

MÁSTER DE FÍSICA APLICADA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



TRABAJO FIN DE MÁSTER

***CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA DE
LÁMINAS DE SILICIO IMPLANTADAS CON TITANIO***

JUNIO 2011

AUTOR: ERIC GARCÍA HEMME

DIRECTOR: DR. JAVIER OLEA ARIZA

Nombre y correo electrónico del alumno:

Eric García Hemme. eric.ghemme@gmail.com

Nombre y correo electrónico del director:

Javier Olea Ariza. oleaariza@fis.ucm.es

Título: Caracterización optoelectrónica de láminas de silicio implantadas con titanio.

Palabras clave: Energía solar fotovoltaica, semiconductores, láminas delgadas, materiales semiconductores de banda intermedia, implantación iónica, recocido térmico por laser pulsado, fotoconductividad espectral, coeficiente de absorción.

Title: Optoelectronic characterization of titanium implanted silicon thin films.

Keywords: Photovoltaic solar energy, semiconductor, thin films, intermediate band semiconductor, ionic implantation, pulsed laser thermal annealing, spectral photoconductivity, absorption coefficient.

Resumen:

La energía solar fotovoltaica es una de las apuestas más fuertes actuales como opción energética limpia y renovable. El principal objetivo de su desarrollo es el de dar solución a los problemas energéticos del futuro.

En la actualidad, diversas son las tecnologías en liza para el desarrollo tecnológico de una tercera generación de células solares fotovoltaicas. La célula solar basada en materiales semiconductores de banda intermedia (materiales semiconductores con una banda de estados permitidos en el gap de energías prohibidas) es un ejemplo de esta tecnología.

En la presente investigación se estudiarán láminas de silicio que han sido implantadas con titanio en altas dosis, con el fin de obtener un material de banda intermedia. Concretamente se realizará una caracterización optoelectrónica consistente en medidas de fotoconductividad y medidas ópticas de transmisión y reflexión.

Mediante las medidas de fotoconductividad de estas láminas, se ha observado una respuesta espectral extremadamente alta para energías por debajo del gap del silicio. De las medidas ópticas de transmisión y reflexión se ha desarrollado un modelo completo para el cálculo del coeficiente de absorción que viene a mejorar el actual modelo simplificado existente en la literatura científica. Se han medido valores muy altos del coeficiente de absorción para energías por debajo del gap del silicio.

Todos estos resultados han sido analizados y explicados satisfactoriamente en el marco de la teoría de materiales de banda intermedia.

Abstract:

Solar energy is one of the most promising options as a renewable and clean kind of energy.

Nowadays, there are some technologies candidates to reach a third generation PV. One example is the solar cell based in intermediate band material. In this kind of semiconductor material we can find an intermediate band with allowed states inside the forbidden band-gap of a semiconductor.

This study analyses the production of an intermediate band material by the implantation with high doses of titanium on silicon. Specifically, an optoelectronic characterization consisting of spectral photoconductivity measurements has been done. It was also performed an optics characterization based on transmission and reflection measurements.

Spectral photoconductivity measurements show an extremely high response for energies below the silicon bandgap. A complete model to calculate the absorption coefficient was made. This new model will improve the present simple model that is found in the scientific literature. From optics measurements it was observed a strong sub-bandgap absorption.

All these results can be explained successfully by the intermediate band material theory.

Agradecimientos:

Quisiera aprovechar estas líneas para agradecer a todas aquellas personas que, directa o indirectamente me han ayudado y apoyado durante el desarrollo de este trabajo final de máster.

En primer lugar, a mi director de trabajo, el Dr. Javier Osea Ariza. Todos sus consejos, dedicación incondicional y motivación han sido de gran ayuda para llevar a buen término el presente trabajo final de máster.

Agradecer a todas las personas que integran el grupo de investigación de láminas delgadas de la UCM. La calidad y el entusiasmo con el que se hace ciencia en este equipo solo se ve superada por la calidad humana de las personas que lo forman.

Agradecer al CAI de Técnicas Físicas de la UCM por los procesos de implantación iónica realizados así como por su amabilidad y predisposición en todo momento.

También quisiera agradecer al servicio de análisis de superficies y nanotecnología de la universidad de Vigo por las medidas de SIