluir que a nuestro juicio este sistema no parece ser el más adecuado para la realización de QD-IBSCs. No obstante, como se comentó anteriormente, otras configuraciones y/o modificaciones de

este sistema y/o el empleo de otros materiales para el conjunto punto/barrera han de ser analizados con el propósito de evaluar su potencialidad en la realización de QD-IBSCs.

Capítulo V:
Materiales IB en
volumen, medidas
experimentales y
discusión



Capítulo V: Materiales IB en volumen, medidas experimentales y discusión

En este capítulo se presentarán los resultados experimentales relacionados con el análisis, mediante diferentes técnicas, de materiales que potencialmente son candidatos a presentar una banda intermedia como una propiedad intrínseca en volumen. En la primera sección se analizarán materiales, realizados por el grupo del Profesor Germán González de la Universidad Complutense de Madrid (sistemas Si:Ti y GaP:Ti) así como por el grupo del Profesor Foxon de la Universidad de Nottingham (sistema InGaN:Mn), que han sido propuestos como candidatos de albergar una IB de manera intrínseca. En un segundo bloque se presentarán los resultados derivados del análisis de potenciales materiales de banda intermedia basados en aleaciones altamente desajustadas en electronegatividades o HMAs (del inglés, “*Highly Mismatched Alloys*”). El análisis de estos últimos fue posible gracias a la realización de una estancia de 6 meses en el grupo del profesor W. Walukiewicz en el Lawrence Berkeley National Laboratory en la University of California Berkeley.

5.1 Materiales IB mediante la inserción de metales de transición en semiconductores

Como se comentó en el capítulo II de la presente Tesis Doctoral, varios estudios teóricos han concluido que la inserción de impurezas en diferentes semiconductores, o aleaciones de estos, podrían derivar en la presencia de una banda intermedia en el diagrama de bandas que los define. En los dos apartados siguientes se analizarán de manera separada tres de estos materiales, el Si:Ti, el GaP:Ti y el InGaN:Mn. Finalmente se hará un juicio crítico de los resultados obtenidos al ser comparados con las estimaciones teóricas.

5.1.1 Análisis del sistema Si:Ti

Estos materiales fueron realizados mediante la técnica de implantación iónica [Tow94] por el Departamento de Física aplicada de la Universidad Complutense de Madrid. Uno de los principales retos para la síntesis de este sistema fue el de la pobre solubilidad sólida del titanio en silicio. En un primer intento se realizaron aleados térmicos rápidos, RTA (del inglés, “*Rapid Thermal Annealing*”), de las muestras. Pero se comprobó que la técnica de RTA no era suficiente para “recristalizar” el material tras la implantación. Finalmente, a la empresa americana *JPSA laser* se le encargó la realización de PLM (en inglés, “*Pulse Laser Melting*”) sobre las muestras implantadas. Esta técnica consiste en someter a las muestras a un breve pulso láser de alta energía (láser UV XeCl con emisión en 248nm, pulso de 20ns, y energías de $0.2\text{J}/\text{cm}^2$ y $0.8\text{J}/\text{cm}^2$) de manera que la recristalización se hace casi de manera instantánea [Ole08].

Es conocido que la inclusión de impurezas en un semiconductor produce niveles asociados en el interior del *bandgap* del material anfitrión. Para el caso del titanio en silicio existe bastante documentación al respecto [Web82,Til91]. El objetivo de la implantación realizada fue el de obtener una densidad de átomos de titanio sustitucionales por encima de 10^{14}cm^{-3} con el propósito de generar una IB superando la transición de Mott [Luq06]. Muestras Si:Ti con Ti sustitucional en concentración del orden de 10^{18}cm^{-3} se realizaron con éxito [Ole08]. La calidad de las muestras se evidenció mediante SIMS (del inglés, “*Secondary Ion Mass Spectroscopy*”), RBS (del inglés, “*Rutherford Backscattering Spectroscopy*”) y espectroscopía Raman.

En las figuras 5.1 y 5.2 se presentan algunos de los resultados obtenidos mediante fotorreflectancia para las muestras de silicio altamente dopadas con titanio.

Como muestran ambas gráficas no se aprecia señal alguna correspondiente al silicio o a la potencial IB formada como consecuencia de la implantación de Ti. Al menos para el caso de la transición relacionada con el anfitrión (silicio) no se esperaba señal en PR por su carácter indirecto [Car69]. No obstante, las medidas se realizaron atendiendo a la posibilidad de que la aparición de la IB cambiara la naturaleza de dicha transición de indirecta a directa.

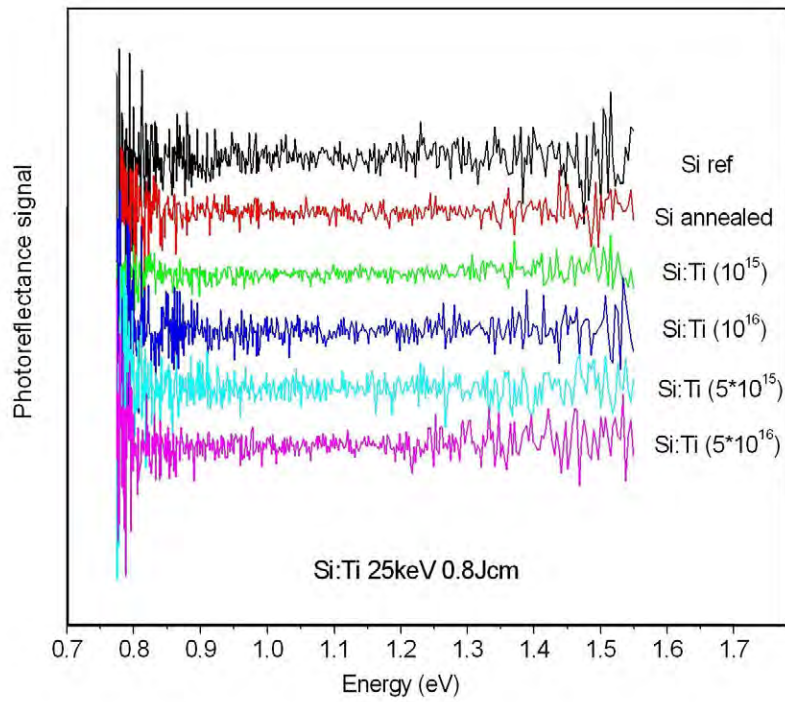


Fig. 5.1: medidas de PR realizadas para distintas diluciones de Ti en el sistema Si:Ti a 25 KeV y PLM de 0.8Jcm.

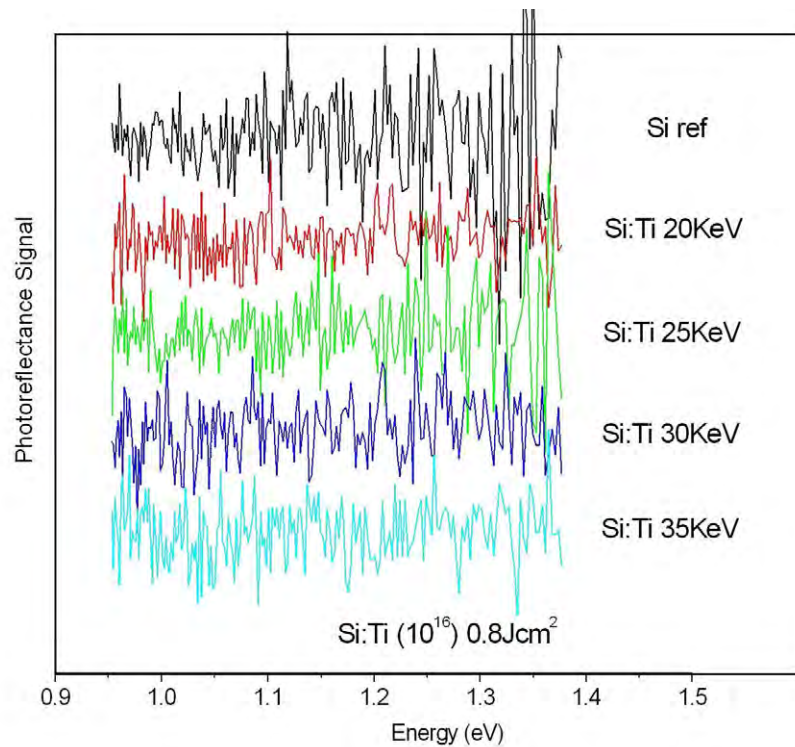


Fig. 5.2: medidas de PR realizadas para Si:Ti(10^{16}) a diferentes energías de implantación y PLM de 0.8Jcm.

Alternativamente se procedió a evaluar cualitativamente el *bandgap* del sistema Si:Ti mediante reflectividad. En la figura 5.3 se aprecian algunas de las curvas de reflectividad obtenidas para diferentes grados de implantación de titanio. En la gráfica se aprecia que el *bandgap* no se destruye tras la implantación. Al contrario, el cambio de reflectividad (que asociamos a la banda de absorción fundamental del silicio) se hace más abrupto (líneas continuas). Las líneas discontinuas, en la figura 5.3, presentan muestras con un “peor” comportamiento asociado a la presencia de un adhesivo absorbente de luz en sus facetas posteriores.

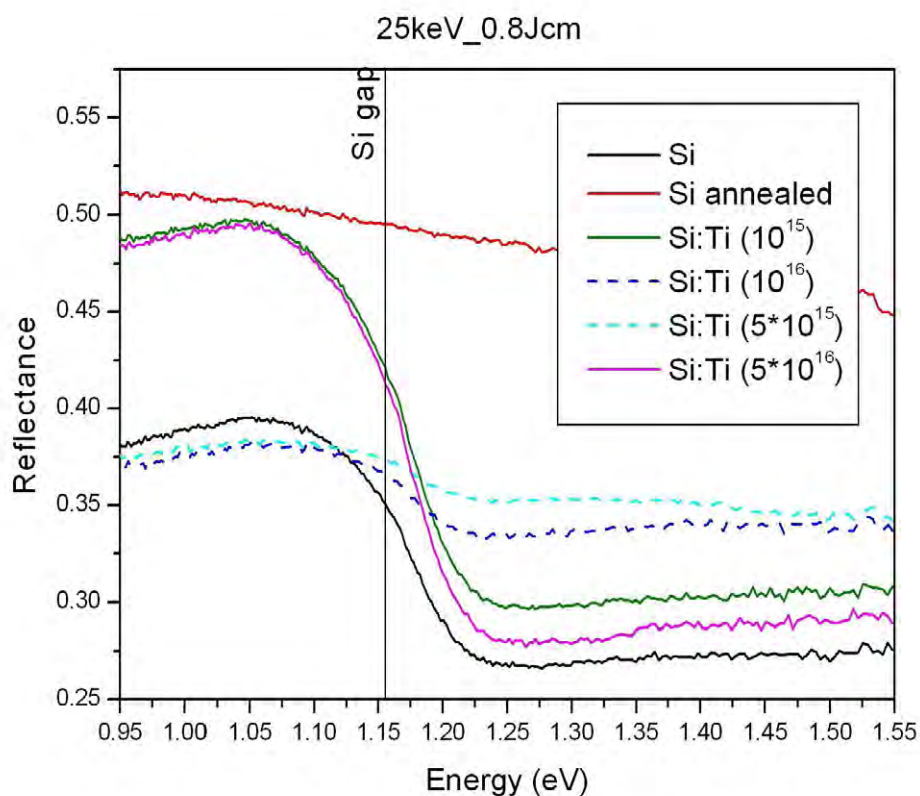


Fig. 5.3: Reflectancia(reflectance) para muestras implantadas de Silicio con diferentes dopajes de Titanio a 25 KeV y PLM de 0.8Jcm.

Como conclusión, podemos decir que los resultados presentados no son capaces de arrojar ninguna información en lo relativo a la naturaleza IB de esta aleación. Técnicas moduladas, capaces de resolver transiciones indirectas, como absorción o transmisión

modulada podrían emplearse para la caracterización de materiales IB con transiciones indirectas.

5.1.2 Análisis del sistema GaP:Ti

Teóricamente el sistema GaP:Ti ha sido propuesto como material de banda intermedia [Tab05,Pal06]. Al igual que el sistema Si:Ti analizado en el apartado anterior, las muestras de GaP:Ti fueron sintetizadas mediante implantación iónica por el grupo de Lámina Delgada de la Universidad Complutense de Madrid. Las muestras fueron implantadas con diferentes concentraciones de titanio seguidas de técnicas de aleado RTA y PLM.

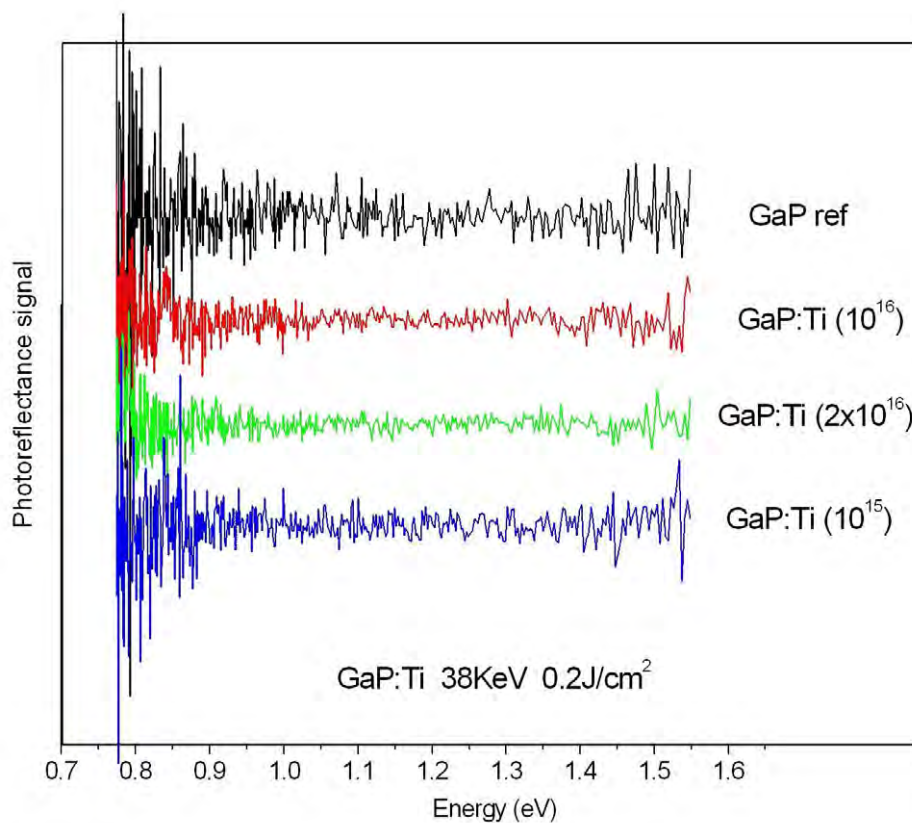


Fig. 5.4: medidas de PR realizadas para distintas diluciones de Ti en el sistema GaP:Ti a 38 KeV y PLM de 0.2Jcm.

La aleación GaP presenta un ancho de banda prohibido entorno a 2.2eV a temperatura ambiente. Además, la transición banda a banda es de naturaleza indirecta. No obstante, la muestra fue analizada mediante PR para el rango de detección experimental del que disponemos (0.8-1.6eV). Esto se realizó, al igual que en el sistema Si:Ti, con la idea de la posible aparición de una transición directa asociada, en este caso, a la presencia de la IB.

No podemos concluir nada sobre la naturaleza de IB de este material. Se hace necesario ampliar el rango de detección de nuestro sistema así como el empleo de otras técnicas de caracterización alternativas.

5.1.3 Análisis del sistema InGaN:Mn

La aleación $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ha sido analizada previamente por distintos autores [Dav02,Wu02d] mostrando un pronunciado desplazamiento al azul del borde de absorción a medida que la concentración de galio aumenta. Como se introdujo en el Capítulo II de esta Tesis, análisis teóricos han concluido que la inserción de manganeso en la aleación $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ podría generar una IB. En particular, la inserción de Mn por encima de una concentración límite de $6 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ en aleaciones $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ con concentraciones de galio del 22% han sido propuestas como óptimas para la realización de IBSCs [Mar09]. Para dichas concentraciones se espera un diagrama de bandas para el material IB definido por una transición $\text{VB} \rightarrow \text{CB}$ de 1.11eV, una transición $\text{VB} \rightarrow \text{IB}$ de 0.74eV y una transición de la $\text{IB} \rightarrow \text{CB}$ de 0.37eV.

La figura 5.5 presenta los resultados obtenidos como consecuencia de la aplicación de PR a las muestras desarrolladas por la Universidad de Nottingham. Las muestras fueron crecidas mediante MBE sobre obleas de GaAs actuando como sustratos. En la gráfica se aprecian señales PR para una referencia de $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ sin dopar (línea negra), y cuatro muestras $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ dopadas con Mn. Como era de esperar se obtiene señal proveniente del sustrato de GaAs (entorno a 1.42eV), no obstante, ni siquiera para la muestra de referencia se obtiene señal (entorno a 1.1eV) relacionada con la transición banda-banda directa asociada con el InGaN depositado. Siendo una transición directa, como se comentó con anterioridad, debería de obtenerse señal mediante fotorreflectancia.

Por otro lado, la interfaz InGaN-GaAs parece ser abrupta y con calidad cristalina si atendemos a la señal proveniente del GaAs para la muestra sin dopar. En el caso de las muestras dopadas los espectros se vuelven más ruidosos y la señal proveniente del sustrato llega a desaparecer para algunas muestras. La inserción de manganeso pues, parece estar destruyendo la cristalinidad de la interfaz entre sustrato y capa depositada.

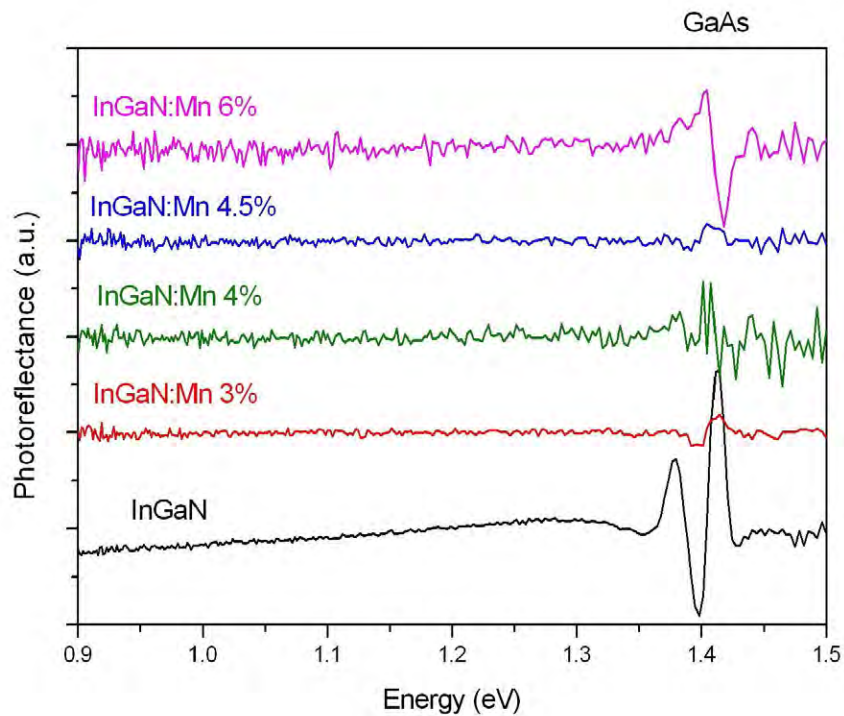


Fig. 5.5: medidas de PR realizadas para distintas diluciones de Ti en el sistema GaP:Ti a 38 KeV y PLM de 0.2Jcm.

Pese a no observar señal PR relacionada con el material InGaN, y atendiendo a los valores esperados para la transición IB→CB (de 0.37eV) [Mar09] se procedió a medir las transmitividades de las muestras en el infrarrojo mediante un FTIR (del inglés, “*Fourier Transform Infrared*”). La figura 5.6 muestra las medidas de transmisión antes mencionadas. En las medidas no se aprecia ningún escalón en la transmisión (que asociaríamos a una absorción y por lo tanto a la presencia de la IB) en el rango analizado.

Para concluir podemos comentar que de las medidas realizadas no parece que se haya obtenido un buen depósito (con calidad cristalina) para las muestras analizadas. Hay que tener en cuenta, no obstante, que estas muestras fueron realizadas con el propósito de analizar la solubilidad del manganeso en el anfitrión InGaN [Fox09]. En cualquier caso, las muestras no presentan ninguna señal característica que podamos asociar con la presencia de una banda intermedia.

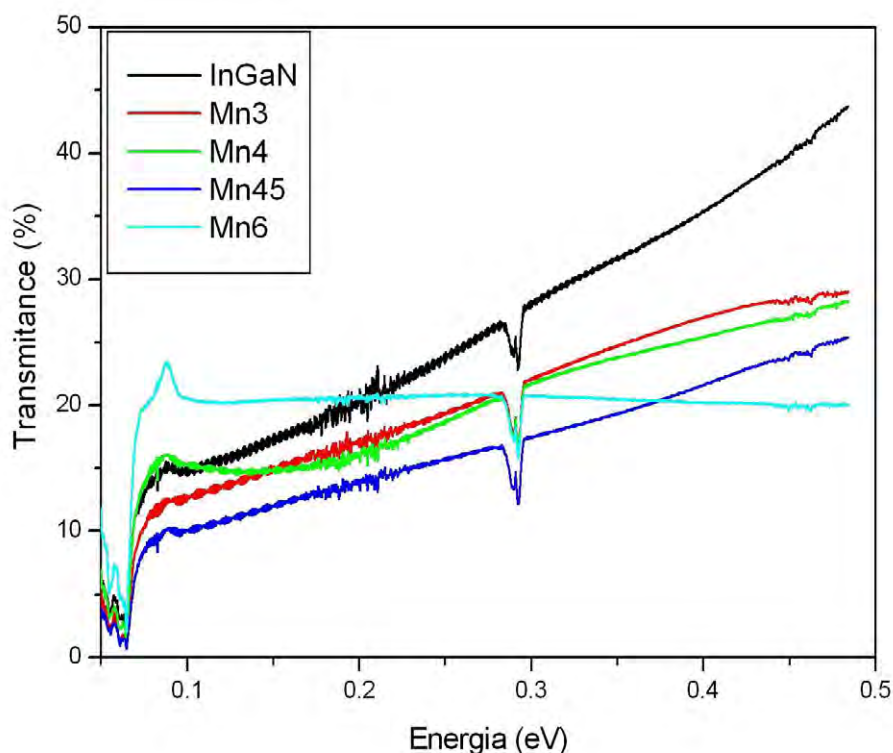


Fig. 5.6: Medidas de de transmisión (transmittance) infrarroja para las muestras $InGaN(Mn)$.

5.2 Materiales de IB basados en aleaciones altamente desajustadas en electronegatividades (HMAs)

En este apartado analizaremos el trabajo realizado durante la estancia de seis meses realizada en el Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley-USA). Por

cortesía del profesor Walukiewicz tuvimos acceso a sus equipos de caracterización así como a dos muestras representativas del materiales GaAsN que fueron fabricadas en el NREL. En adelante se analizarán los resultados obtenidos mediante PR y FTIR realizados sobre las muestras MD324Cr y MD325Cr, con diluciones de nitrógeno en GaAs de 2.4% y 2.9% respectivamente. La calidad cristalina de la muestra así como los valores de concentración se establecieron, también en el NREL, mediante medidas de XPS (del inglés, “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”) y SIMS (del inglés, “*Secondary Ion Mass Spectrometry*”).

5.2.1 Análisis del diagrama de bandas para la aleación GaAsN

Como se comentó en detalle en el Capítulo II de esta Tesis Doctoral, la inusual reducción del ancho de banda prohibido observada para el conjunto de aleaciones III-N-V ha generado un amplio debate que ha desembocado en diferentes explicaciones teóricas [Jon99, Mat99, Lin01, Yac00, Zha01, Wal99]. Entre ellas, el diagrama de bandas de aleaciones altamente desajustadas en electronegatividades, HMAs (del inglés, “*Highly Mismatched Alloys*”) ha sido explicado a través de un modelo denominado “*Band Anticrossing*”, BAC, donde de manera única se han presentado estas aleaciones como potenciales materiales multi-banda o materiales IB [Wal99]. De entre los diferentes materiales HMAs propuestos, trataremos de analizar aquí el diagrama de bandas para la aleación GaAsN apoyándonos en las medidas experimentales realizadas para tal efecto.

En la figura 5.7 se presentan las medidas de fotorreflectancia para las dos muestras analizadas. Según el modelo BAC el desdoblamiento de la CB del material anfitrión GaAs, como consecuencia del nivel de impurezas asociado al nitrógeno, desemboca en las transiciones de energía E^- y E^+ (o de manera alternativa $VB \rightarrow IB$ y $VB \rightarrow CB$ respectivamente). A medida que la concentración de nitrógeno aumenta, el modelo BAC predice un desdoblamiento mayor, es decir, una separación energética más pronunciada entre la IB y la CB. Esta evolución de las transiciones con la concentración de nitrógeno se hace palpable en la figura 5.7. En la gráfica también se aprecia una tercera transición asociada al denominado “*spin-orbit splitting*” [Wu02] del GaAs. Esta transición evoluciona con la dilución de nitrógeno de la misma manera que lo hace la transición E^- ,

manteniendo además una separación energética constante (alrededor de 0.32eV) con esta. Este fenómeno ha sido considerado como una evidencia de la no interacción de la transición relacionada con la implantación de nitrógeno con la VB [Wu02].

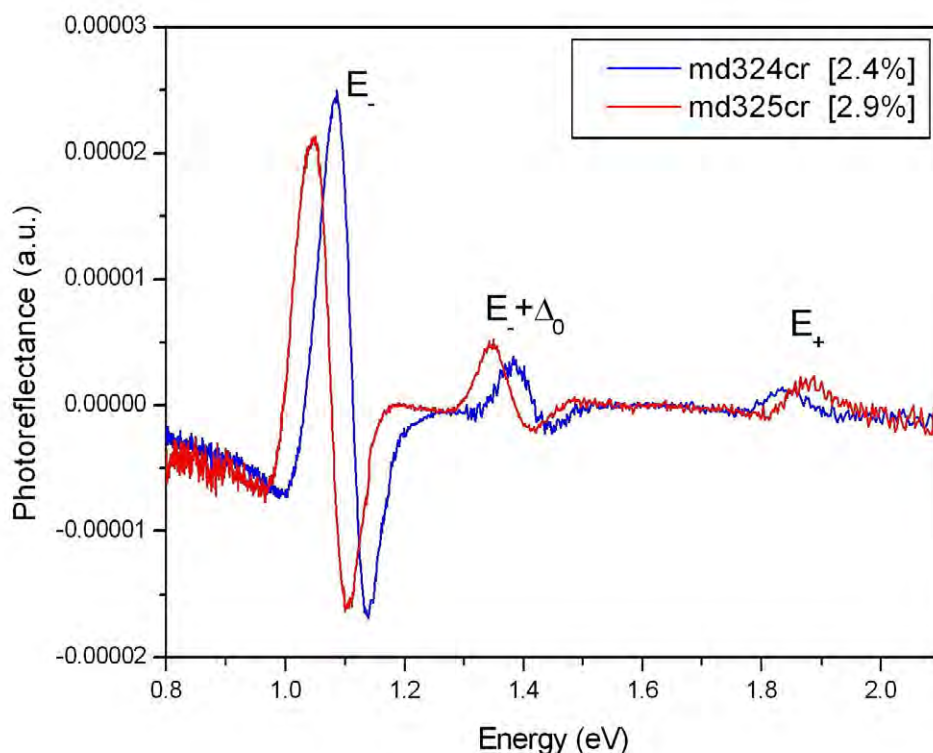


Fig. 5.7: Medidas de fotorreflectancia para dos muestras de GaAsN, md324 y md325, con diluciones de 2.4% y 2.9% respectivamente.

Hasta ahora solo hemos hecho una descripción fenomenológica del comportamiento observado. No obstante, y gracias a que se ha desarrollado el modelo BAC podemos contrastar nuestros resultados experimentales con aquellos descritos según el modelo teórico. Hay que decir que el modelo BAC ha de considerarse semi-empírico ya que uno de sus parámetros, V , ha de estimarse de manera experimental. La ecuación 5.1 muestra las relaciones de dispersión para la aleación $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en función de la concentración de nitrógeno, x , a temperatura ambiente. Para esta aleación se tiene que

$E^C(k)=1.42\text{eV}$, $E^L=1.65\text{eV}$ y un parámetro de acoplamiento $V=2.7$ estimado de manera experimental [Wu02].

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left\{ [E^C(k) + E^L] \pm \sqrt{[E^C(k) - E^L]^2 + 4 \cdot V^2 \cdot x} \right\} \quad (5.1)$$

En la figura 5.8 se puede apreciar una comparación entre el modelo BAC (para la aleación GaAsN) y las transiciones energéticas observadas mediante PR (a temperatura ambiente) para las muestras MD324 y MD325. La determinación de la posición en energías de las transiciones observadas en PR se realizó mediante el método de ajuste de los tres puntos de Aspnes [Asp71]. En primera aproximación, se puede apreciar como los valores para las transiciones E- (IB) para ambas muestras se corresponden de manera satisfactoria con el modelo predicho según el BAC. No obstante, las transiciones asociadas al “*spin-orbit splitting*” muestran una ligera desviación, respecto del modelo BAC, para ambas muestras. Por último, las transiciones relacionadas con la banda E+ (CB) parecen desviarse significativamente respecto de lo predicho por el modelo. Tratándose el BAC de un modelo semi-empírico donde el parámetro V de la ecuación 5.1 fue determinado sobre muestras similares a las analizadas aquí, es notorio señalar aquí la sorprendente dispersión de los resultados obtenidos. De los resultados presentados en la figura 5.8 parece desprenderse que sea posible que el parámetro V (ec. 5.1) para las muestras GaAsN aquí analizadas no se corresponda con el obtenido ($V=2.7$) y publicado con anterioridad [Wu02]. Otros autores [Kud03] han presentado para la aleación GaAsN valores de V de 2.3 y 2.5 según se realice, o no, un recocido sobre la muestra. La variabilidad de las relaciones de dispersión obtenidas según las muestras analizadas (bajo un comportamiento de desdoblamiento análogo) podría indicar la presencia de dopantes no intencionados, inhomogeneidad de las muestras (formación de agrupamientos de átomos de nitrógeno o “*clusters*”) u otros efectos relacionados con el proceso de obtención de estas aleaciones.

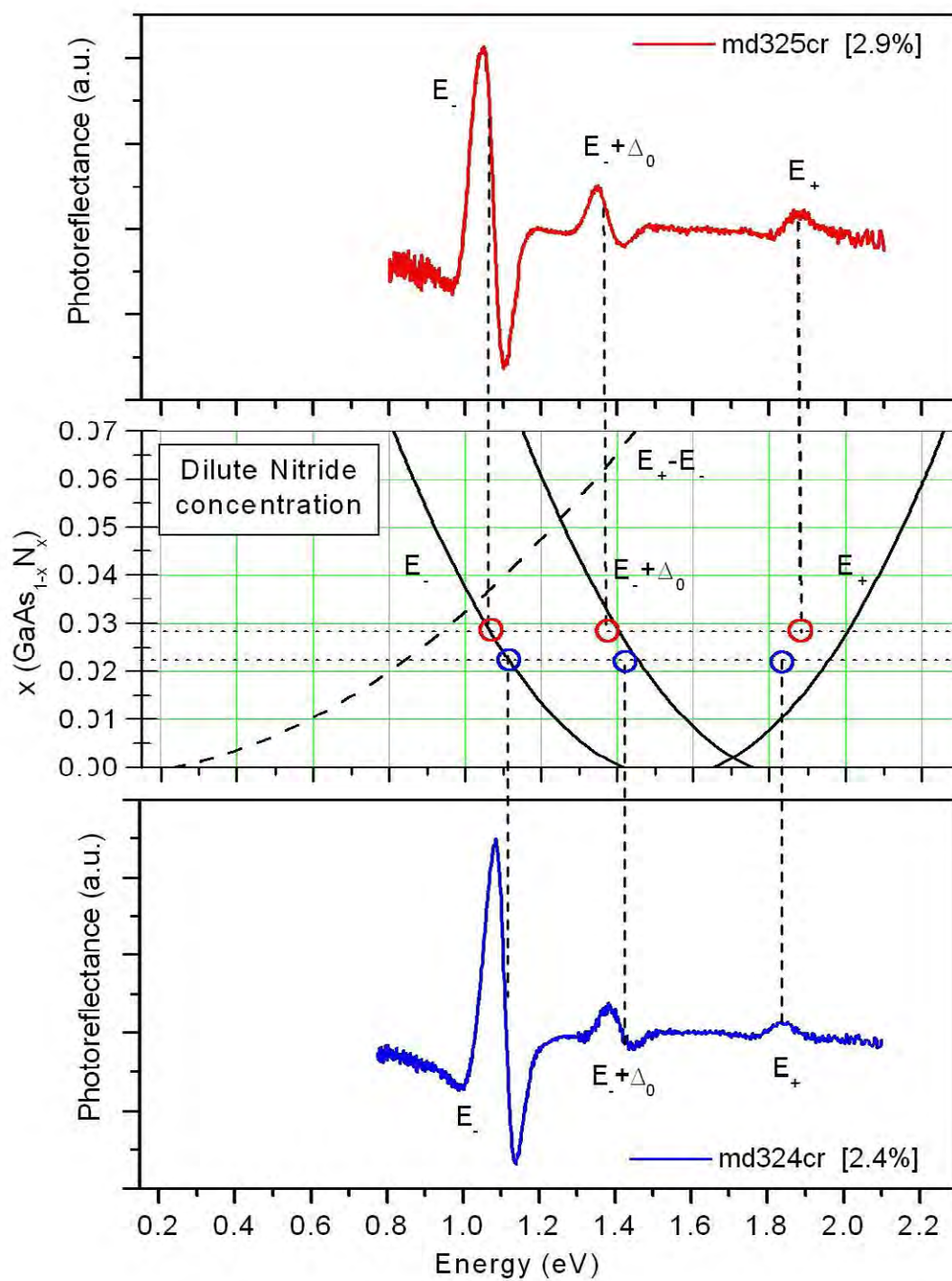


Fig. 5.8: Medidas de PR (photoreflectance) y comparación con el modelo BAC para las muestras de GaAsN md324 y md325.

En cuanto al carácter multi-banda propuesto para estas aleaciones, es importante señalar que en la figura 5.8 no se aprecia señal alguna asociada a la transición de la IB a la CB. En particular para la muestra md325cr (con 2.9% de N), y según el modelo BAC, debería de observarse esta transición en torno a 0.93eV. *¿Podría la transición IB \rightarrow CB ser indirecta?*, como se comentó en el Capítulo III, la técnica de PR resuelve transiciones directas en el espacio de momentos. Los espectros PR para GaAsN analizados muestran transiciones $E+$ y $E-$ directas, de manera que es probable que la transición de la IB a la CB sea indirecta [Cua01] y no observable mediante PR. *¿Podría la transición IB \rightarrow CB no observarse por un efecto de vaciado de portadores en las bandas?*, en el próximo apartado analizaremos esta posibilidad (así como la de la naturaleza indirecta de la transición) mediante medidas de transmisión sobre las muestras analizadas.

Como hemos visto hasta ahora, parece ser que en las muestras analizadas existe una desviación respecto del modelo BAC sobre todo para la transición $E+$. Con el propósito de evaluar esta dispersión en detalle, la figura 5.9 muestra nuestras medidas (cuadrados negros) frente al modelo semi-empírico BAC.

En la figura 5.9 también se muestran los resultados experimentales obtenidos por otros autores (con técnicas de PR y PL) para la transición $E+$ a baja temperatura [Flu07, Tan06, Fran03] y temperatura ambiente [Wu02, Per99]. Las medidas realizadas a temperatura ambiente (comparables a nuestros resultados) presentan una clara dispersión respecto al modelo BAC para el GaAsN. Este hecho nos garantiza que la desviación observada en nuestras medidas no es un caso aislado. En cuanto a las medidas realizadas a bajas temperaturas, se puede observar una dispersión menor de los resultados.

Por otro lado, aunque estas medidas a bajas temperaturas, no pueden compararse con el modelo BAC a temperatura ambiente presentado, hay que decir que parecen seguir una tendencia lineal con la concentración de nitrógeno y no curva como predice el BAC. Este hecho ha sido apuntado con anterioridad por otros autores [Per99, Fran03, Flu07] que a su vez son contrarios a la interpretación de la aleación GaAsN como material multi-banda.

Sea como fuere la relación del pico $E+$ con la concentración de nitrógeno, hay que señalar que debería observarse una evolución continua (lineal o curva) para los resultados

mostrados para una misma referencia. Todas estas desviaciones pueden deberse a una mala estimación de las concentraciones de nitrógeno. Las condiciones experimentales pueden haber influido también, así como la extracción de los datos respecto de la literatura¹. Por otro lado, se presupone calidad cristalina y homogeneidad de las muestras analizadas, pero es probable que existan conglomerados de N o “clusters” que pudieran modificar localmente los resultados obtenidos.

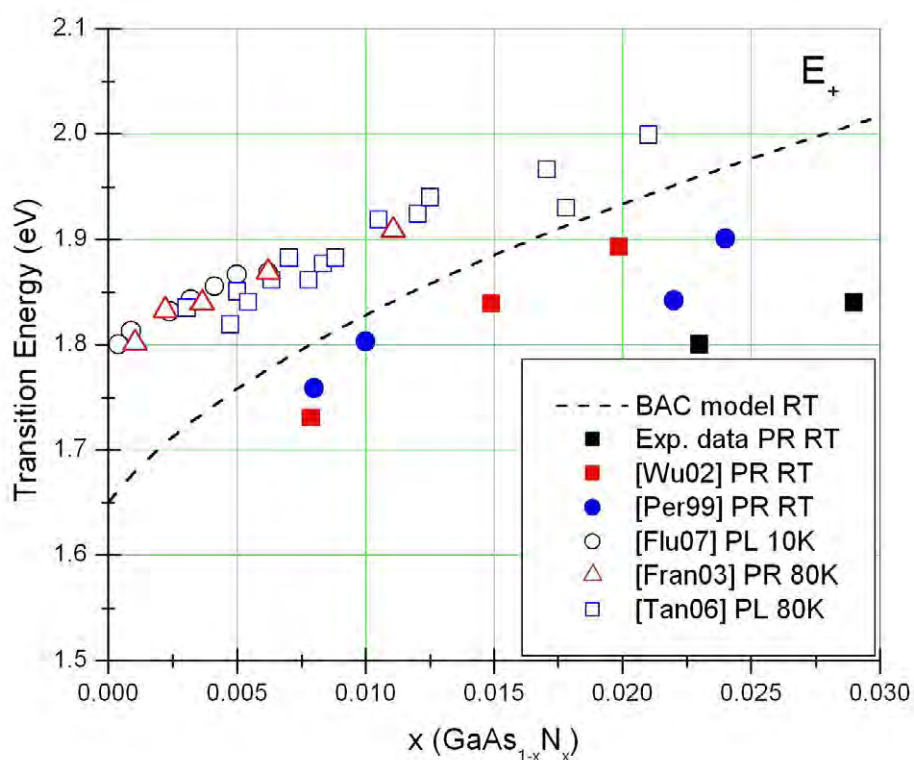


Fig. 5.9: Medidas de experimentales para la transición E_+ obtenidas en diferentes trabajos publicados. También se muestra (línea rayada) la predicción teórica según el modelo BAC.

A partir del análisis realizado parece claro que la transición E_+ presenta una importante y directa dependencia con la concentración de nitrógeno en la aleación GaAsN. Por otro lado, atendiendo a la dispersión de los resultados obtenidos esta relación

¹ Se ha realizado mediante la aplicación Digitizer integrada en el programa Microcal Origin 6.0.

de $E+$ con N no parece trivial ni parece estar bien descrita cuantitativamente (que no cualitativamente) por el modelo BAC.

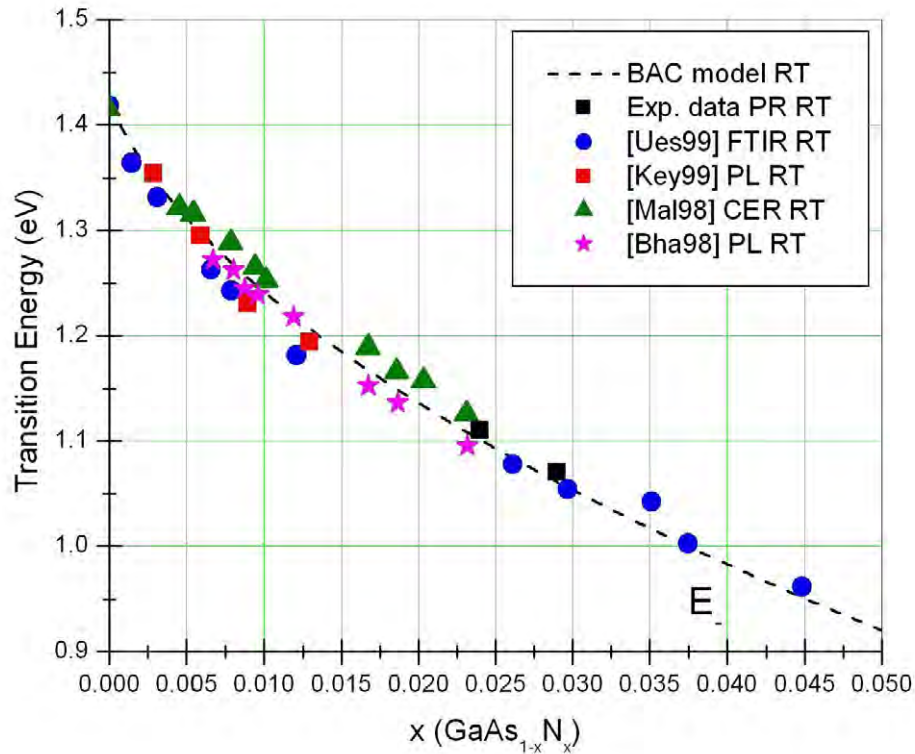


Fig. 5.10: Medidas de experimentales para la transición $E-$ obtenidas en diferentes trabajos publicados. También se muestra (línea rayada) la predicción teórica según el modelo BAC.

Del mismo modo que procedimos para la transición $E+$ (CB), analizaremos ahora el comportamiento de la transición $E-$ (IB) con la concentración de nitrógeno. En la figura 5.10 puede apreciarse nuestras medidas (cuadrados negros) frente al modelo semi-empírico BAC, así como valores estimados por otros autores mediante diferentes técnicas (detalladas en el recuadro de la figura) a temperatura ambiente [Ues99,Key99,Mal98,Bha98]. Sorprendentemente (si atendemos a lo observado para la transición $E+$) el modelo BAC describe de manera muy satisfactoria la evolución de $E-$ (potencial IB) con la concentración de nitrógeno para la aleación GaAsN. La mayoría de autores presentan una relación cuasi-lineal a medida que la concentración de N aumenta.

Nuestros resultados experimentales (cuadros negros en la gráfica) también se corresponden satisfactoriamente con el modelo BAC presentado. Es notorio señalar que el valor de acoplamiento $V=2.7$ (en la ecuación 5.1), que no era capaz de ajustar nuestras mediciones para el pico $E+$, ahora sí parece el adecuado para explicar la evolución de la transición $E-$.

Algo sobre lo que no se ha hecho comentario alguno hasta el momento, y que se evidencia en las figuras 5.9 y 5.10, es que la validez del modelo BAC está restringida a aleaciones de GaAsN diluidas. En la figura 5.11 puede apreciarse este hecho con mayor claridad. El BAC no es capaz de ajustar correctamente los valores obtenidos para diluciones de hasta un 15% de N en GaAs obtenidas en [Bi96]. En cualquier caso hay que mencionar que sobre las aleaciones de GaAsN presentadas en [Bi96] se sospecha que las muestras no eran de calidad [Wal08].

Como se comentó en el Capítulo II de esta Tesis, experimentalmente se obtiene que la banda prohibida de una aleación con la composición, x , evoluciona y se puede describir mediante un arqueamiento característico descrito por el parámetro b (del inglés “*bowing*”) según la ecuación:

$$E_g^{AB}(x) = (1-x) \cdot E_g^A + x \cdot E_g^B - b \cdot x \cdot (1-x) \quad (5.2)$$

Donde E_g^A y E_g^B representan en energías las bandas prohibidas del material o compuesto A y B respectivamente. Valores típicos para el parámetro b son de entre 0 y 1 para la mayoría de aleaciones [Van70]. No obstante, tal y como muestra la figura 5.11 se han estimado teórica [Wei96] y experimentalmente [Wei96,Kon92,Wey92,Wu02c] valores para b de entre 14 y 20 para aleaciones GaAsN con contenido de N<1.6%. También, con el ánimo de explicar este singular comportamiento se ha sugerido que el parámetro b sea una función de la concentración x [Bi96,Wei96,Tis02] en vez de una constante como ocurre para la mayoría de las aleaciones conocidas [Van70].

Los singulares valores del parámetro de arqueamiento obtenidos para estas aleaciones (a bajas diluciones) no son capaces, como se aprecia en la figura, de explicar la posible evolución de las bandas a altas concentraciones. Todas las predicciones conllevan

una extinción del *bandgap* fundamental (o de la transición E- según el BAC) para concentraciones de $N < 30\%$.

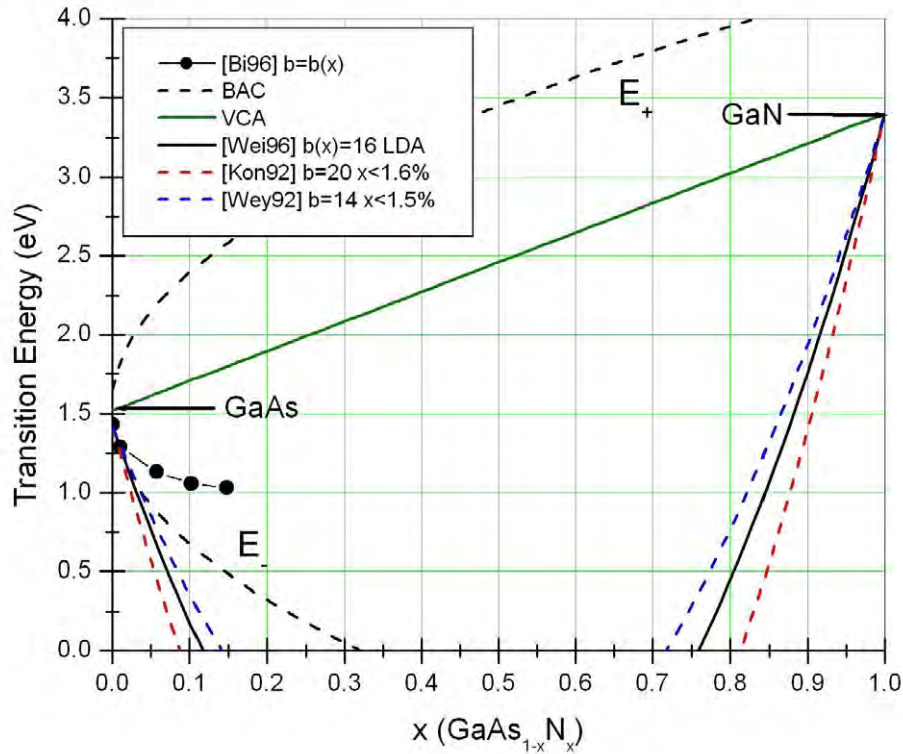


Fig. 5.11: Estimaciones teóricas y experimentales de la evolución de la transición E- con la concentración de N para la aleación GaAsN. En la caja se muestran los valores para el "bandgap bowing" según las diferentes aproximaciones. En verde, se presenta la aproximación sugerida por el modelo VCA ("Virtual Crystal Aproximation").

Hasta ahora hemos analizado el comportamiento de las transiciones descritas por el modelo BAC en función de la concentración de nitrógeno. Hemos encontrado que la transición E- se comporta mejor (atendiendo al BAC) con la incorporación de N que la transición E+. Hay que señalar que, como apuntamos con anterioridad, varios autores han explicado las transiciones observadas en la aleación GaAsN [Tim06,Per99,Fran03,Flu07] como un semiconductor convencional (de un solo *bandgap*) relacionando la transición E- con el borde de absorción fundamental ($VB \rightarrow CB$) y la transición E+ con una transición

directa de mayor energía en el espacio de momentos entre la VB y la CB de la aleación. Varios trabajos han observado desdoblamiento de la transición $E1$ (relacionada con la presencia del GaAs) entorno a 3eV [Tis02a] o un desdoblamiento de la transición $E-$ (IB) entorno a 1eV [Ego03,Ged07,Zha00], ambos desdoblamientos han sido atribuidos a efectos de tensión en el crecimiento de la aleación GaAsN sobre GaAs. Aunque en nuestros espectros no se ha observado de manera directa dicho desdoblamiento del nivel $E-$, podemos discutir su existencia mediante ajustes teóricos sobre las medidas PR realizadas.

Como se comentó en el capítulo III de esta Tesis, el análisis de los espectros de de PR ($\Delta R/R$) puede realizarse a través del ajuste de los picos característicos obtenidos a través de la ecuación general:

$$\frac{\Delta R}{R}(E) = \text{Re} \left(\sum_{j=1}^p \left[C_j \cdot e^{i\theta_j} \cdot (E - E_{g,j} + i\Gamma_j)^{-m_j} \right] \right) \quad (5.3)$$

Donde p es el número de singularidades, $Ce^{i\theta}$ es la amplitud compleja que engloba los coeficientes de Seraphin y otros parámetros [Asp73], E_g es la energía de la transición y Γ su ensanchamiento. Por último, el parámetro m indica el tipo de singularidad (o punto crítico) bajo análisis, y nos da información acerca de la naturaleza confinada ($m=2$) o no ($m=2.5$) de la transición a la que hace referencia [Car69]. En la figura 5.12 se muestran los ajustes realizados según la ecuación 5.3 para la muestra MD324Cr ([N]=2.4%) teniendo en cuenta 3 y 4 transiciones respectivamente dentro del rango analizado. Se obtiene un ajuste mejor cuando se considera que la transición $E-$ realmente está compuesta por dos contribuciones ($R^2=0.955$) en vez de una ($R^2=0.835$). Por otro lado los valores de m obtenidos ($m_{E-1} = 2.00 \pm 0.07$ y $m_{E-2} = 2.02 \pm 0.05$) a través del ajuste parecen indicar la existencia de un confinamiento para los portadores asociados a las dos transiciones relacionadas con el pico $E-$. Estos resultados pueden corroborar por lo tanto las observaciones hechas por otros autores [Ego03,Ged07,Zha00].

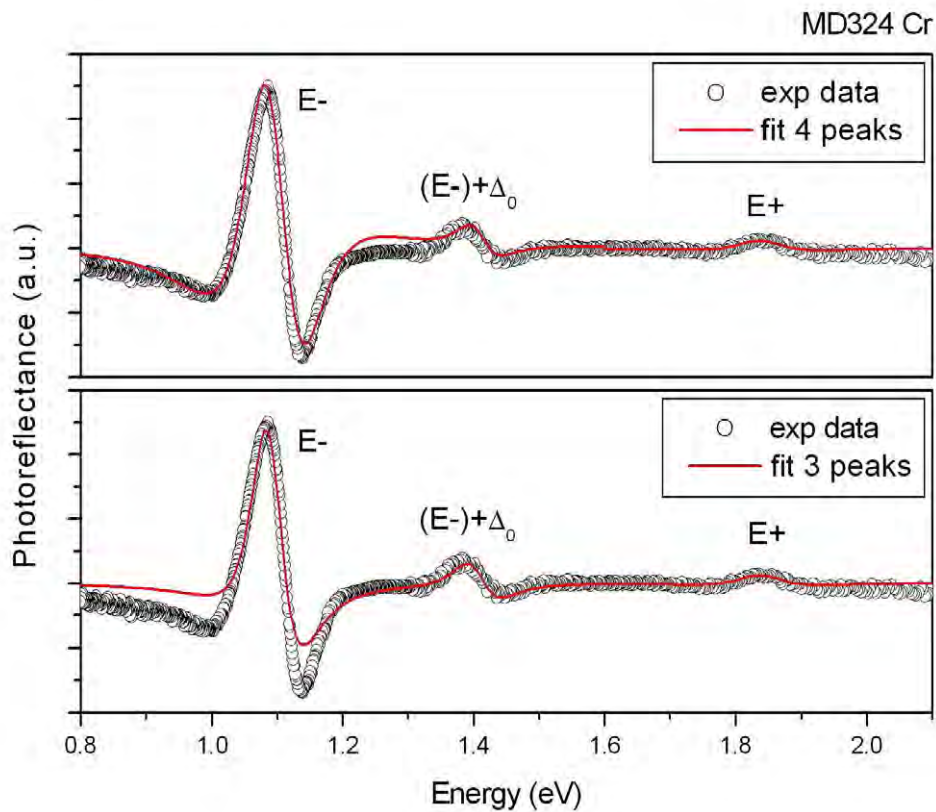


Fig. 5.12: Medidas de PR para la muestra GaAsN MD324Cr y ajustes considerando que la transición E- este formada por uno o dos picos respectivamente.

Para concluir este apartado en lo referente al análisis de los espectros de PR presentados, es notorio señalar que no se ha observado en ninguna de las muestras señal proveniente del substrato de GaAs sobre el cual se depositó el GaAsN. Si recordamos que el mecanismo por el cual se obtienen “picos” en las técnicas de modulación (ver Capítulo III) está relacionado con la modulación de las facetas e inter-caras de los materiales bajo análisis, necesariamente cabría esperar señal del GaAs en la interfaz entre substrato y GaAsN. Una posible explicación sería que el láser utilizado para las medidas de PR (150mW HeCd laser: 422nm) solo estuviera muestreando en superficie el material GaAsN. Se comprobó que tal afirmación era incorrecta ya que hasta un 20% de la radiación incidente (equivalente a unos 30mW) actuaría a una profundidad de 3 micras

mientras que la interfaz GaAsN-GaAs para las muestras analizadas oscilaba entre 1 y 2 micras. Varios autores han presentado medidas de modulación para muestras de GaAsN observando señal del GaAs [Gra06,Ged07], en esos casos entre substrato y GaAsN se había crecido epitaxialmente una capa de GaAs, de manera que existía una faceta GaAs(MBE)-GaAs(substrato) modulable y observable mediante PR. Este resultado podría indicar procesos de difusión del nitrógeno a través de la interfaz GaAsN / GaAs, y en definitiva una interfaz no abrupta entre los materiales.

Por último, quisiéramos indicar que durante la estancia realizada, medidas de fotoluminiscencia a baja temperatura se intentaron realizar sin éxito para estas muestras. No obstante, como quedó de manifiesto en las figuras 5.9 y 5.10, varios autores [Tan07,Flu07,Tan06,Key99,Bha98,Fran98] han obtenido emisión PL (incluso a temperatura ambiente) para las dos transiciones , $E+$ y $E-$, definidas según el modelo BAC.

5.2.2 Análisis de la transmisión para la aleación GaAsN

Mediante un espectrómetro (Perkin-Elmer Lambda 950) se realizaron medidas de transmisión para las muestras de GaAsN presentadas previamente, entiéndase, muestras MD324 y MD325 con contenidos de N de 2.4% y 2.9% respectivamente. En la figura 5.13 se pueden apreciar las curvas de transmisión para ambas muestras. En la gráfica se muestran diferentes “escalones” en la transmisión que asociamos a diferentes absorciones en la aleación GaAsN.

El propósito por y para el cual se realizaron estas medidas de transmisión fue el de analizar algunos comportamientos anómalos evidenciados con las medidas de PR mostradas en el apartado anterior. Mediante PR se observaba la transición VB→CB (relacionada con $E+$) y las transición VB→IB (relacionada con $E-$) pero no se observaba la transición de IB→CB. Este hecho se asoció con: (i) a la naturaleza indirecta de la transición o, (ii) a un efecto de vaciado de portadores en la IB.

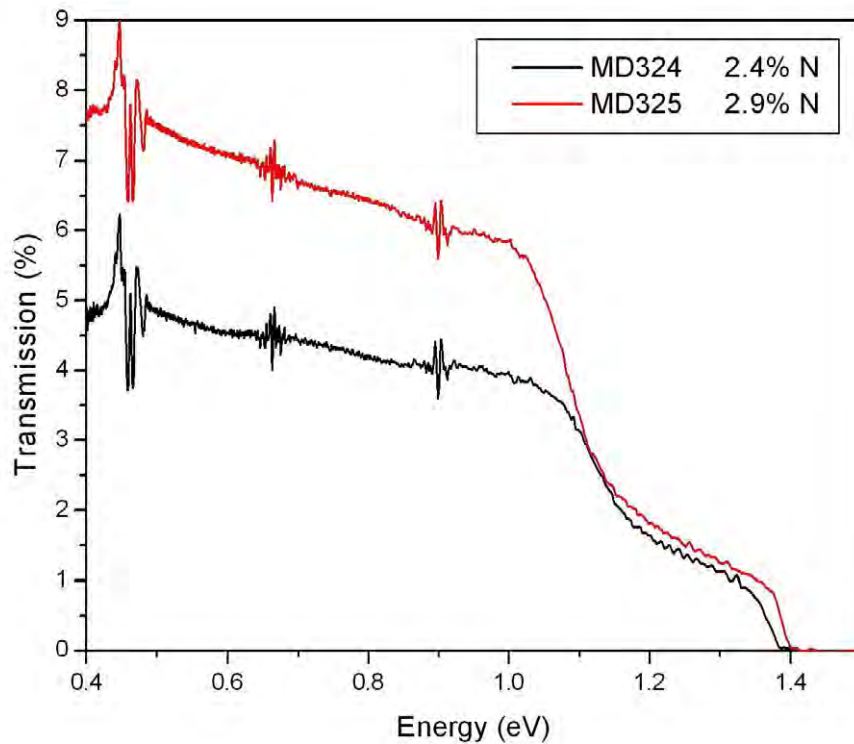


Fig. 5.13: Medidas de transmisión para muestras GaAsN con distintas concentraciones de N.

La figura 5.14 trata de evaluar mediante transmisión la posible existencia de una transición indirecta asociada con la presencia de la IB. Según el modelo BAC, que considera estos materiales como materiales IB, deberían de obtenerse al menos cuatro escalones de transmisión para la aleación GaAsN (aunque alguna de ellas tuviera carácter indirecto). Como se muestra en la figura, las transiciones denotadas del 1 al 3 parecen mostrar cambios de transmisión que asociamos a cambios en la absorción. Por el contrario, la transición 4 (relacionada con la transición $IB \rightarrow CB$) no muestra un cambio en la transmisión de la muestra. Esto parece indicar la no existencia de un borde de absorción a esa energía y por lo tanto la no naturaleza de este material como material IB. En este punto, habría que tener en cuenta la posibilidad de que la transición de la IB a la CB estuviera dominada por un pequeño coeficiente de absorción (como ocurría en las

muestras basadas en puntos cuánticos) de manera que no se apreciase un cambio de curvatura en la medida de transmisión.

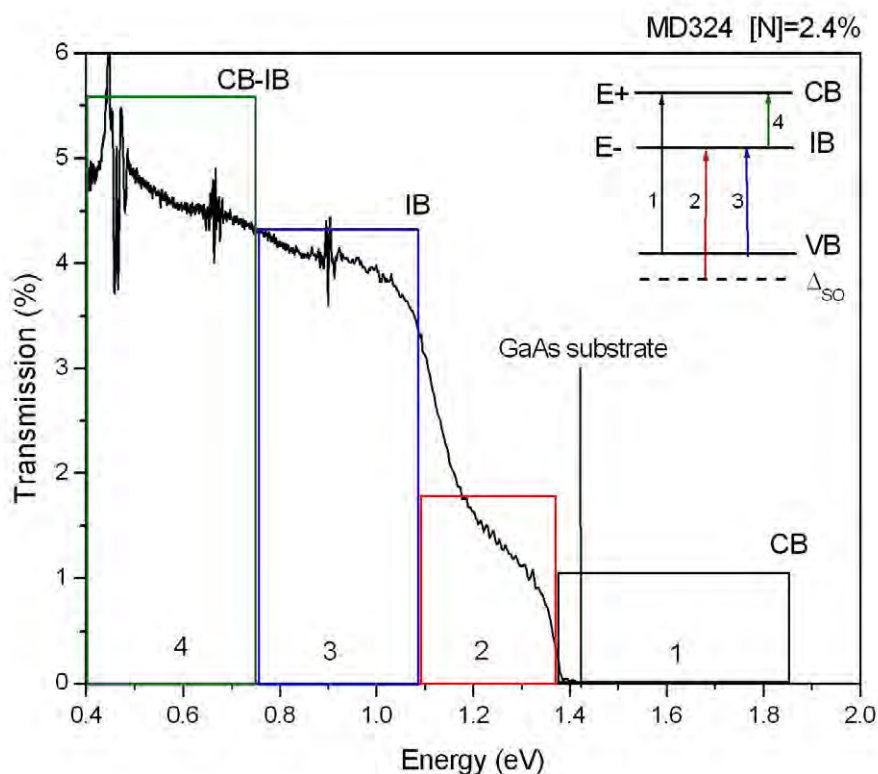


Fig. 5.14: Medidas de transmisión para GaAsN frente al modelo BAC.

Como habíamos comentado, tal vez la no observación de la transición $IB \rightarrow CB$ mediante PR (y también ahora mediante transmisión) pudiera estar relacionada con efectos de llenado/vaciado de portadores en la banda intermedia. Para evaluar este posible fenómeno se realizaron dos medidas de transmisión con y sin la iluminación extra de un haz laser (2mW HeNe: 632nm), ver figura 5.15. El propósito era el de cambiar las condiciones de llenado de bandas bajo iluminación y observar algún cambio de curvatura para la transición de la IB a la CB.

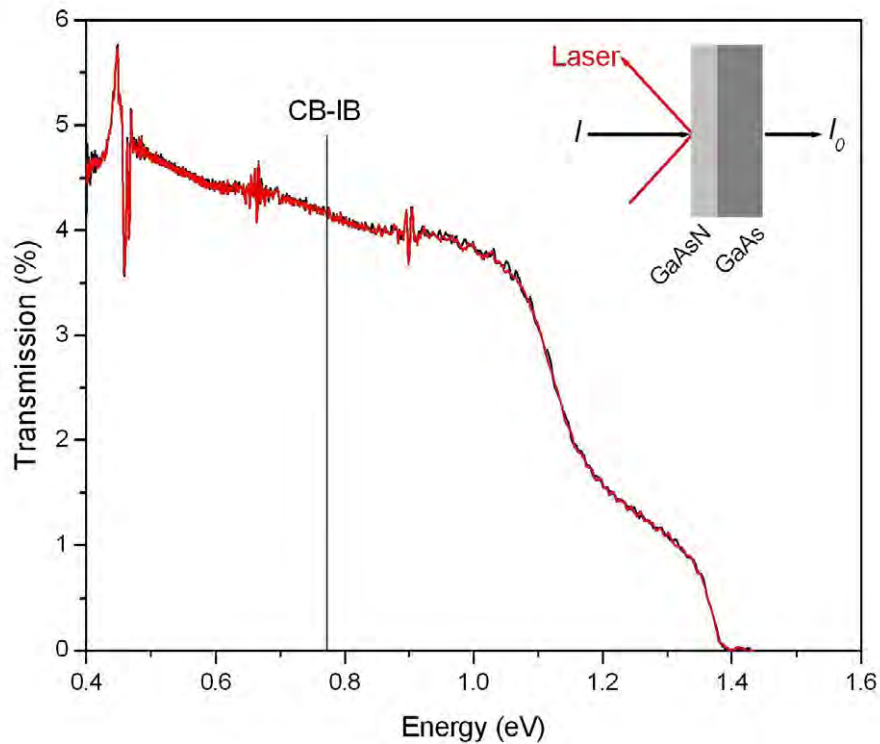


Fig. 5.15: Medidas de transmisión para GaAsN en condiciones normales y bajo iluminación extra de un laser HeNe.

Como muestra la figura 5.15 el espectro de transmisión de la muestra bajo iluminación se corresponde con el de la muestra sin ella. Esperabamos un cambio de curvatura que no se ha producido. Este hecho, junto con todo lo expresado con anterioridad nos hace dudar sobre la existencia de la transición $IB \rightarrow CB$ y por ende del carácter multi-banda propuesto para estas aleaciones.

5.2.3 Eficiencia límite teórica para una IBSC basada en HMA

En el trabajo de Luque y Martí [Luq97] se había presentado un análisis sobre la eficiencia óptima de conversión fotovoltaica de una célula solar de banda intermedia. Esta eficiencia fue estimada en torno al 63% (bajo máxima concentración) para unas

transiciones definidas por energías de $VB \rightarrow CB = 1.95\text{eV}$ y $IB \rightarrow CB = 0.71\text{eV}$. En el artículo antes mencionado no se hace referencia a ningún sistema particular, y no es claro que un material IB definido por esas transiciones pueda existir. En este apartado presentaremos el análisis de la eficiencia óptima para algunas de las aleaciones que han sido desarrolladas y explicadas conforme al modelo BAC [Can08b].

Como se ha comentado con anterioridad, el origen de la IB, en HMA's como la aleación $\text{III-N}_x\text{-V}_{1-x}$, se ha explicado a través del modelo BAC como un desdoblamiento de la CB debido a la presencia de un nivel resonante, relacionado con la presencia del nitrógeno, por encima del *bandgap* del material anfitrión [Wu02]. De esta manera, las nuevas bandas debidas a la presencia del nitrógeno en la aleación y denominadas E_+ y E_- poseen unas energías de dispersión en función de la concentración de nitrógeno, x , dadas por:

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left\{ [E^C(k) + E^L] \pm \sqrt{[E^C(k) - E^L]^2 + 4 \cdot V^2 \cdot x} \right\} \quad (5.4)$$

Donde $E^C(k)$ es la energía asociada a la banda prohibida del material implantado, y E^L es la energía de los estados localizados provenientes de la impureza. El acoplamiento entre estados localizados y estados de la banda de conducción está descrito mediante un parámetro ajustable V . Conocidas las relaciones de dispersión de estos materiales multi-banda es posible estimar el valor óptimo de eficiencia para IBSCs (según el modelo presentado en [Luq97]) formadas con estos materiales en función de la concentración de nitrógeno en la aleación, aspecto que, como hemos visto, modula la posición de las bandas CB e IB.

Entre los diferentes materiales HMA's que se han propuesto, analizamos las aleaciones ternarias $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ y $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ y sus respectivas cuaternarias $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ y $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x-y}\text{As}_y$. Esta selección se realizó conforme a consideraciones prácticas. Añadir indio a $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ o arsénico a la aleación $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ permite realizar crecimientos epitaxiales libres de defectos sobre sustratos comercialmente disponibles. De esta

manera la aleación $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ puede crearse libre de defectos² sobre GaAs (para $y \sim 3x$) o germanio. También puede ser crecida sobre $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, aleación que probablemente representa el mejor candidato para la realización de los emisores p y n que han de emparejar al material IB en las IBSCs. Por otro lado, la aleación multi-banda $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x-y}\text{As}_y$ puede ser crecida libre de defectos sobre silicio.

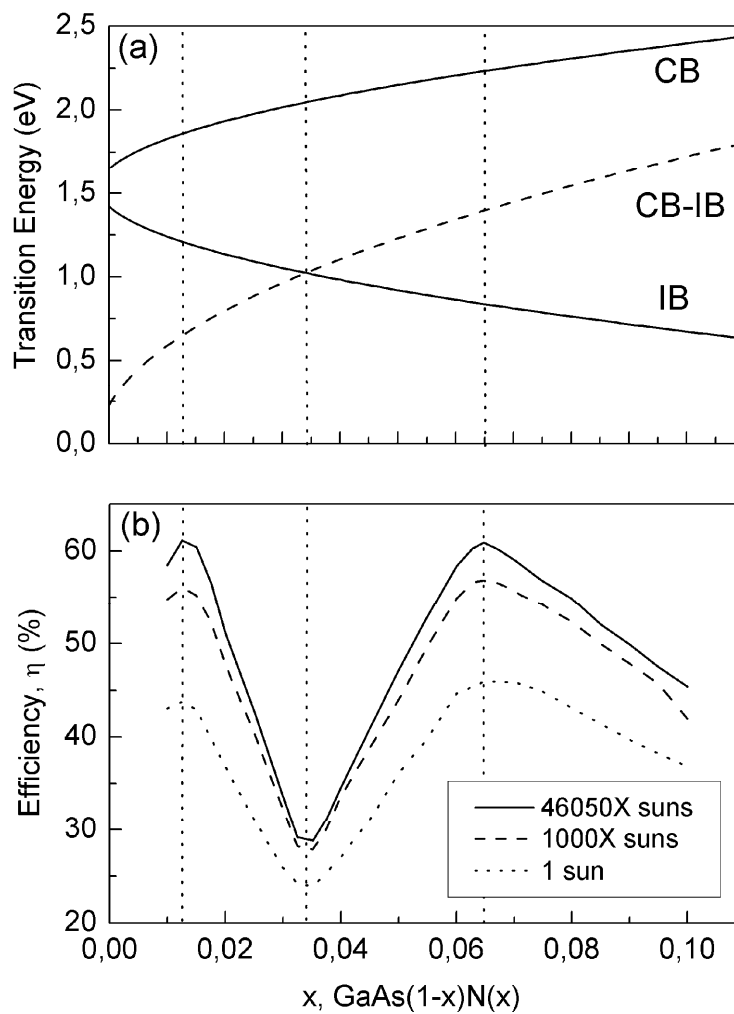


Fig. 5.16: (a) Principales transiciones predichas según el modelo BAC en función del contenido de nitrógeno para la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. (b) Curvas ideales de eficiencia como función del contenido de nitrógeno en la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ para diferentes concentraciones ópticas.

² La principal característica promotora de defectos es un desajustamiento entre las constantes de red de los materiales crecidos.

La figura 5.16(a) muestra las relaciones de dispersión para la aleación $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ en función de la concentración de nitrógeno según la ecuación (5.4) a temperatura ambiente. Para esta aleación se tiene que $E^C(k)=1.42\text{eV}$, $E^L=1.65\text{eV}$ y un parámetro de acoplamiento $V=2.7$, estimado este último de manera experimental en [Wu02]. La figura 5.16(b) presenta la eficiencia, estimada según el modelo presentado en [Luq97], en función de la concentración de nitrógeno. La gráfica muestra eficiencias ideales (en el límite radiativo) para el material IB considerado bajo concentraciones luminosas de 1x, 1000x y 46050x. Remarcar la presencia de dos máximos de eficiencia obtenidos dentro del rango de concentración de impureza aquí analizado, $x \in [0,0.1]$. El máximo de eficiencia de 61.1% se obtiene para una concentración de nitrógeno de 1.25%. Este resultado presenta el mejor escenario atendiendo a razones prácticas, ya que hasta la fecha, solo se han desarrollado muestras libres de defectos para aleaciones diluidas de $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$.

La Tabla V.1 muestra la concentración óptima de nitrógeno, las energías de las transiciones y los máximos de eficiencia obtenidos (radiación solar como un cuerpo negro a 6000K y temperatura de célula de 300K) para las aleaciones analizadas.

Muestra	[N] x (%)	Eficiencia a 1000 soles (%)	Eficiencia a 46050 soles (%)	VB→CB (eV)	VB→IB (eV)
$\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$	1.25	56.0	61.1	1.85	1.21
	3.41	26.5	28.0	2.04	1.02
$\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$	3.21	50.5	53.7	3.09	1.83
	6.18	7.6	8.7	3.28	1.64
$\text{In}_{3x}\text{Ga}_{1-3x}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$	1.21	56.0	61.7	1.83	0.65
	2.92	25.5	29.1	1.97	0.98
$\text{GaN}_x\text{As}_{1-x-0.4}\text{P}_{0.4}$	2.25	56.5	60.2	2.32	1.45
	4.16	18.1	19.8	2.50	1.25

Tabla V.1: Contenido óptimo de nitrógeno y energías de las transiciones para la concentración que define los máximos de eficiencia en las aleaciones HMAs analizadas. También se muestran la eficiencia y contenido de N para el caso en el que la IB se localiza justo en el punto medio del ancho de banda prohibido.

Los valores de $E^C(k)$, E^L y V para los HMAs analizados puede encontrarse en la literatura [Wu02,Wu02b,Ski01,Yu06]. Las concentraciones de nitrógeno que conllevan la presencia de la IB en el centro del *bandgap* para la aleación, así como el valor mínimo de la eficiencia en este caso (cuando la absorción selectiva es considerada), se presentan también en la Tabla V.1.

Como conclusión, podríamos decir que los resultados aquí presentados definen de manera precisa las concentraciones de nitrógeno a emplear en aleaciones III-N-V con el propósito de desarrollar IBSCs de alta eficiencia. La práctica totalidad de los materiales IB analizados presentan eficiencias superiores al 60% para bajas diluciones de nitrógeno y alta concentración. Es la primera vez que estimaciones de este tipo se realizan sobre potenciales materiales multi-banda desarrollados en la práctica.

5.3 Materiales IB en volumen frente al modelo ideal

Debido a la ausencia de resultados derivados de la caracterización de los sistemas basados en titanio, Si:Ti y GaP:Ti, no hemos sido capaces de concluir nada acerca de la eventual naturaleza IB de estas aleaciones. Por otro lado, las aleaciones basadas en la inserción de manganeso en InGaN, sin presentar señales relacionadas con la presencia de una IB, tampoco mostraron las transiciones asociadas con el material anfitrión. Los resultados obtenidos nos sugieren que las muestras basadas en la inserción de metales de transición analizadas en esta Tesis tenían una pobre calidad cristalina.

Para evaluar el carácter IB de la aleación $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ procederemos de la misma manera que hicimos para el sistema QD-IB en el capítulo anterior. Es decir, contestando a una serie de preguntas que nos iremos formulando.

- i. ¿Qué cabría esperar de los resultados experimentales para un material IB ideal tras la aplicación de las técnicas empleadas?*

Atendiendo al modelo presentado en [Luq97] podemos predecir de manera teórica los resultados experimentales que debieran obtenerse mediante las técnicas empleadas en esta Tesis. En la figura 5.17 pueden observarse los espectros de PL y PR que deberíamos obtener, en primera aproximación, para un material IB ideal como el presentado en [Luq97]. Las gráficas muestran tres transiciones directas de carácter radiativo, absorción selectiva de fotones y coeficientes de absorción idénticos para las diferentes transiciones. Respecto a las absorciones detectadas por PR tendríamos que todas ellas tendrían carácter de tercera derivada [Car69,Asp73] tal y como ocurre para bandas de energía frente a niveles localizados.

Obviamente, para los materiales analizados en este Capítulo esperamos posiciones energéticas de las transiciones en otras energías definidas por los materiales bajo análisis. Además, teniendo en cuenta que aproximaciones (realizadas en el modelo ideal) como la absorción selectiva de fotones se alejan de la realidad, hay que decir que en la práctica esperamos modificaciones en el ensanchamiento e intensidades relativas de las transiciones características. Se han realizado estudios más formales para predecir el espectro PL esperado [Eki05] para un material IB.

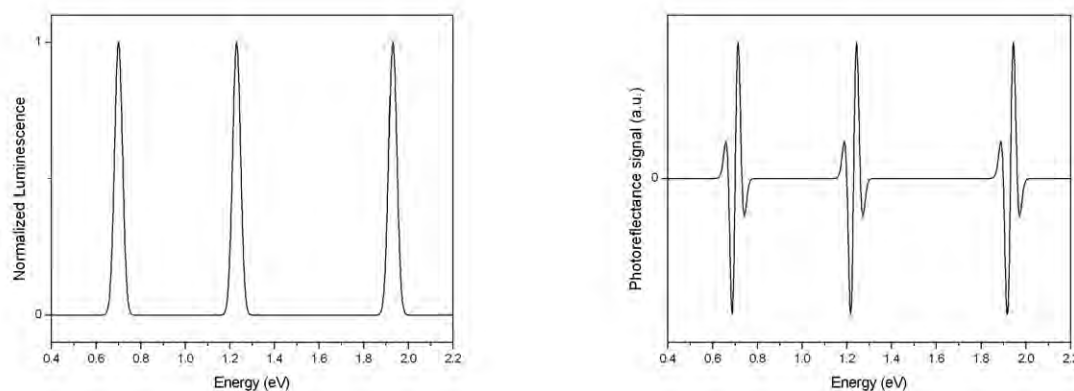


Figura 5.17: Señales teóricas PL y PR para un material de banda intermedia descrito según el modelo ideal.

Si ocurriera que alguna de las transiciones fuera de carácter indirecto, se espera que su “pico” asociado no sea observable por PR o PL. No obstante debería de

evidenciarse mediante medidas de transmisión como un cambio de curvatura a la energía correspondiente.

ii. ¿Qué resultados experimentales hemos obtenido para la aleación $GaAs_{1-x}N_x$?

El análisis de los espectros de PR sobre la aleación GaAsN ha revelado dos transiciones directas relacionadas, según el modelo BAC, con las absorciones de la $VB \rightarrow CB$ ($E+$) y de la $VB \rightarrow IB$ ($E-$). También han mostrado que la transición $E-$ está definida por dos “picos” que algunos autores han relacionado con efectos de tensión entre el material GaAsN y el material GaAs operando como sustrato. Se realizaron medidas de PL sin éxito, aunque otros autores han mostrado el carácter radiativo de las transiciones evidenciadas por nosotros mediante PR. El modelo BAC, que considera esta aleación como un material IB, explica cualitativamente los resultados obtenidos. No obstante, cuantitativamente se ha observado que los resultados experimentales (en particular los asociados con la transición $E+$) difieren notablemente respecto de la teoría BAC.

La transición de la IB a la CB no se ha evidenciado mediante PR. Se sugirió la posibilidad de que esta transición fuera de carácter indirecto y/o estuviera dominada por efectos de llenado o vaciado de la IB. Medidas de transmisión sugirieron que no existía ningún borde de absorción relacionado con la transición $IB \rightarrow CB$, de manera que pensamos que este hecho anula el potencial carácter multi-banda para esta aleación.

Por último se ha evidenciado que el modelo BAC solo describe correctamente aleaciones con muy baja dilución de nitrógeno. Para superar este inconveniente diferentes autores han propuesto parámetros de arqueamiento (“*bowing parameters*”) dependientes de la concentración, x , en la aleación $GaAs_{1-x}N_x$.

iii. ¿Es el sistema $GaAs_{1-x}N_x$ un material de banda intermedia?

A nuestro juicio el material GaAsN no puede considerarse un material de banda intermedia si atendemos al hecho de que la transición de la IB a la CB no ha podido ser evidenciada de manera experimental.

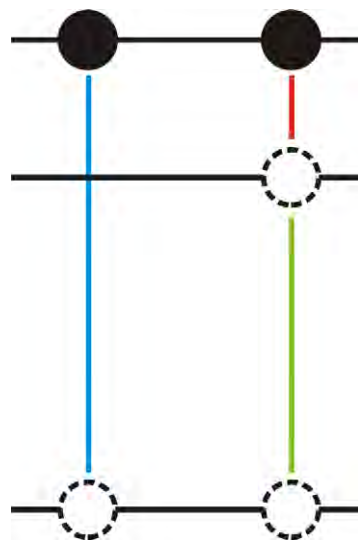
Como se comentó con anterioridad, no existe un consenso entre los investigadores que tratan esta aleación a la hora de explicar el origen de las transiciones observadas

mediante diferentes técnicas de espectroscopia. Existen dos grupos diferenciados, uno de ellos apoya el modelo BAC que considera a la aleación GaAsN y otros materiales altamente desajustados en electronegatividades (HMAs) como materiales multi-banda. Por el contrario, existe un grupo de autores críticos con el modelo BAC, que consideran la aleación GaAsN como un semiconductor convencional. Las interpretaciones realizadas por el segundo grupo de autores relacionan la denominada transición E^- con el *bandgap* fundamental del material GaAsN.

iv. *¿Puede el sistema $GaAs_{1-x}N_x$ ser empleado para realizar IBSCs de alta eficiencia?*

Si como sostiene el modelo BAC, la aleación $GaAs_{1-x}N_x$ es considerada como un material IB, y de acuerdo con el análisis de las eficiencias mostrado en el apartado 5.2.3 del presente capítulo, la respuesta a la pregunta que nos formulamos sería afirmativa. En cualquier caso, hasta la fecha existen una serie de inconvenientes prácticos, como la selección de emisores adecuados y el dopaje de los mismos, para la realización de IBSCs basadas en la aleación GaAsN. Obviamente, si por el contrario y según el análisis aquí realizado, el sistema GaAsN es considerado como un semiconductor convencional con un solo *bandgap*, debemos decir que esta aleación no permitirá realizar en un futuro IBSCs de alta eficiencia.

Capítulo VI: Conclusiones y trabajos futuros



Capítulo VI: Conclusiones y futuros trabajos

El desarrollo de células solares de banda intermedia (IBSCs) pasa por la necesidad de caracterizar las propiedades fundamentales de los denominados materiales de banda intermedia (materiales IB). Esta Tesis Doctoral ha desarrollado técnicas de caracterización capaces de evaluar algunas de las propiedades fundamentales de los materiales IB. Uno de los aspectos que diferencia a esta Tesis de otras que le han precedido es que el esfuerzo realizado se ha centrado en el análisis de materiales IB aislados, es decir, de caracterizar las propiedades de los materiales IB previa a su incorporación en un dispositivo fotovoltaico. A continuación se presentarán las conclusiones, así como, se sugerirán diferentes propuestas en lo concerniente al apartado de trabajos futuros.

6.1 Conclusiones

En este apartado presentaremos esquemáticamente los principales resultados presentados en esta Tesis Doctoral. Inicialmente haremos referencia al desarrollo de diferentes técnicas de espectroscopia y dispositivos concebidos con el propósito de caracterizar materiales IB. A continuación, presentaremos los resultados derivados de la aplicación de dichas técnicas y dispositivos para la caracterización de los diferentes materiales IB analizados en esta Tesis. Hay que comentar aquí, que pese a haber basado nuestro análisis en medidas de fotorreflectancia (PR) y fotoluminiscencia (PL) principalmente, los resultados que se obtuvieron fueron contrastados, siempre que fue posible, con otras medidas experimentales entre las que destacan: microscopías SEM, TEM y AFM; o medidas de transmisión mediante un FTIR.

A continuación se enumeran los principales logros obtenidos durante el desarrollo del trabajo que aquí se concluye:

i. Desarrollo y optimización de un equipo de espectroscopias de modulación.

Con el objeto de caracterizar los materiales de banda intermedia se desarrolló un equipo de espectroscopias de modulación. El sistema se optimizó para la técnica de modulación denominada fotorreflectancia, PR (aquella en la cual la modulación de las propiedades ópticas del material bajo análisis se realiza mediante el bombeo de luz). El desarrollo, optimización y empleo de esta técnica primó sobre otras de modulación (como la termoreflectancia, TR, o la piezoreflectancia, PzR, desarrolladas también con éxito) debido a su carácter de tercera derivada (generando estructuras más abruptas en los espectros) así como porque las muestras no necesitaban de ningún tratamiento previo o contactos para su medida.

Medidas de muestras de referencia en nuestro equipo PR y en uno similar localizado en el Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley – USA) corroboraron la fiabilidad del sistema desarrollado en el IES durante la Tesis Doctoral.

ii. Desarrollo de un dispositivo (multi-sección) capaz de evaluar el coeficiente de absorción para materiales de banda intermedia.

Atendiendo a la ley de Lambert-Beer que gobierna la absorción de la luz al atravesar un medio material, se ideó un dispositivo que denominamos “multi-sección”. Este dispositivo nos permitió evaluar el coeficiente de absorción de un material IB. Básicamente, el dispositivo multi-sección se basa en una estructura de célula a la que se añaden dos barreras de potencial entre el material IB actuando como confinadores ópticos o guías de onda. Mediante un motivo de metalización basado en múltiples secciones aisladas eléctricamente, podemos estudiar la emisión luminosa en función de la distancia recorrida por la luz (es decir la absorción del material IB) antes de escapar del dispositivo.

iii. Desarrollo de un dispositivo dual emisor-absorbente (láser-IBSC) con acoplamiento óptico y aislamiento eléctrico.

El voltaje de salida de una IBSC debe de estar definido por la transición de la banda de valencia, VB, a la banda de conducción, CB, del material de IB. Para probar este comportamiento se realizaron los dispositivos denominados “duals laser-célula”. Estos dispositivos fueron ideados para permitir un acoplo óptico (con aislamiento eléctrico) entre un emisor IB y un receptor IBSC. Mediante el bombeo de fotones, por parte del emisor, solo capaces de generar foto-corriente en dos etapas a través de la IB en el receptor IBSC, es posible observar si el voltaje de salida de la IBSC es mayor que el relacionado con la energía de los fotones incidentes.

iv. Desarrollo y optimización de una malla de metalización frontal.

Con el objeto de realizar el encapsulado de las futuras IBSCs basadas en diferentes tecnologías, se desarrolló un diseño de malla de metalización frontal con geometría circular. Aprovechando este trabajo práctico, se analizó teóricamente la influencia de la presencia de anillos (o no) en los motivos de metalización con geometría circular. Se concluyó que la presencia de los anillos representaba un mejor compromiso entre el factor de sombra y la resistencia serie para las mallas de metalización.

v. Caracterización de materiales IB basados en InAs/GaAs QDs.

✓ Análisis del crecimiento Stranski-Krastanov en el sistema InAs/GaAs QD-IB.

Mediante AFM, PL y PR se analizó la denominada transición de crecimiento 2D-3D de los puntos cuánticos que, como su nombre indica, representa un cambio de fase en el crecimiento SK desde la capa húmeda

bidimensional al crecimiento tridimensional de los QDs. Concluimos que esta transición de fase ocurre con un depósito de InAs entorno a 1.7MLs.

✓ ***Análisis del apilamiento de capas de QDs.***

Mediante TEM, PR y PL discutimos los mecanismos que gobiernan el auto-ensamblado de los QDs en apilamientos. La morfología del sistema punto/barrera fue analizada encontrándose un óptimo para un depósito de 2.7MLs de InAs cubierto por 10nm de material GaAs barrera.

Medidas de PL sugirieron el posible acoplamiento eléctrico de los QDs apilados verticalmente.

✓ ***No existencia de una densidad de estados nula entre IB y CB en materiales QD-IB.***

Para sistemas QD-IB formados por hasta 10 capas de QDs se obtuvo el diagrama de bandas simplificado. Transiciones relacionadas con la presencia de las capas húmedas y otras relacionadas con los estados excitados de los puntos aparecen inevitablemente entre la IB y la CB. Este fenómeno degrada inevitablemente la esperada densidad de estados nula entre IB y CB, facilitando fenómenos térmicos de escape y de relajación de portadores.

✓ ***Formación de bandas frente a estados discretos en materiales QD-IB.***

Mediante ajustes teóricos sobre gráficos de PR se observó el solapamiento de las funciones de onda de los QDs. En otras palabras, se apreció la formación de bandas frente a estados discretos. La formación de una banda garantiza el desplazamiento de carga a través de ella, asegurando la homogeneidad espacial de las propiedades ópticas y eléctricas del material IB.

✓ ***Cálculo del coeficiente de absorción de la IB en materiales QD-IB.***

Las medidas realizadas gracias al dispositivo “multi-sección” han permitido determinar un coeficiente de absorción para la banda intermedia (bajo iluminación lateral) de varias decenas de cm^{-1} . Este resultado implica una muy pobre absorción de la transición $\text{VB} \rightarrow \text{IB}$ cuando se compara, por ejemplo, con el borde de absorción del GaAs definido por decenas de miles de cm^{-1} .

✓ ***Estimación del campo eléctrico sobre el material QD-IB en QD-IBSCs.***

Mediante medidas de PR sobre estructuras de célula solar basadas en InAs/GaAs QDs hemos sido capaces de estimar el campo eléctrico al que están sometidos los puntos (inmersos en la región de carga espacial) de manera experimental. Estos resultados pueden ser empleados en el diseño de futuras células con capas de amortiguamiento eléctrico (en inglés, “*damping field layers*”). Este fenómeno degrada el semi-llenado uniforme de la IB.

✓ ***Análisis del voltaje de salida en QD-IBSCs.***

Gracias a los dispositivos denominados “duals laser-célula” evaluamos el voltaje de salida de una QD-IBSC bajo iluminación solo capaz de producir foto-corriente a través de la IB. Los resultados (no concluyentes) mostraron un voltaje de salida mucho menor que el definido por la transición $\text{VB} \rightarrow \text{CB}$. Este resultado puede relacionarse con el pobre coeficiente de absorción estimado para la IB. La pobre absorción de los QDs conlleva una pobre generación de foto-corriente y por lo tanto un pobre voltaje de salida.

vi. **Caracterización de materiales IB en volumen.**

✓ **Análisis de los sistemas dopados Si:Ti y GaP:Ti.**

La naturaleza indirecta de las transiciones fundamentales para estas aleaciones así como las limitaciones en el rango de medida experimental de nuestro sistema de fotorreflectancia no permitieron evaluar la naturaleza IB de estos sistemas.

✓ **Análisis del sistema dopado InGaN:Mn.**

Medidas de PR y FTIR no evidenciaron ninguna transición relacionada con el material InGaN ni de la potencial IB generada por la inserción de Mn. Para estas muestras, se sospecha una mala calidad de los materiales sintetizados.

✓ **Análisis de la aleación GaAsN.**

El sistema GaAsN ha sido propuesto como material de banda intermedia y explicado conforme al modelo BAC (*band anti-crossing model*). Medidas de PR han corroborado las predicciones del modelo de manera cualitativa, no obstante, no se ha podido observar ninguna señal proveniente de la transición IB→CB. Por otro lado, se calcularon eficiencias teóricas por encima del 60% para IBSCs basadas en GaAsN y otras aleaciones diluidas III-N-V.

Globalmente podemos concluir que la aplicación de las técnicas desarrolladas en esta Tesis no ha mostrado evidencias concluyentes sobre la naturaleza de banda intermedia de ninguno de los sistemas analizados. No obstante, el sistema basado en nano-estructuras, así como la aleación GaAsN han evidenciado varias de las características que se relacionan con los materiales IB teóricos.

6.2 Trabajos futuros

Esta Tesis Doctoral se ha centrado en la caracterización de potenciales materiales de banda intermedia. Durante el desarrollo de la misma se han encontrado diferentes líneas de actuación que podrían mejorar o emplearse para un correcto análisis de las muestras IB. A continuación se presentarán algunos de los problemas encontrados y su posible solución.

- *Aumento del rango de detección de nuestro equipo de fotorreflectancia.*

El sistema PR desarrollado está definido por su configuración óptica para operar entre 800nm y 1600nm. Este rango se ha mostrado útil en la caracterización de muestras de InAs/GaAs IB-QDs. No obstante, algunas de las muestras IB en volumen presentaban transiciones fundamentales fuera de ese rango (como la aleación GaP). La detección de estas transiciones pasa por aumentar dicho rango de detección mediante el empleo de una lámpara y un laser UV ($\lambda \sim 350\text{nm}$).

- *Implementación de un equipo de fotoluminiscencia en el equipo de fotorreflectancia.*

La incidencia de un haz láser modulado sobre la muestra tiene como consecuencia la posible emisión modulada de señal luminiscente. La detección con resolución espectral de esta señal puede realizarse mediante el empleo de un segundo monocromador frente al detector. Procediendo de esta manera se podrían medir simultáneamente la señal PR y PL de una muestra (el empleo de un criostato optimizaría la detección PL para este caso).

○ ***Empleo de técnicas de espectroscopia en el infrarrojo.***

Con el propósito de analizar las transiciones de la IB a la CB se propone un uso extensivo de la técnica FTIR (en inglés, “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”). Las técnicas de modulación presentadas en esta Tesis también podrían emplearse en el IR mediante el empleo de la óptica adecuada.

○ ***Desarrollo de equipos capaces de resolver transiciones indirectas.***

En esta Tesis se han tratado muestras dopadas con titanio de silicio y fosforo de galio. Las transiciones fundamentales de ambos sistemas son de carácter indirecto, y por lo tanto no han podido analizarse mediante las técnicas de modulación. En este sentido, con la motivación de caracterizar posibles transiciones indirectas en candidatos a albergar una IB, proponemos el uso de técnicas como la foto-absorción o foto-transmisión modulada. Ambas técnicas podrían implementarse de manera sencilla a partir de la configuración para las técnicas de modulación presentada en esta Tesis.

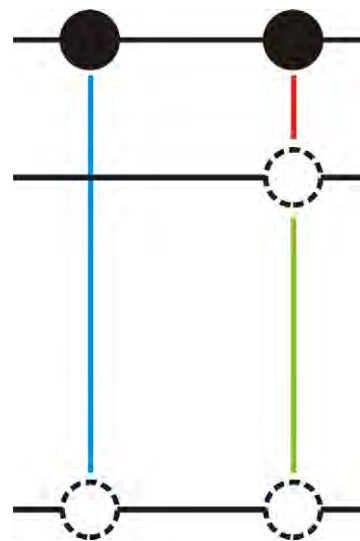
○ ***Uso o desarrollo de equipos orientados a la caracterización de defectos.***

Teniendo en cuenta que algunas de las aproximaciones a materiales IB analizadas en esta Tesis se fundamentan en la generación de bandas (superando la transición de Mott) asociadas a niveles de defectos, se hace necesaria una detallada caracterización de los mismos. En otras palabras, al estudiarse potenciales materiales IB ha de tenerse en cuenta la existencia de dichos defectos de manera que experimentalmente seamos capaces de diferenciar sus señales respecto de las asociadas a la presencia de una potencial IB. Se propone el empleo de la técnica de fotoconductividad para materiales aislados, y la técnica de DLTS (en inglés, “*Deep Level Transient Spectroscopy*”) para materiales IB embebidos en una estructura de célula.

Para materiales IB en volumen, técnicas como SIMS (en inglés, “*Secondary Ion Mass Spectroscopy*”), XPS (en inglés, “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”) o RBS (en inglés, “*Rutherford Backscattering Spectroscopy*”) podrían corroborar la calidad y composición cristalina de las muestras. Esto permitiría una comparación entre los cálculos *ab-initio* y los resultados experimentales obtenidos.

Técnicas de microscopía como AFM (en inglés, “*Atomic Force Microscopy*”) o TEM (en inglés, “*Transmission Electron Microscopy*”) se han mostrado de gran utilidad en esta Tesis para analizar la calidad y morfología de las muestras QD-IB. El empleo de dichas técnicas debería ser sistemático en el futuro desarrollo de la aproximación IB mediante nano-estructuras.

Chapter VI: Conclusions and future works



Chapter VI: Conclusions and future works

The characterization of the fundamental optical properties of intermediate band materials (IB) has been shown as a key aspect for the future progress of the so called intermediate band solar cells (IBSCs). The research efforts made in this Doctoral Thesis were focused on the development of several characterization techniques for the evaluation of isolated IB materials (without sandwiching the IB material between p and n emitters). The motivation for analyzing isolated IB materials is justified given the necessity of observing unambiguously the main spectroscopy signatures of IB materials. Such analysis can avoid the detection of (and hence interference from) uninteresting spectral features coming from, e.g., the emitters of an IBSC.

In the following sections the main conclusions obtained during the Doctoral Thesis will be presented. Also, some of the problems detected during the progress of this work and several suggested solutions will be presented in the section entitled “future works”.

6.1 Conclusions

This section will summarize the main results obtained in this Thesis. It begins by describing the experimental techniques and devices which were conceived and developed for characterizing IB materials, and goes on to show the principal results derived from the application of the techniques and devices in the characterization of nano-structured and bulk based IB materials.

i. Development and optimization of modulation spectroscopy equipment.

In order to characterize potential IB material candidates, modulation spectroscopy equipment was developed. The equipment was optimized for the so

called photomodulated reflectivity or photoreflectance technique, PR (where the modulated parameter is a light source). Piezoreflectance, PzR (modulation of the sample's stress), and thermoreflectance, TR (modulation of the sample's temperature) were also developed but, compared to the PR technique, were marginally employed. We found that, due to its third derivative nature, the PR technique yielded much better defined spectral features when compared with the first derivative TR and/or PzR techniques. Furthermore, for using PR the samples do not require a contact or previous preparation.

Comparison of measurements made using our set-up and that located at Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley – USA) corroborated the reliability of the system we developed.

ii. Development of a multi-section device for the evaluation of the absorption coefficient of IB materials.

The multi-section device was conceived as a wide-guided configuration (with potential barriers between the IB material) forcing the light, produced in a forward biased section, to pass along the IB material before leaving the device. Thanks to the Beer-Lambert law, which governs the absorption of light across a medium, we were able to measure the absorption coefficient of an IB material by using the metal multi-section configuration proposed.

iii. Development of an emitter-absorber device (laser-IBSC) with optical coupling and electrical isolation.

The output voltage of an IBSC has to be defined by the transition from the VB to the CB of the semiconductor hosting the IB. To evaluate this theoretical aspect we developed an optically coupled (in a wide guided configuration) and electrically uncoupled laser-cell device. The lasing occurs by recombination of carriers from the IB to the VB in the emitter section. The photons coming from the laser impinge the cell only allowing photo-current generation through the IB. In

this respect, we have the potential to analyze the output voltage of the IBSC under below fundamental bandgap energy photon absorption.

iv. Design and development of a frontal metal grid for solar cells.

A circularly symmetrical front contact grid pattern was developed to allow solar cells made with different IBSC candidate materials to operate under the concentration conditions deemed necessary for IBSCs. A theoretical study was made to predict whether the inclusion of circular annular fingers in the contact pattern would affect positively or detrimentally the cell performance. It was concluded that the pattern could be better optimized to compromise between shading and series resistance with the inclusion of annular fingers.

v. Characterization of the InAs/GaAs QD-IB materials.

✓ Analysis of the Stranski-Krastanow growth mode for the InAs/GaAs QD-IB system.

By using atomic force microscopy (AFM), Photoluminescence (PL) and photoreflectance (PR) we have estimated the so called 2D-3D transition for the QDs Stranski-Krastanow growth mode to occur with a deposition of 1.7MLs of dot material (InAs).

✓ Analysis of stacking QDs layers.

By using transmission electron microscopy (TEM), PR and PL we have discussed the mechanism governing the self-assembling of QDs in stacks. The morphology of dot/barrier material systems was analyzed yielding that 2.7 ML of InAs covered by 10nm of GaAs had the better

performance for stacks up to ten layers. Some PL signatures suggested electrical coupling of the vertically aligned QDs.

✓ *Evidence of a non-zero density of states between the IB and the CB.*

The size of the QDs can tune the energy position of the IB between the VB and the CB. However, when the energy separation between the IB and CB increases (with the dot size), irremediably several QD related excited states appear. Also, the presence of the wetting layers hosting the dots generates a band off-set which degrades the IB material (for its IBSC application). Both aspects allow carrier thermal escape and the suppression of the theoretically expected phonon bottleneck effect.

✓ *Evidence of band formation vs discrete levels in QD-IB materials.*

By fitting procedures on PR measurements, and PL arguments, we were able to observe the overlapping of the wave-functions of vertically assembled QDs in stacks. This signature is equivalent to saying that we have a band instead of discrete levels in the IB material. The QDs coupling assures the electron displacement through the intermediate band. In this respect, the nano-structured QD-IB system can be treated as a bulk IB material.

✓ *Absorption coefficient estimation for QD-IB materials.*

Using the multi-section device described earlier, we were able to estimate the absorption coefficient as a function of energy in the VB→IB energy related range. A figure of several tens of cm^{-1} for the absorption coefficient (under lateral illumination) was obtained. This low value

questions the ability of this system for the development of QD-IBSCs without the use of light trapping schemes.

✓ *Analysis of the electric field for QD-IB materials in QD-IBSCs.*

Fitting procedures on the so called Franz-Keldysh oscillations (that appears in PR measurements) allowed us to estimate the electric field over the QDs immersed in the space charge region of the p-n junction generated by the emitters. This result implies that the IB cannot be correctly half-filled with electrons. In this respect part of the QDs are filled and part not, deviating the system from the ideal operation. The use of damping field layers was proposed in order to overcome this problem.

✓ *Output voltage analysis of QD-IBSCs.*

Thanks to the dual devices (laser-IBSC) presented before, we were able to analyze the output voltage of the cell under below bandgap energy photon illumination. The results were inconclusive because of the poor absorption by the dots. However the device proved its effectiveness in increasing the electrical isolation between the laser and the cell, this being one of the goals pursued in this experiment.

vi. Characterization of the bulk IB materials.

✓ *Analysis of highly Ti doped Si:Ti and GaP:Ti systems*

We did not detect the presence of any IB in these materials using modulated techniques. However, it is possible that the cause is the indirect

nature of the fundamental transitions in both systems, as well as the partial detection range of our PR equipment for the GaP alloy.

✓ *Analysis of highly Mn doped InGaN:Mn system*

PR and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were applied in several manganese doped InGaN samples. No evidence of the fundamental bandgap for InGaN and/or for the potential IB generated by the impurity was observed. Nevertheless it must be noted that at these early stages of the research into these materials, the emphasis in the samples grown by the University of Nottingham was put not on the optical quality of the material but on the determination of the maximum solubility of Mn.

✓ *Analysis of the highly electronegativity-mismatched alloy GaAsN.*

The band anti-crossing model has been proposed (by Professor Walukiewicz's group) to explain several properties for the potential multi-band GaAsN alloy. By using PR and FTIR we have observed good qualitative behavior of the system when compared with the theory. However, no evidence of the IB→CB transition was obtained. A theoretical study was made to ascertain the efficiency under ideal conditions for IBSCs made of this alloy (and other III-N-V based) as a function of the nitrogen content. Low nitrogen dilutions achieved in most of the cases potential efficiencies over 60%.

As a final remark, after the application of the different spectroscopy techniques (and devices) presented in this Thesis we cannot conclude that an IB nature is present in most of the systems analyzed. Only, the QD-IB system and the GaAsN alloy have shown several signatures which fit these materials with IB theory.

6.2 Future works

This Doctoral Thesis focused on the characterization of potential intermediate band materials. During this research we identified several problems and/or ideas which could help for future analysis. In the next paragraphs we will suggest different lines of action in order to overcome some of the problems we have faced during the presented work.

- ***Enhancement of the energy detection range of the photoreflectance technique.***

Our PR system was designed to be sensitive in the range 800nm to 1600nm. This range was optimum for the characterization of the InAs/GaAs QD-IB system. However, some of the IB candidates we tested had a bandgap above that range. In this respect, would be interesting to enhance the detectivity of our set-up by using two new light sources in the UV (the lamp and the laser).

- ***Implementation of photoluminescence in the photoreflectance set-up.***

The major source of noise in the PR system came from the detected laser scattering over the sample and/or for the photoluminescence emission of the sample (both signals have the same frequency that analyze the lock-in). By employing a second monochromator attached to the detector, we would be able to avoid the detection of the scattered light at the time we can measure the PL with spectral resolution. In other words, we would be able to measure simultaneously PR and PL spectra at once.

- ***The use of infrared based techniques.***

It is common to expect, for most of the proposed IB candidates, that the transition from the IB to the CB be located in the far infrared (from 0-0.5eV). We have therefore employed the FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

technique several times in this Thesis. We encourage substantial use of this technique in future works, as well as modulation techniques with the proper optics for the IR range.

- ***Development of techniques able to measure indirect transitions.***

In this Thesis we tried to measure by PR titanium doped silicon and gallium phosphide. Both systems are defined by indirect fundamental transitions which cannot be detected by PR. Also, whether the potential IBs in the candidates have direct or indirect natures is not obvious. For this reason, we support the use of techniques able to resolve unambiguously the indirect transitions. Among the modulation techniques, photomodulated absorption and transmission have shown their potential in this respect.

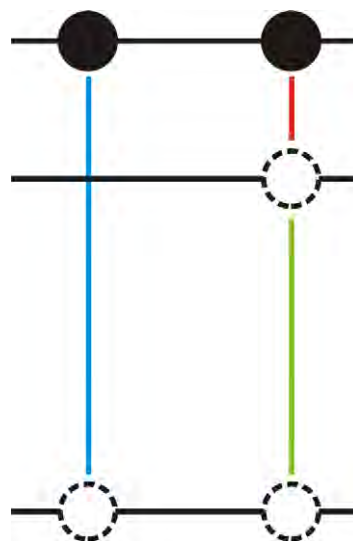
- ***Use of techniques sensitive to the presence of defects.***

Some of the approaches to obtain IB materials are based in surpassing the Mott transitions by the implantation of high doses of impurities. It is well known that these impurities (below the Mott transition) act like traps for the carriers and hence are recombination centers non radiative in nature. Working in this field we recommend using techniques such as DLTS (*Deep Level Transient Spectroscopy*) to characterize properly the different IB candidates.

For bulk IB materials we also suggest the future use of techniques like SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) or RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) in order to check the quality and/or morphology of the potential IB candidates.

For nano-structured IB materials, microscopy techniques such as AFM (*Atomic Force Microscopy*) and TEM (*Transmission Electron Microscopy*) have shown its utility in checking the quality of the QDs stacks.

Anexos



Anexo I

Muestra	Propósito ¹	Estructura ²			Dopaje ⁴ (cm ⁻²)	Tasa crecimiento ML/s	Comentarios
		Capa semilla	QDs	Superficie ³			
A2093	Test	1.7ML(200)	-	1.7ML	-	0.0315	QDs graded growth
A2083	Test	2.5ML(85A)	10x2.5ML(150A)	2.5ML	-	0.0333	-
A2075	Célula	2.5ML(85A)	10x3.2ML(85A)	-	1.00E+10	0.0315	Si-GaAs/QDs/Be-GaAs
A2074	Célula	2.5ML(85A)	10x3.2ML(85A)	-	1.00E+10	0.0318	Si-GaAs/QDs/Be-GaAs AlGaAs waveguided
A2073	Célula	2.5ML(85A)	10x3.2ML(85A)	-	-	0.0313	Si-GaAs/QDs/Be-GaAs AlGaAs waveguided
A2050	Test	2.5ML(85A)	10x3.2ML(85A)	-	-	0.0308	-
A2049	Test	2.5ML(75A)	10x2.5ML(100A)	-	-	0.0278	-
A2047	Test	2.5ML(85A)	3.2ML(200A)	-	-	0.0278	-
A2046	Test	2.5ML(85A)	2.5ML(200A)	-	-	0.0278	-
A2044	Test	2.5ML(85A)	2.5ML(250A)	2.5ML	-	0.0287	-
A2043	Test	2.5ML(75A)	3.2ML(200A)	-	-	0.0287	-

A2038	Test	3ML(100A)	3ML(100A)	-	-	0.0287	-
A2036	Test	2.5ML(75A)	2.5ML(200A)	-	-	0.0295	-
A2035	Test	5ML(100A)	5ML(200A)	-	-	0.0313	-
A2034	Test	2.5ML(100A)	-	-	-	0.0313	-
A2033	Test	5ML(100A)	-	-	-	0.0313	-
A2032	Test	2.5ML(100A)	2.5ML(100A)	-	-	0.0313	-
A2029	Test	5ML(100A)	5ML(100A)	-	-	0.0313	-
A1681	Célula	-	10x2.7ML(100A)	-	4.00E+10	0.0313	Si-GaAs/QDs/Be-GaAs

¹ El propósito de la muestra indica si se realizó con estructura de célula (entre emisores p y n) o solo de test.

² Como ilustración, la estructura denotada 10x3.2ML(85A) implica 10 capas de InAs QDs con un deposito de 3.2MLs por capa y un espesor de barrera GaAs de 85 Angstroms. En amarillo se resaltan las estructuras con apilamientos de al menos 10 capas de QDs.

³ Hace referencia a una capa de puntos superficial sin material barrera sobre ella. El propósito de estas capas es el de caracterizar las muestras mediante AFM.

⁴ Hace referencia al dopaje con silicio de cada capa de QDs, con el propósito de semi-llenar la IB.

Anexo II

Trabajo realizado en el *James Watt Nanofabrication Centre* (<http://www.jwnc.gla.ac.uk/>) de la Universidad de Glasgow entre Septiembre y Diciembre del 2006.

Se realizaron mascareras de fotolitografía para desarrollar los dispositivos “*multi-sección*” y los dispositivos duales “*láser-célula*”. En la figura A.1 se pueden apreciar los diseños de máscara realizados para los dispositivos duales láser-célula.

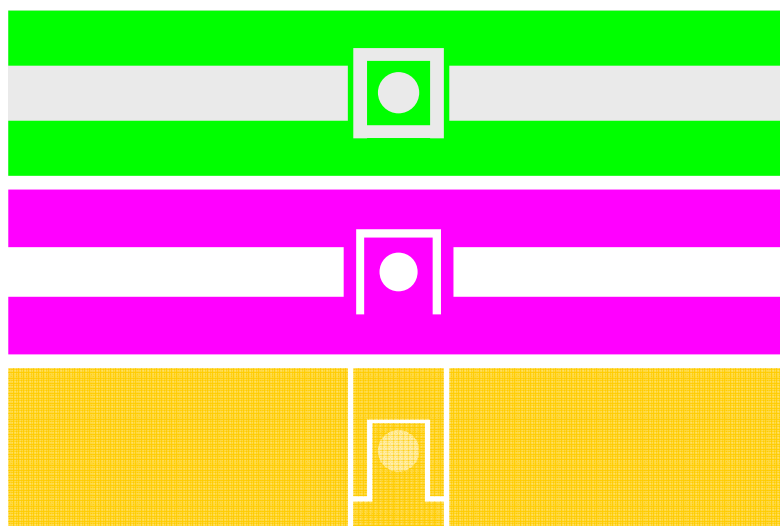


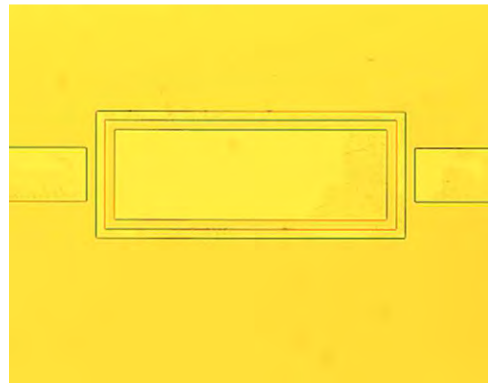
Figura A.1: (Verde) motivo para el ataque de la capa dopada p+; (Rosa) motivo para el depósito de capa aislante SiNx; (Amarillo) motivo para la metalización.

A continuación se describe muy brevemente el proceso realizado para la fabricación de los dispositivos:

- *Limpieza de muestras:*
 Optical clear (5min) + Acetona (5min) + Metanol (5min) + Agua (5min)
 Oxigen Plasma etch [elimina carbono]
 Disolución Amonia+agua (5min) [elimina oxido]

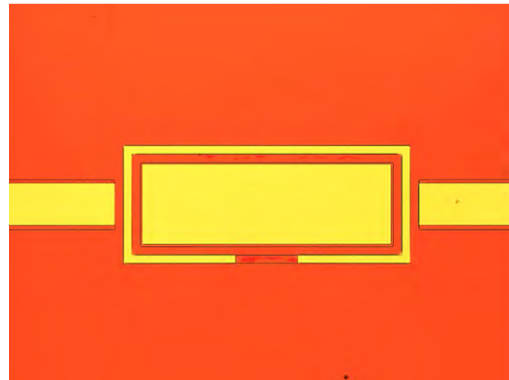
- *Depósito metalización posterior:*
20nm paladio + 50nm germanio + 10nm oro + 50nm paladio + 240nm oro.
- *Limpieza muestras*
- *Fotolitografía motivo verde, figura A.1.*
Depósito resina en “spinner”+”hot plate” + Alineador UV + revelador.
- *Ataque húmedo químico selectivo (wet etch citric acid H2O2)*
Sobre la capa de contacto p+ del GaAs (150nm) para abrir las ventanas donde irá alojado el SiNx.
- *Limpieza muestras*

Microscopio



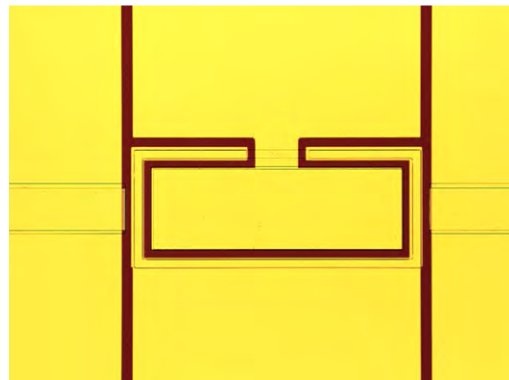
- *Depósito de la capa de SiNx (200 nm)*
Esta capa actuará como aislante y además favorece el “wire bonding” sobre la muestra.
- *Limpieza muestras*
- *Fotolitografía motivo rosa, figura A.1.*
Depósito resina en “spinner”+”hot plate” + Alineador UV + revelador.
- *Ataque seco químico (SF₆)*
Sobre la capa de SiNx (Reactive Ion Etch)
- *Limpieza muestras*

Microscopio



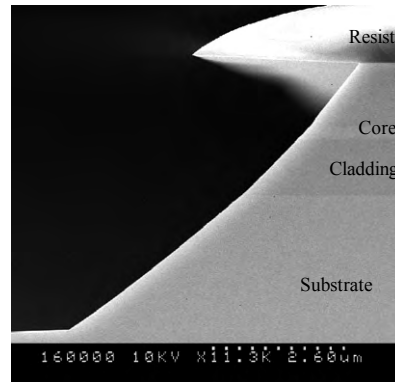
- *Limpieza muestras*
- *Fotolitografía motivo amarillo, figura A.1.*
Depósito resina en “spinner”+”hot plate” + Alineador UV + revelador.
- *Depósito metalización frontal:*
20nm paladio + 50nm germanio + 10nm oro + 50nm paladio + 240nm oro.
- *Proceso “lift off”*
Eliminación del metal sobrante (48 horas).

Microscopio



- *Fotolitografía para el ataque de la faceta posterior del multi-sección*
- *Ataque húmedo químico ($5H_2SO_4-1H_2O_2-1H_2O$)*
Reacciona con el GaAs. Obtenemos 57 grados de inclinación en las facetas que nos interesan.

Microscopio SEM

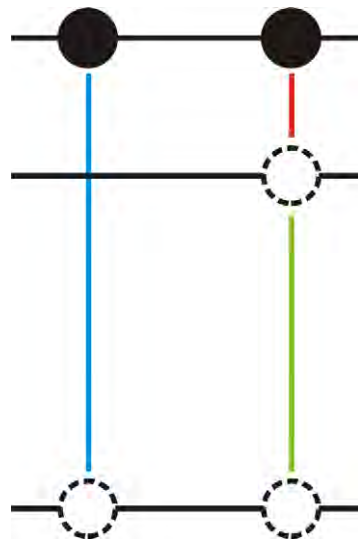


- *Limpieza muestras*
- *Adelgazamiento mecánico del substrato (hasta 0.190 mm)*

Se utiliza para ello un vidrio sobre el que se ha depositado previamente una solución acuosa de “calcium alumina oxide”.

- *Limpieza muestras*
- *Clivado muestras*

Referencias



Referencias

A

- [Abe93] A.G. Aberle, S.R. Wenham y M.A. Green, “*A New Method for Accurate Measurements of the Lumped Series Resistance of Solar Cells*”, Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf., Piscataway, NJ. Pp-133-139 (1993).
- [Alg00] C. Algora y V. Díaz, “*Influence of Series Resistance on Guidelines for Manufacture of Concentrator p-on-n GaAs Solar Cells*”, Prog. in Photovolt. Res. Appl. **8**, pp.211-225 (2000).
- [Alo07] D. Alonso-Álvarez, B. Alén, J.M. García y J.M. Ripalda, “*Optical investigation of type II GaSB/GaAs self-assembled quantum dots*”, Appl. Phys. Lett. **91**, 263103 (2007).
- [And61] P.W. Anderson, “*Localized Magnetic States in Metals*”, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [Ara86] G.L. Araujo, A. Cuevas y J.M. Ruiz, “*The Effect of Distributed Series Resistance on the Dark and Illuminated Current-Voltage Characteristics of Solar Cells*”, IEEE Trans. Electron Devices, vol. **ED-33**, no.3, pp. 391-401 (1986).
- [Ara94] G.L. Araujo y A. Marti, “*Absolute limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion*”, Solar Energy Materials and Solar Cells **33**, 213 (1994).
- [Asp71] D.E. Aspnes y J. E. Rowe, “*High-resolution interband-energy measurements from electroreflectance spectra*”, Phys. Rev. Lett. **27**, 188 (1971).
- [Asp72] D.E. Aspnes, “*Direct Verification of the Third-Derivative Nature of Electroreflectance Spectra*”, Phys. Rev. Lett. **28**, 168 (1972).
- [Asp73] D.E. Aspnes, “*Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance*”, Surf. Sci. **37**, 418 (1973).
- [Asp80] D.E. Aspnes, “*Modulation Spectroscopy/Electric Field Effects in the Dielectric Function of Semiconductors*”, 1980, Handbook on Semiconductors, Vol. 2, ed. M. Balkanski (North-Holland, Amsterdam).

B

- [Bae03] M. Baeumler and W. Jantz in “*Photoluminescence imaging*”, Microprobe Characterization of Optoelectronic Materials vol. 17, Ed. J. Jimenez (2003).

Referencias

- [Bha98] R. Bhat, C. Caneau, L. Salamanca-Riba, W. Bi y C. Tu, “*Growth of GaAsN/GaAs, GaInAsN/GaAs and GaInAsN/GaAs quantum wells by low-pressure organometallic chemical vapor deposition*”, J. Crystal Growth **195**, 427 (1998).
- [Bla82] J.S. Blakemore, “*Semiconducting and other major properties of gallium arsenide*”, Jour. Appl. Phys. **53**, R123 (1982).
- [Bi97] W.G. Bi y C.W. Tu, “*Bowing parameter of the band-gap energy of GaNAs*”, Appl. Phys. Lett. **70**(12), 1608 (1997).
- [Bim99] D. Bimberg, M. Grundmann y N.N. Ledentsov en “*Quantum Dot Heterostructures*”, John Wiley & Sons, UK (1998).
- [Bor93] Y. Boremsztejn, R. Alameh y M. Roy, “*Sudden beginning of metallic behavior at Ag/Si(100) interface: A real time photoreflectance-spectroscopy investigation*”, Phys. Rev. B **48**(19), 14737 (1993).
- [Bou88] J. C. Bourgoin, H. J. von Bardeleben, D. Stiévenard, “*Native defects in gallium arsenide*”, J. Appl. Phys. **64**(9), R65 (1988).
- [Bro02] A.S. Brown y M.A. Green, “*Impurity photovoltaic effect: Fundamental energy conversion efficiency limits*”, J. Appl. Phys. **92**, 1329 (2002).
- [Bro02a] A.S. Brown, M.A. Green y R.P. Corkish, “*Limiting efficiency for a multi-band solar cell containing three and four bands*”, Physica E **14**, 121 (2002).
- C**
- [Can06] E. Cánovas, A. Martí y A. Luque, “*Design of circular metal grid patterns for concentration solar cells*”, 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden (Germany), September (2006).
- [Can08] E. Cánovas, A. Martí, N. López, E. Antolín, P.G. Linares, C.D. Farmer, C.R. Stanley y A. Luque, “*Application of the photoreflectance technique to the characterization of quantum dot intermediate band materials for solar cells*”, Thin Solid Films, en prensa (2008).
- [Can08a] E. Cánovas, A. Martí, D. Fuertes Marrón, E. Antolín, P.G. Linares, A. Luque, C.D. Farmer y C.R. Stanley, “*Optical characterization of quantum dot intermediate band solar cells*”, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia (Spain), September (2008).

- [Can08b] E. Cánovas, A. Martí, A. Luque y W. Walukiewicz, “*Optimum nitride concentration in multiband III-N-V alloys for high efficiency ideal solar cells*”, Appl. Phys. Lett. **93**(1), 174109 (2008).
- [Car69] Manuel Cardona en “*Modulation Spectroscopy*”, Academic Press, New York (1969).
- [Cha54] D. M. Chapin, C. S. Fuller, y G. L. Pearson, “*A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*”, J. Appl. Phys. **25**, 676 (1954).
- [Cou99] T.J. Coutts, “*A review of progress in thermophotovoltaic generation of electricity*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews **3**(2-3) 77 (1999).
- [Cua01] L. Cuadra, A. Martí y A. Luque, “*Theory of the absorption coefficients in the intermediate band solar cell*”, Conferencia de Dispositivos Electrónicos, CDE 197 (2001).
- [Cua04] L. Cuadra, A. Martí y A. Luque, “*Present status of intermediate band solar cell research*”, Thin Solid Films, **451-452**, 593 (2004).
- [Cua04a] L. Cuadra, A. Martí, N. López y A. Luque, “*Phonon bottleneck effect and photon absorption in self-ordered quantum dot intermediate band solar cells*”, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris (France), September 7-11, 2004.

D

- [Dar00] R. B. Darling, EE-527 Microfabrication, Photolithography (2000).
- [Dav02] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, V.V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Adrehold, J. Graul y E.E. Haller, “*Band gap of InN and In-rich InGaN alloys ($0.36 < x < 1$)*”, phys. Stat. Sol. (b) **230**, R4 (2002).
- [Dea81] P.J. Dean, “*Photoluminescence as a diagnostic of semiconductors*”, Prog. Crystal Growth Charact. **5**, 89 (1982).
- [DeL96] L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne y W.F. Krupke, “*Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media*”, IEEE J. Quantum Electron. **32**, 885 (1996).
- [DeV81] A. Devos and H. Pauwels, “*On the Thermodynamic Limit of Photo-Voltaic Energy-Conversion*”, Applied Physics **25**, 119 (1981).

E

- [Ego03] A.Yu. Egorov, V.A. Odnobludov, V.V. Mamutin, A.E. Ahukov, A.F. Tsatsul'nikov, N.V. Kryzhanovskaya, V.M. Ustinov, Y.G. Hong y C.W. Tu, "*Valence band structure of GaAsN compounds and band-edge line-up in GaAs/GaAsN/InGaAs heterostructures*", Jour. Crys. Grow. **251**, 417 (2003).
- [Eki05] N.J. Ekins-Daukes, C.B. Honsberg y M. Yamaguchi, "*Signature of intermediate band materials from luminescence measurements*", Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Thirty-first IEEE (2005).
- [Ell05] R.J. Ellingson, M.C. Beard, J.C. Johnson, P. Yu, O.I. Micic, A.J. Nozik, A. Shabaev y A.L. Efros, "*Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots*", Nano Lett. **5**, 865 (2005).
- [EU01] European Project MIBCELL ENK6-CT2000-00310: "*Metallic intermediate band solar cells for high efficiency and low cost in photovoltaics*", February 2001 -January 2004.
- [EU05] European Project FP6 FULLSPECTRUM SES6-CT-2003-502620: "*A new PV wavemaking more efficient use of the solar spectrum*", June 2005 - October 2008.
- [EU08] European Project FP7 IBPOWER 211640: "*Intermediate band materials and solar cells for photovoltaics with high efficiency and reduced cost*", February 2008 - February 2012.

F

- [Flu07] B. Fluegel, A. Mascarenas, A.J. Ptak, S. Tixier, E.C. Young y T. Tiedje, "*E+ transition in GaAsN and GaAsBi due to isoelectronic-impurity-induced perturbation of the conduction band*", Phys. Rev. B **76**, 155209 (2007).
- [Fran58] W. Franz, Z. Naturforsch. **13a**, 484 (1958).
- [Fran98] S. Francoeur, G. Sivaraman, Y. Qiu, S. Nikishin y H. Temkin, "*Luminescence of as-grown and thermally annealed GaAsN/GaAs*", Appl. Phys. Lett. **72**, 1857 (1998).
- [Fran03] S. Francoeur, M.J. Seong, M.C. Hanna, J.F. Geisz, A. Mascarenas, H.P. Xin y C.W. Tu, "*Origin of the nitrogen-induced optical transitions in GaAsN*", Phys. Rev. B **68**, 075207 (2003).
- [Fro66] A. Frova, P. Handler, F.A. Germanno y D.E. Aspnes, "*Electro-absorption effects at the band edges of silicon and germanium*", Phys. Rev. **145(2)**, 575 (1966).

[Fox09] Comunicación personal con el Profesor Foxon de la Universidad de Nottingham. *Medidas de rayos x evidenciaron que el límite soluble del manganeso en InGaN se encontraba por debajo de una concentración del 3%.*

G

[Gav70] A. Gavini and M. Cardona, “*Modulated piezoreflectance in semiconductors*”, Phys. Rev. B **1**(2), 672 (1970).

[Ged07] M. Geddo, T. Ciabattoni, G. Guizzetti, M. Galli, M. Patrini, A. Polimeri, R. Trotta, M. Capizzi, G. Bais, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli y A. Franciosi, “*Photoreflectance and reflectance investigation of deuterium-irradiated GaAsN*”, Appl. Phys. Lett. **90**, 091907 (2007).

[Gfo00] Timothy H. Gfoerer en “*Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*”, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.). John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2000.

[Gle85] O.J. Glembocki, B.V. Shanabrook, N. Bottka, W.T. Beard y J. Comas, “*Photoreflectance characterization of interband transitions in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells and modulation doped heterojunctions*”, Appl. Phys. Lett. **46**(10), 970 (1985).

[Gle89] O.J. Glembocki and B.V. Shanabrook, “*Electromodulation spectroscopy of confined systems*”, Superlattices and Microstructures **5**(4), 603 (1989).

[Gle92] O.J. Glembocki and B.V. Shanabrook, “*Photoreflectance spectroscopy of microstructures*”, Semiconductor and Semimetals **36**, 222 (1992).

[Gra06] A. Grau, T. Passow y M. Hetterich, “*Temperature dependence of the GaAsN conduction band structure*”, Appl. Phys. Lett. **89**, 202105 (2006)

[Gre00] M.A. Green, “*Multiple band and impurity photovoltaic solar cells: General theory and comparison to tandem cells*”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **9**(2), 137 (2000).

[Gre03] M. Green en “*Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*”, Springer-Verlag, Berlin, (2003).

[Gru95] M. Grundmann, O. Stier, y D. Bimberg, “*InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure*”, Phys. Rev. B **52**, 11969 (1995).

[Gub04] A.E. Gubenko, I.M. Gadjiev, N.D. Il'inskaya, Yu. M. Zadiranov, A.R. Kovsh, N.N. Ledentsov, A.E. Zhukov, D.A. Livshits, V.M. Ustinov, Z.I. Alferov y E.L. Portnoi, “*Super-short light pulses by passive mode-locking of QD laser diode*”,

Referencias

12th Int. Symp. Nanostructures: Phys. And Tech., St. Petersburg, Russia, June 21-25, pag. 69-70 (2004).

[Güt69] G. Güttler , H.J. Queisser, “*Photovoltaic Effect of Gold in Silicon*”, J. Appl. Phys. **40**, 4994 (1969).

H

[Had97] J. Hader, N. Linder y G.H. Döhler, “*k*p theory of the Franz-Keldysh effect*”, Phys. Rev. B **55**(11), 6960 (1997).

[Har00] P. Harrison en “*Quantum Wells, Wires and Dots*”, New York: Wiley, 289 (2000).

[Hei96] R. Heitz, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, L. Eckey, M. Veit, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop’ev y Z.I. Alferov, “*Multiphonon relaxation processes in self-organized InAs/GaAs quantum dots*”, Appl. Phys. Lett. **68**(3), 361 (1996).

[Hei03] H. Heidemeyer, U. Denker, C. Müller y O.G. Schmidt, “*Morphology Response to Strain Field Interferences in Stacks of Highly Ordered Quantum Dot Arrays*”, Phys. Rev. Lett. **91**, 196103 (2003).

[Hei05] R. Heitz, F. Guffarth, K. Pötschke, A. Schliwa, D. Bimberg, N.D. Zakharov y P. Werner, “*Shell-like formation of self-organized InAs/GaAs quantum dots*”, Phys. Rev. B **71**, 045325 (2005).

[Huf98] D.L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O.B. Shchekin, and D.G. Deppe, “*1.3 μ m room-temperature GaAs-based quantum-dot laser*”, Appl. Phys. Lett. **73**, 2564, (1998).

I

J

[Jin07] C.Y. Jin, H.Y. Liu, S.Y. Zhang, Q. Jiang, S.L. Liew, M. Hopkinson, T.J. Badcock, E. Nabavi y D.J. Nowbray, “*Optical transitions in type II InAs/GaAs quantum dots covered by a GaAsSB strain-reducing layer*”, Appl. Phys. Lett. **91**, 021102 (2007).

[Jon99] E.D. Jones, N.A. Modine, A.A. Allerman, S.R. Kurtz, A. F. Wright, S.T. Tozer y X. Wei, “*Band structure of $In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y$ alloys and effects of pressure*”, Phys. Rev. B **60**, 4430 (1999).

K

- [Kec05] A.M. Kechiantz, K.W. Sun, H.M. Kechiyants y L.M. Kocharyan, “*Self-ordered Ge/Si quantum dot intermediate band photovoltaic solar cells*”, Int. Sci. J. Alternat. Energy Ecol., (2005).
- [Kec07] A.M. Kechiantz, K.W. Sun, H.M. Kechiyants y L.M. Kocharyan, “*Strong barrier effect on the conversion efficiency of solar cells with buried type-II quantum dots*”, Semicond. Sci. Technol. **22**, 616 (2007).
- [Kee93] M.J. Keevers y M.A. Green, “*Efficiency improvements of silicon solar cells by the impurity photovoltaic effect*”, Conf. Rec. of the 23rd Photovoltaic Specialist Conference, 140 (1993).
- [Kel58] L. V. Keldysh, Soy. Phys. JETP **7**, 788 (1958).
- [Key99] B. M. Keyes, J. F. Geisz, P. C. Dippo, R. Reedy, C. Kramer, D. J. Friedman, S. R. Kurtz, y J. M. Olson, “*NCPV Photovoltaics Program Review*”, AIP Conf. Proc. **462**, 511 (1999).
- [Kin07] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C. M. Feter, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif y H. Karam, “*40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells*”, Appl. Phys. Lett. **90**, 183516 (2007).
- [Kon92] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, and T. Mozume, “*Gas-source molecular beam epitaxy of GaNAs using s N radical as the N source*”, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1056 (1992).
- [Kud03] R. Kudrawiec, G. Sek, J. Misiewicz, L.H. Li y J.C. Harmand, “*Experimental investigation of the CNM matrix element in the band anticrossing model for GaAsN and GaInAsN layers*”, Solid State Comm. **129**, 253 (2004).
- [Kud06] R. Kudrawiec, M. Syparek, M. Motyka, J. Misiewicz, R. Paskiewicz, B. Paskiewicz y M. Tlaczla, “*Contactless electromodulation spectroscopy of AlGaAs/GaAs heterostructures with a two-dimensional electron gas: A comparison of photorefectance and contactless electroreflectance*”, J. Appl. Phys. **100**, 013501 (2006).

L

- [Lan85] J.M. Langer y H. Heinrich, “*Deep-Level Impurities: A Possible Guide to Prediction of Band-Edge Discontinuities in Semiconductor Heterojunctions*”, Phys. Rev. Lett. **55**, 1414 (1985).
- [Lau71] L.D. Laude, F.H. Pollak y M. Cardona, “*Effects of uniaxial stress on the indirect exciton spectrum of silicon*”, Phys. Rev. B **3**(8), 2623 (1971).

Referencias

- [Lau87] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis y M. Cardona, “*Interband critical points of GaAs and their temperature dependence*”, Phys. Rev. B **35**(17), 9174 (1987).
- [Leo94] D. Leonard, K. Pond y P.M. Petroff, “*Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs*”, Phys. Rev. B **50**, 11688 (1994).
- [Lev05] M.Y. Levy, C. Honsberg, A. Martí y A. Luque, “*Quantum dot intermediate band solar cell material systems with negligible valence band offsets*”, Conf. Rec. of the 31st IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 90 (2005).
- [Lev08] M.Y. Levy y C. Honsberg, “*Nanostructured Absorber for multiple transition solar cells*”, IEEE Trans. Elec. Dev. **55**, 706 (2008).
- [Lin99] Lin-Wang Wang, J. Kim y A. Zunger, “*Electronic structures of [110]-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots*”, Phys. Rev. B **59**(8), 5678 (1999).
- [Lin01] Lin-Wang Wang, “*Large-scale local-density-approximation band gap-corrected GaAsN calculations*”, Appl. Phys. Lett. **78**, 1565 (2001).
- [Loe93] J.P. Loehr y M.O. Manasreh en “*Semiconductor Quantum Wells and Superlattices for Long-Wavelength Infrared Detectors*”, Boston, MA: Artech House, ch 2 (1993).
- [Lop07] Nair López en “*Caracterización experimental de células solares de banda intermedia y puntos cuánticos*”, Tesis doctoral, Intituto de Energía Solar, ETSIT-UPM (2007).
- [Luc08] R. Lucena, I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnón, y J.C. Conesa, “*Synthesis and Spectral Properties of Nanocrystalline V-substituted In₂S₃, a Novel Material for More Efficient Use of Solar Radiation*”, Chem. Maters. **20**, 5125–51 (2008).
- [Luq89] Antonio Luque en “*Solar cells and optics for photovoltaic concentration*”, The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics, Bristol (UK) and Philadelphia (US), Chap. 4 (1989).
- [Luq97] A. Luque y A. Martí, “*Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels*”, Phys. Rev. Lett. **78**(26), 5014 (1997).
- [Luq00] A. Luque, “*Third generation photovoltaics and multiple band photovoltaic conversion*”, Photovoltaic Olympic Vision Workshop, Sydney, Australia (2000).
- [Luq01] A. Luque y A. Martí, “*A metallic intermediate band high efficiency solar cell*”, *Progress in Photovoltaics: Res. Appl.*, vol. **9**, pp. 73 (2001).

- [Luq01a] A. Luque, “*Photovoltaic market and costs forecast based on a demand elasticity model*”, Prog. Photovolt: Res. Appl. **9**, 303 (2001).
- [Luq02] A. Luque, A. Martí, P. Wahnón, L. Cuadra, C. Tablero, C. Stanley, A. MacKee, D. Zhou, R. Könenkamp, R. Bayón, A. Belaidi, J. Alonso, J. Ruiz, J. Fernández, P. Palacios y N. López, “*Progress towards the practical implementation of the intermediate band solar cell*”, Conf. Rec. of the 29th Photovoltaic Specialist Conference, 1190 (2002).
- [Luq04] A. Luque, A. Marti, C. Stanley, N. Lopez, L. Cuadra, D. Zhou, J. L. Pearson, and A. McKee, “*General equivalent circuit for intermediate band devices : Potentials, currents and electroluminescence*”, J. Appl. Phys., **96**, 903, (2004).
- [Luq05] A. Luque, A. Marti, N. Lopez, E. Antolin, E. Canovas, C. Stanley, C. Farmer, L. J. Caballero, L. Cuadra, and J. L. Balenzategui, “*Experimental analysis of the quasi-Fermi level split in quantum dot intermediate-band solar cells*”, Appl. Phys.s Lett., **87**, 083505, (2005).
- [Luq06] A. Luque, A. Martí, E. Antolín y C. Tablero, “*Intermediate band versus levels in non radiative recombination*”, Physica B **382**, 320 (2006).
- [Luq06a] A. Luque y A. Martí, “*Recent Progress in Intermediate Band Solar Cells*”, Conf. Rec. of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, **1**, 49 (2006).
- [Luq06b] A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolín y E. Cánovas, “*Operation of the intermediate band solar cell under nonideal space charge region conditions and half-filling of the intermediate band*”, J. Appl. Phys. **99**(9), 094503 (2006).
- [Luq07] A. Luque, A. Martí y A. Nozik, “*Solar cells based on quantum dots: multiple exciton generation and intermédiat bands*” MRS Bulletin **32**, 236 (2007).

M

- [Mai98] S. Maimon, E. Finkman, G. Bahir, S.E. Schacham, “*Intersublevel transitions in InGa/GaAs quantum dots infrared photodetectors*”, Appl. Phys. Lett. **73**, 2003 (1998).
- [Mal98] L. Malikova, F.H. Pollak y R.A.J. Bhat, “*Composition and temperature dependence of the direct band gap of GaAs_{1-x}N_x (0≤x≤0.0232) using contactless electroreflectance*”, J. Electron. Mat. **27**, 484 (1998).
- [Mar94] J.Y. Marzin, J.M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier y G. Bastard, “*Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs*”, Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994).

Referencias

- [Mar96] A. Martí y G. Araujo, “*Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems*”, Solar Energy Materials and Solar Cells **43**(2), 203 (1996).
- [Mar99] A. Martí, L. Cuadra y A. Luque, “*Quantum Dot Super Solar Cell*”, Actas de la Conferencia sobre Dispositivos Electrónicos, Madrid, 363 (1999).
- [Mar00] A. Martí, L. Cuadra y A. Luque, “*Quantum dot intermediate band solar cell*”, Conf. Rec. of the 28th Photovoltaic Specialist Conference, 940 (2000).
- [Mar01] A. Martí, L. Cuadra, and A. Luque, “*Quantum dot analysis of the space charge region of intermediate band solar cell*,” Proc. of the 199th Electrochemical Society Meeting Pennington: The Electrochemical Society, pp. 46-60 (2001).
- [Mar03] A. Martí y A. Luque en “*Next generation photovoltaics, high efficiency through full spectrum utilization*”, Series in Optics and Optoelectronics, Institute of Physics Publishing, Bristol (2003).
- [Mar06] A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, L. Cuadra y A. Luque, “*Novel semiconductor solar cell structures: The Quantum dot intermediate band solar cell*”, Thin Solid Films, **511-512**, 638 (2006).
- [Mar06a] A. Martí, E. Antolin, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. Lopez, P. Diaz, E. Cánovas, P. G. Linares, y A. Luque, “*Production of Photocurrent due to Intermediate-to-Conduction-Band Transitions: A Demonstration of a Key Operating Principle of the Intermediate-Band Solar Cell*”, Phys. Rev. Lett., **97**, 247701, (2006).
- [Mar07] A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Cánovas, A. Luque, C.R. Stanley, C.D. Farmer y P. Díaz, “*Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells*”, **90**(23), 233510 (2007).
- [Mar08] A. Martí, E. Antolín, E. Cánovas, N. López, P.G. Linares, A. Luque, C.R. Stanley y C.D. Farmer, “*Elements of the design and analysis of quantum-dot intermediate band solar cells*”, Thin Solid Films, en prensa (2008).
- [Mar09] A. Martí, C. Tablero, E. Antolín, A. Luque, R.P. Champion, S.V. Novikov y C.T. Foxon, “*Potential of Mn doped InGaN for implementing intermediate band solar cells*”, Solar energy materials & solar cells, Pendiente de publicación.
- [Mat68] E. Matatagui, A.G. Thompson, and M. Cardona, “*Thermoreflectance in Semiconductors*”, Phys. Rev. **176**, 950 (1968).
- [Mat99] T. Mattila, Su-Huai Wei, and Alex Zunger, “*Localization and anticrossing of electron levels in GaAs_{1-x}N_x alloys*”, Phys. Rev. B **60**, R11245 (1999).

[Mis03] J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sek y R. Kudrawiec, “*Semiconductor heterostructures investigated by photoreflectance spectroscopy*”, *Material Science* **21**(3), 2003.

N

[Nah68] R. E. Nahory y J. L. Shay, “*Reflectance modulation by the surface field in GaAs*”, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1569 (1968).

[Nor31] L. Nordheim, “*Zur Elektronentheorie der Metalle. I*”, *Ann. Physik* **9**, 607 (1931).

[Nor05] A.G. Norman, M.C. Hanna, P. Dippo, D.H. Levi, R.C. Reedy, J.S. Ward y M.M. Al-Jassim “*InGaAs/GaAs QD superlattices: MOVPE growth, structural and optical characterization, and application in intermediate band solar cells*”, *Conf. Rec. of the 31st IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (2005).

[Noz02] A.J. Nozik, “*Quantum dot solar cells*”, *Physica E* **14**, 115 (2002).

[Ole03] J. Olea, M. Toledano-Luque, D. Pastor, G. Gonzalez-Díaz e I. Mártil, “*Titanium doped silicon layers with very high concentration*”, *Jour. Appl. Phys.* **104**, 016105 (2008).

[Ols85] J.M. Olson, T. Gessert, y M.M. Al-Jassim, “*GaInP 2/GaAs- A current- and lattice-matched tandem cell with a high theoretical efficiency*”, *Proceedings of the 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, Nevada*, 552 (1985).

P

[Pal05] P. Palacios, P. Wahnón, S. Pizzinato y J.C. Conesa, “*Phonon Properties and Thermodynamic Stability of As₄Ga₃Ti and P₄Ga₃Ti Intermediate Band Material*”, 20th EU PVSEC. Barcelona, WIP Munich, 175 (2005).

[Pal06] P. Palacios, J.J. Fernández, K. Sánchez, J.C. Conesa, y P. Wahnón, “*First-principles investigation of isolated band formation in half-metallic Ti_xGa_{1-x}P (x=0.3125–0.25)*”, *Phys. Rev. B*, **73**, 085206 (2006).

[Pal06a] P. Palacios, K. Sánchez, J.C. Conesa, y P. Wahnón, “*First principles calculation of isolated intermediate bands formation in a transition metal-doped chalcopyrite-type semiconductor*”, *Physica Status Solidi (a)* **203**, 1395-1401 (2006).

[Pal08] P. Palacios, P. Wahnón, S. Pizzinato y J. C. Conesa, “*Energetics of Formation of TiGa₃As₄ and TiGa₃P₄ Intermediate Band Materials*”, *J. Chem. Phys.*, en prensa (2008).

Referencias

- [Pal08a] P. Palacios, I. Aguilera, K. Sanchez, J.C. Conesa y P. Wahnou, “*Transition-Metal-Substituted Indium Thiospinels as Novel Intermediate-Band Materials: Prediction and Understanding of Their Electronic Properties*”, Phys. Rev. Lett. **101**, 046403-4 (2008).
- [Pan75] Jacques I. Pankove in “*Optical processes in semiconductors*”, Dover publications Inc., New York (1975).
- [Pan88] S. H. Pan, H. Shen, Z. Hang, F. H. Pollak, W. Zhuang, Q. Xu, P. Roth, R.A. Masut, C. Lacelle y D. Morris, “*Photoreflectance study of narrow-well strained-layer $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ coupled multiple-quantum-well structures*”, Phys. Rev. B **38**(5), 3375 (1988).
- [Pan98] D. Pan, E. Towe y S. Kennerly, “*Normal-incidence intersubband $InGaAs/GaAs$ quantum dot infrared photodetectors*”, Appl. Phys. Lett. **73**, 1937 (1998).
- [Pat05] A Luque, A Martí, E. Antolín y C. Tablero, “*Método Para La Supresión de la Recombinación No-Radiativa en Materiales Dopados con Centros Profundos*”. Solicitud de Patente Española P200503055, (2005).
- [Pat06] A. Martí, A. Luque, C. Stanley, N. López, E. Cánovas y E. Antolín. “*Quantum dot intermediate band infrared photodetector*”, European patent EP1729347A2.
- [Per99] J.D. Perkins, A. Mascarenas, Y. Zhang, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson y S.R. Kurtz, “*Nitrogen-activated transitions, level repulsion, and band gap reduction in $GaAsN$ with $x < 0.03$* ”, Phys. Rev. Lett. **82**, 3312 (1999).
- [Pij07] J.J.H. Pijpers, E. Hendry, M.T.W. Midler, R. Fanciulli, J. Savolainen, J.L. Herek, D. Vanmaekelbergh, S. Ruhman, D. Mocatta, D. Oron, A. Aharoni, U. Banin y M. Bonn, “*Carrier multiplication and its reduction by photodoping in colloidal $InAs$ quantum dots*”, J. Phys. Chem. C **111**, 4146 (2007).
- [Pol73] F. H. Pollak, “*Modulation spectroscopy under uniaxial stress*”, Surf. Sci. **37**, 863 (1973).
- [Pol89] F. H. Pollak y H. Shen, “*Modulation spectroscopy characterization of MOCVD semiconductors and semiconductor structures*”, J. Crys. Grow. **98**, 53 (1989).
- [Pol93] F. H. Pollak and H. Shen, “*Modulation spectroscopy of semiconductors: bulk/thin film, microrstructures, surface/interfaces and devices*”, Mat. Sci. Eng. **R10**, 275-374 (1993).
- [Pol94] Pollak, F.H., “*Modulation Spectoscopy of Semiconductor and Semiconductor Microstructures*”, Handbook on Semiconductors, Vol.2 “*Optical Properties of*

Semiconductors", ed. by M. Balkanski (North Holland, Amsterdam, 1994) p. 527.

- [Pol06] P. Poloczek, G. Sek, J. Misiewicz, A. Löffler, J.P. Reithmaier y A. Forchel, "*Optical properties of low-strained InGaAs/GaAs quantum dot structures at the two-dimensional-three-dimensional growth transition*", J. Appl. Phys. **100**, 013503 (2006).
- [Pop08] V. Popescu, G. Bester, M.C. Hanna, A.G. Norman y A. Zunger, "*Theoretical and experimental examination of the intermediate-band concept for strain-balanced (In,Ga)As/Ga(As,P) quantum dot solar cells*", Phys. Rev. B **78**, 205321 (2008).
- [Pry98] C. Pryor, "*Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one-, four-, and six-band approximations*", Phys. Rev. B **57**(12), 7190 (1998).
- [Pry05] C. Pryor y M.E. Pistol, "*Band edge diagrams for strained III-V semiconductor quantum wells, wires and dots*", Phys. Rev. B **72**, 205311 (2005).

Q

R

- [Raf02] R.P. Raffaele, S.L. Castro, A. F. Hepp y S.G. Bailey, "*Quantum dot solar cells*", Prog. Phot. Res. Appl. **10**(6), 433 (2002).
- [Ram97] T.R. Ramachandran, R. Heitz, P. Chen y A. Madhukar, "*Mass transfer in Stranski-Krastanov growth of InAs on GaAs*", Appl. Phys. Lett. **70**, 640 (1997).
- [Ray96] S. Raymond, S. Fafard, P.J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, D. Leonard, R. Leon, P.M. Petroff y J.L. Merz, "*State filling and time resolved photoluminescence of excited states in InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots*", Phys. Rev. B **54**(16), 11548 (1996).
- [Ric72] D. Richardson y R. Hill, "*The origins of the energy gap bowings in substitutional semiconductor alloys*", J. Phys. C **5**, 821 (1972).
- [Ros82] R.T. Ross y A.J. Nozik, "*Efficient of hot-carrier solar energy converters*", J. Appl. Phys. **53**, 3813 (1982).
- [Rud07] W. Rudno-Rudzinski, G. Sek, J. Misiewicz, T.E. Lamas y A.A. Quivy, "*The formation of self-assembled InAs/GaAs quantum dots emitting at 1.3mm followed by photoreflectance spectroscopy*", J. Appl. Phys. **101**, 073518 (2007).
- [Ryz96] V. Ryzhii, "*The theory of quantum dot infrared phototransistors*", Semicond. Sci. Technol. **11**, 759 (1996).

S

- [Sai99] H. Saito, K. Nishi y S. Sugou, "Shape transition of InAs quantum dots by growth at high temperature", Appl. Phys. Lett. **74**, 1224 (1999).
- [Sch03] R.D. Schaller y V.I. Klimov, "High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion", Phys. Rev. Lett. **92**, 186601 (2004)
- [Sch99] O.G. Schmidt, O. Kienzle, Y. Hao, K. Eberl y F. Ernst, "Modified Stranski–Krastanov growth in stacked layers of self-assembled islands", Appl. Phys. Lett. **74**, 1272 (1999).
- [Sek06] G. Sek, P. Poloczek, K. Ryczko, J. Misiewicz, A. Löffler, J.P. Reithmaier y A. Forchel, "Photoreflectance determination of wetting layer thickness in the InGaAs/GaAs quantum dot system for a broad indium content in the range of 0.3-1", J. Appl. Phys. **100**, 103529 (2006).
- [Ser66] B.O. Seraphin y N. Bottka, "Band-Structure Analysis from Electro-Reflectance Studies", Phys. Rev. **145**, 628 (1966).
- [Sha70] J.L. Shay, "Photoreflectance line shape at the fundamental edge in ultrapure GaAs", Phys. Rev. B **2**, 803 (1970).
- [Sha99] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson y S.R. Kurtz, "Band Anticrossing in GaInNAs Alloys", Phys. Rev. Lett. **82**, 1221 (1999).
- [Sha99a] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson y S.R. Kurtz, "Effect of nitrogen on the band structure of GaInNAs alloys", J. Appl. Phys. **86**, 2349 (1999).
- [Sha00] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H.P. Xin y C.W. Tu, "Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys", Appl. Phys. Lett. **76**, 3251 (2000).
- [Sha07] Q. Shao, A.A. Baladin, A.I. Fedoseyev y M. Turowski, "Intermediate-band solar cells based on quantum dot supracrystals", Appl. Phys. Lett. **91**, 163503 (2007).
- [Shc99] V.A. Shchukin y D. Bimberg, "Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces", Rev. Mod. Phys. **71**, 1125 (1999).
- [She88] H. Shen, S.H. Pan, F.H. Pollak y R.N. Sacks, "Electromodulation mechanisms for the uncoupled and coupled states of a GaAs/Ga_{0.82}Al_{0.18}As multiple-quantum-well structure", Phys. Rev. B **37**, 10919 (1988).

- [She88a] H. Shen, S.H. Pan, Z. Hang, J. Leng, F.H. Pollak, J.M. Woodall y R.N. Sacks, "Photoreflectance of GaAs and $Ga_{0.82}Al_{0.18}As$ at elevated temperatures up to $600^{\circ}C$ ", Appl. Phys. Lett. **53**(12), 1080 (1988).
- [She90] H. Shen y F.H. Pollak, "Generalized Franz-Keldysh theory of electromodulation", Phys. Rev. B **42**(11), 7097 (1990).
- [She95] H. Shen y M. Dutta, "Franz-Keldysh oscillations in modulation spectroscopy", J. Appl. Phys. **78**(4), 2151 (1995).
- [Shi97] A. Shik en "Quantum Wells, Physics and Electronics of Two-Dimensional Systems", Singapore: World Scientific, 35 (1997).
- [Sho56] W.Shockley , W.T.Read Jr., "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons", Phys. Rev. **87**(5), 835 (1952).
- [Sho61] W. Shockley y H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of p-n Junction Solar Cells", J. Appl. Phys. **32**(3), 510 (1961).
- [Ski01] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Winiewaki, Y. Suski, J.F. Geisz, K. Hingerl, W. Jantsch, D.E. Mars y W. Walukiewicz, "Band structure and optical properties of $In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x$ alloys", Phys. Rev. B **65**, 035207 (2001).
- [Sno88] E.S. Snow, O.J. Glembocki y B.V. Shanabrook, "Optical-absorption profile of a single modulated-doped AlGaAs/GaAs heterojunction", Phys. Rev. B **38**(17), 12483 (1988).
- [Stan03] C.R. Stantley, EU Russian Workshop 2-5 November 2003, St.Petersburg, Russia.
- [Ste96] M.J. Steer, D.J. Mowbray, W.R. Tribe, M.S. Skolnick, M.D. Sturge, M. Hopkinson, A.G. Cullis, C.R. Whitehouse y R. Murray, "Electronic energy levels and energy relaxation mechanisms in self-organized InAs/GaAs quantum dots", Phys. Rev. B **54**(24), 17738 (1996).
- [Sti99] O. Stier, M. Grundmann y D. Bimberg, "Electronic and optical properties of strained quantum dots modeled by 8-band k-p theory", Phys. Rev. B **59**, 5688 (1999).
- [Sug99] M. Sugawara en "Self assembled InGaAs/GaAs quantum dots", Semiconductors and Semimetals **60**, London Academic (1999).
- [Sug05] M. Sugisaki, H.W. Ren, S.V. Nair, K. Nishi y Y. Masumoto, "Many carrier effects in self-assembled InP quantum dots", Sol. Sta. Comm. **117**, 435 (2001).

T

- [Tab05] C. Tablero, “*Analysis of the electronic properties of intermediate band materials as a function of impurity concentration*”, Phys. Rev. B **72**, 035213 (2005).
- [Tab06] C. Tablero, “*Survey of intermediate band materials based on ZnS and ZnTe semiconductors*”, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells **90**, 588 (2006).
- [Tab07] C. Tablero, “*Correlation effects for highly Cr doped ZnSe*”, J. Phys. Condens. Matter **19**, 466209 (2007).
- [Tan06] P.H. Tan, X.D. Luo, Z.Y. Xu, Y. Zhang, A. Mascarenas, H.P. Xin, C.W. Tu y W.K. Ge, “*Photoluminescence from the nitrogen-perturber above-bandgap states in dilute GaAsN alloy: A microphotoluminescence study*”, Phys. Rev. B **73**, 205205 (2006).
- [Tan07] P.H. Tan, Z.Y. Xu, X.D. Luo, W.K. Ge, Y. Zhang y A. Mascarenas, “*Unusual carrier thermalization in dilute GaAsN alloy*”, Appl. Phys. Lett. **90**, 061905 (2007).
- [Tis02] U. Tisch, E. Finkman y J. Salzman, “*The anomalous bandgap bowing in GaAsN*”, Appl. Phys. Lett. **81**(3), 464 (2002).
- [Tis02a] U. Tisch, E. Finkman y J. Salzman, “*Fine structure of the $E1+D1$ critical point in GaAsN*”, Phys. Rev. B **65**, 153204 (2002).
- [Til91] L. Tilly, H.G. Grimmeiss, H. Pettersson, K. Scmalz, K. Tittelbach y H. Kerkow, “*Electrical and optical properties of titanium-related centers in silicon*”, Phys. Rev. B **43**, 9171 (1991).
- [Tim06] V. Timoshevskii, M. Côté, G. Gilbert, R. Leonelli, S. Turcotte, J.N. Beaudry, P. Desjardins, S. Larouche, L. Martinu y R.A. Masut, “*Experimental and theoretical studies of the $E+$ optical transition in GaAsN alloys*”, Phys. Rev. B **74**, 165120 (2006).
- [Tru02] T. Trupke, M. Green y P. Würfel, “*Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light*”, J. Appl. Phys. **92**(7), 4117 (2002).
- [Tru02a] T. Trupke, M. Green y P. Würfel, “*Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons*”, J. Appl. Phys. **92**(7), 4117 (2002).
- [Tow94] P.D. Townsend, P.J. Chandler y L. Zhang en “*Optical Effects on ion implantation*”, Studies in Modern Optics, Cambridge University Press (1994).

U

- [Ues99] K. Uesugi, N. Morooka y I. Suemune, “*Reexamination of N composition dependence of coherently grown GaNAs band gap energy with high-resolution x-ray diffraction mapping measurements*”, Appl. Phys. Lett. **74**, 1254 (1999).

V

- [Van70] J.A. Van Vechten y T.K. Bergstresser, “*Electronic Structures of Semiconductor Alloys*”, Phys. Rev. B **1**, 3351 (1970).
- [Vos84] A. de Vos, “*The Distributed Series Resistance Problem in Solar Cells*”, Solar Cells, vol. **12**, pp.311-327 (1984).

W

- [Wah02] P. Wahnón and C. Tablero, “*Ab-initio Electronic Structure Calculations for Metallic Intermediate Band Formation in Photovoltaic Materials*”, Phys. Rev. B **65**, 65115 (2002).
- [Wah03] P. Wahnón y C. Tablero, “*Analysis of metallic intermediate-band formation in photovoltaic materials*”, Appl. Phys. Lett., **82** (1), 151 (2003).
- [Wal99] W. Walukiewicz, W. Shan, J.W. Ager III, D.R. Chamberlin, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson y S.R. Kurtz, “*Nitrogen-induced modification of the electronic structure of group III-N-V alloys*”, Proc. 195th Electrochem. Soc. Meeting, Seattle, WA, **99-11**, 190 (1999).
- [Wal99a] C. Walther, R.P. Blum, H. Niehus, W.T. Masselink y A. Thamm, “*Modification of the Fermi-level pinning of GaAs surfaces trough InAs quantum dots*”, Phys. Rev B **60**(20), R13 962 (1999).
- [Wal08] Comunicación personal con el profesor Wladislav Walukiewicz del Lawrence Berkeley National Laboratory. *Solo muestras diluidas de GaAsN con concentraciones de N de hasta el 5% se han desarrollado con éxito hasta la fecha.*
- [Web82] Eicke R. Weber, “*Transition metals in silicon*”, Appl. Phys. A **30**, 1-22 (1983).
- [Wei96] S. Wei y A. Zunger, “*Giant and composition dependet optical bowing coefficient in GaAsN alloys*”, Phys. Rev. Lett. **76**(4), 664 (1996).
- [Wey92] M. Weyers, M. Sato, y H. Ando, “*Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaAsN alloy layers*”, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L853 (1992).

Referencias

- [Will99] A.J. Williamson y A. Zunger, "InAs quantum dots: Predicted electronic structure of free-standing versus GaAs-embedded structures", *Phys. Rev. B* **59**, 15819 (1999).
- [Wol60] M. Wolf, "*Limitations and Possibilities for Improvement of Photovoltaic Solar Energy Converters*", *Proc. IRE* **48**, 1246 (1960).
- [Wol63] M. Wolf y H. Rauschenbach, "*Series Resistance Effects on Solar Cell Measurements*", *Advance Energy Conversion*. Vol.3, pp.455-479 (1963).
- [Wu01] J. Wu, W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H.P. Xin y C.W. Tu, "*Effect of band anticrossing on the optical transitions in GaAs_{1-x}N_x/GaAs multiple quantum wells*", *Phys. Rev. B* **64**, 085320 (2001).
- [Wu02] J. Wu, W. Shan, y W. Walukiewicz, "*Band anticrossing in highly mismatched III-V semiconductor alloys*", *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 860 (2002).
- [Wu02a] J. Wu, W. Walukiewicz y E.E. Haller, "*Coherent potential approximation Band structure of highly mismatched semiconductor alloys: Coherent potential approximation*", *Phys. Rev. B* **65**, 233210 (2002).
- [Wu02b] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, Y.G. Hong, H.P. Xin y C.W. Tu, "Band anticrossing in GaP_{1-x}N_x alloys", *Phys. Rev. B* **65**, 41303 (2002).
- [Wu02c] Junquiao Wu en "*Band anticrossing effects in highly mismatched alloys*", Ph.D. Thesis, Materials Science Division at Lawrence Berkeley National Laboratory (2002).
- [Wu02d] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H.Lu y W.J. Schaff, "*Small band gap bowing in In(1-x)Ga(x)N alloys*", *Appl. Phys. Lett.* **80**(25), 4741 (2002).
- [Wür93] P. Würfel, "*Limiting efficiency for solar cells with defects from a three level model*", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **29**, 403 (1993).

X

- [Xie95] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen y N. P. Kobayashi, "*Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs (100)*", *Phys. Rev. Lett.* **75**(13), 2542 (1995).

Y

- [Yac00] A. Al-Yacoub y L. Bellaiche, "Quantum mechanical effects in (Ga,In)(As,N) alloys", *Phys. Rev. B* **62**, 10847 (2000).

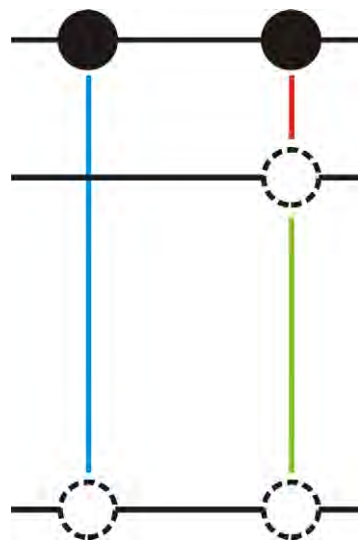
- [Yu00] K.M. Yu, W. Walukiewicz, W. Shan, J.W. Ager III, J. Wu, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman y J.M. Olson, "Nitrogen-induced increase of the maximum electron concentration in group III-N-V alloys", *Phys. Rev. B* **61**, R13337 (2000).
- [Yu03] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J.W. Beeman, M.A. Scarpulla, D. Dubon y P. Becla, "Diluted II-VI Oxide Semiconductors with Multiple Band Gaps", *Phys. Rev. Lett.* **91**, 246403 (2003).
- [Yu03a] K.M. Yu, W. Walukiewicz, M.A. Scarpulla O.D. Dubon, J.Wu, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, J.W. Beeman, M.R. Pillai and M.J. Aziz, "Synthesis of GaN_xAs_{1-x} thin films by pulsed laser melting and rapid thermal annealing of N+ implanted GaAs", *J. Appl. Phys.*, **94** (2), 1043, (2003).
- [Yu06] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Ager III, D. Bour, R. Farschi O.D. Dubon, S.X. Li, I.D. Sharp y E.E. Haller, "Multiband GaNAsP quaternary alloys", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 092110 (2006).

Z

- [Zha00] Y. Zhang, A. Mascarenas, H.P. Xin y C.W. Tu, "Formation of an impurity band and its quantum confinement in heavily doped GaAs:N", *Phys. Rev B* **61**(11), 7479 (2000).
- [Zha01] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H.P. Xin y C.W. Tu, "Scaling of band-gap reduction in heavily nitrogen doped GaAs", *Phys. Rev. B* **63**, 161303 (2001).

Referencias

Publicaciones (Publications)



Publicaciones / Publications

Revistas / Journals

- “*Optimum Nitride concentration in multiband III-N-V alloys for high efficiency ideal solar cells*”. **E. Cánovas**, A. Martí, A. Luque and W. Walukiewicz. Appl. Phys. Lett. 93, 174109 (2008).
- “*Application of the photoreflectance technique to the characterization of quantum dot intermediate band materials for solar cells*”. **E. Cánovas**, A. Martí, N. López, E. Antolín, P.G. Linares, C. Farmer, C. Stanley and A. Luque. Thin Solid Films 516(20), 6943 (2008).
- “*Low temperature characterization of the photocurrent produced by two photon transitions in a quantum dot intermediate band solar cell*”. E. Antolín, A. Martí, **E. Cánovas**, N. López, P.G. Linares, A. Luque, C. Stanley and C. Farmer. Thin Solid Films 516(20), 6919 (2008).
- “*Elements of the design and analysis of quantum dot intermediate band solar cells*”. A. Martí, E. Antolín, **E. Cánovas**, N. López, P.G. Linares, A. Luque, C. Stanley and C. Farmer Thin Solid Films 516(20), 6716 (2008).
- “*Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells*”. A. Martí, N. López, E. Antolín, **E. Cánovas**, A. Luque, C.R. Stanley, C. Farmer and P. Díaz. Appl. Phys. Lett. 90(23), 233510 (2007).
- “*Production of Photocurrent due to Intermediate-to-Conduction-Band Transitions: A Demonstration of a Key Operating Principle of the Intermediate-Band Solar Cell*”. A. Martí, E. Antolín, C.R. Stanley, C.D. Farmer, N. López, P. Díaz, **E. Cánovas**, P.G. Linares and A. Luque. Physical Review Letters 97, 247701 (2006).
- “*Operation of the intermediate band solar cell under non-ideal space charge region conditions and half-filling of the intermediate band*”. A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolín, **E. Cánovas**, C. Stanley, C. Farmer, P. Díaz. Journal Applied Physics 99, 094503 (2006).
- “*Novel Semiconductor Solar Cell Structures: the Quantum Dot Intermediate Band Solar Cell*”. A. Martí, N. López, E. Antolín, **E. Cánovas**, C. Stanley, C. Farmer, L. Cuadra and A. Luque. Thin Solid Films 511-512 (2006) 638-644.
- “*Experimental analysis of the quasi-Fermi level split in quantum dot intermediate band solar cells*”, A. Luque, A. Martí, N. López, E. Antolín, **E. Cánovas**, C.

Stanley, C. Farmer, L.J. Caballero, L. Cuadra and J. L. Balenzategui. Appl. Phys. Lett. 87, 083505 (2005). Also selected for the “Virtual Journal of Nanoscale & Technology”, August 2005.

Congresos internacionales / International conferences

- “*Predicted photoreflectance signatures on QD selective contacts for hot carrier solar cells*”. **E. Cánovas**, A. Martí, P.G. Linares, E. Antolín, D. Fuertes Marrón, C. Tablero and A. Luque. Visual presentation. GCEP Symposium 2008 at Stanford University, Palo Alto CA (USA), October 1-3, 2008.
- “*Optical characterization of Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells*”. **E. Cánovas**, A. Martí, D. Fuertes Marrón, E. Antolín, P.G. Linares, A. Luque, C.D. Farmer & C.R. Stanley. Visual presentation. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia (Spain), September 1-5, 2008.
- “*Thin Film Intermediate Band Chalcopyrite Solar Cells*”. D. Fuertes Marrón, A. Martí, C. Tablero, E. Antolín, **E. Cánovas**, P.G. Linares & A. Luque. Oral presentation, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia (Spain), September 1-5, 2008.
- “*Demonstration and Analysis of the Photocurrent Produced by Absorption of Two Sub-Bandgap Photons in a Quantum Dot Solar Cell*”. E. Antolín, A. Martí, P.G. Linares, **E. Cánovas**, D. Fuertes Marrón & A. Luque, C.D. Farmer and C.R. Stanley. Oral presentation, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia (Spain), September 1-5, 2008.
- “*Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells*”. C. Farmer, C. Stanley, P. Díaz, N. López, E. Antolín, **E. Cánovas**, A. Martí and A. Luque. Oral presentation, UK-China Workshop on Solar Energy, Beijing, China, 1st-3rd March, 2008.
- “*Light management issues in intermediate band solar cells*”. A. Martí, E. Antolín, **E. Cánovas**, P.G. Linares and A. Luque. Oral presentation, MRS Spring Meeting 2008, San Francisco, CA, USA, March 24-28, 2008. *Published in MRS Proceedings, Spring Meeting, San Francisco* vol. 1101E, pp. KK06-02, 2008.
- “*Application of the photoreflectance technique to the characterization of quantum dot intermediate band materials for solar cells*”. **E. Cánovas**, A. Martí, N. López, E. Antolín, P.G. Linares, C. Farmer, C. Stanley and A. Luque. Visual presentation, EMRS (European Materials Research Society) 2007 Spring meeting Strasbourg (France), May 28 - June 1, 2007.
- “*Low temperature characterization of the photocurrent produced by two photon transitions in a quantum dot intermediate band solar cell*”. E. Antolín, A. Martí, **E. Cánovas**, N. López, P.G. Linares, A. Luque, C. Stanley and C. Farmer. Oral

presentation, EMRS (European Materials Research Society) 2007 Spring meeting Strasbourg (France), May 28 - June 1, 2007.

- “*Elements of the design and analysis of quantum dot intermediate band solar cells*”. A. Martí, E. Antolín, **E. Cánovas**, N. López, P.G. Linares, A. Luque, C. Stanley and C. Farmer. Oral presentation (invited), EMRS (European Materials Research Society) 2007 Spring meeting Strasbourg (France), May 28 - June 1, 2007.
- “*MBE Growth of InAs Quantum Dot Structures for Intermediate Band Solar Cells*”. C.R. Stanley, C.D. Farmer, P. Díaz, N. López, A. Antolín, **E. Cánovas**, A. Martí and A. Luque. Oral presentation. 14th Euro-MBE Workshop , Granada (Spain) March 5-7, 2007.
- “*Analysis of the Quantum-Dot Intermediate-Band Solar Cell Structure*”. C.D. Farmer, C.R. Stanley, P. Díaz, N. López, A. Antolín, **E. Cánovas**, A. Martí and A. Luque. Oral presentation. UK Compound Semiconductors Meeting, Sheffield (England), July 5-6, 2006.
- “*Design of circular metal grid patterns for concentration solar cells*”. **E. Cánovas**, A. Martí y A. Luque. Visual presentation, 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden (Germany), September 4-8, 2006.
- “*Progress in Quantum-Dot Intermediate Band Solar Cell Research*”. A. Martí, E. Antolín, **E. Cánovas**, N. López, A. Luque, C. Farmer, P. Díaz, C. Stantley, M. Burham, C. Christofides. Oral presentation, 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden (Germany), September 4-8, 2006.
- “*Application of FTIR to the characterization of intermediate band solar cell optical transitions*”. N. López, E. Antolín, **E. Cánovas**, A. Martí, A. Luque, M. Burham, C. Christofides, C. Farmer, P. Díaz and C. Stantley. Visual presentation 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden (Germany), September 4-8, 2006.
- “*Novel Semiconductor Solar Cell Structures: the Quantum Dot Intermediate Band Solar Cell*”. A. Martí, N. López, E. Antolín, **E. Cánovas**, C. Stanley, C. Farmer, L. Cuadra and A. Luque. Oral presentation, EMRS (European Materials Research Society) 2005 Spring meeting Strasbourg (France), May 31 - June 3, 2005.

Patents

- A.Martí, A.Luque, C.Stanley, N.López, E.Cánovas, E.Antolín. “*Fotodetector de Infrarrojos de Banda Intermedia y Puntos Cuánticos*”, Patente P200501296.

Acrónimos

2DEG	<i>2 Dimensional electron gas</i>	Gas de electrones en 2D
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>	Microscopia de fuerza atómica
BAC	<i>Band anticrossing model</i>	
CB	<i>Conduction band</i>	Banda de conducción
DOS	<i>Density of states</i>	Densidad de estados
DLTS	<i>Deep level transient spectroscopy</i>	Espectroscopia transitoria de estados profundos
EL	<i>Electroluminescence</i>	Electroluminiscencia
ER	<i>Electroreflectance</i>	Electrorreflectancia
FKO	<i>Franz-Keldysh oscillations</i>	Oscilaciones Franz-Keldysh
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>	Anchura a altura media
HMA	<i>Higly mismatched alloy</i>	Aleación altamente desajustada en electronegatividades
IB	<i>Intermediate band</i>	Banda intermedia
IBSC	<i>Intermediate band solar cell</i>	Célula solar de banda intermedia
IES		Instituto de Energía Solar
J-V	<i>Current density vs voltage measurement</i>	Media densidad de corriente frente a voltaje

Acrónimos

LBNL	<i>Lawrence Berkeley National Laboratory</i>	
MBE	<i>Molecular beam epitaxy</i>	Epitaxia por haces moleculares
ML	<i>Mono layer</i>	Mono capa atómica
MOCVD	<i>Metalorganic chemical vapour deposition</i>	Depósito químico en fase vapor con metalorgánicos
PL	<i>Photoluminescence</i>	Fotoluminiscencia
PR	<i>Photoreflectance</i>	Fotorreflectancia
PzR	<i>Piezoreflectance</i>	Piezorreflectancia
QD	<i>Quantum dot</i>	Punto cuántico
QD-IB	<i>Quantum dot based IB material</i>	Material IB basado en QDs
QD-IBSC	<i>Quantum dot intermediate band solar cell</i>	Célula solar de banda intermedia basada en QDs
QE	<i>Quantum efficiency</i>	Eficiencia cuántica
QW	<i>Quantum well</i>	Pozo de potencial
RBS	<i>Rutherford backscattering spectroscopy</i>	Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford
RHEED	<i>Reflection high energy electron diffraction</i>	Difracción con reflexión de electrones de alta energía
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>	Microscopia por difracción de electrones
SIMS	<i>Secondary ion mass spectroscopy</i>	Espectroscopia de masas de iones secundarios

SK	<i>Stranski-Krastanow QD growth mode</i>	Crecimiento de QDs en modo Stranski-Krastanow
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>	Microscopia por transmisión de electrones
TR	<i>Thermoreflectance</i>	Termorreflectancia
UCM		Universidad Complutense de Madrid
UNott	<i>University of Nottingham</i>	
UoG	<i>University of Glasgow</i>	
UPM		Universidad Politécnica de Madrid
VB	<i>Valence band</i>	Banda de valencia
WL	<i>Wetting layer</i>	Capa húmeda
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>	Espectroscopia foto-electrónica de rayos X

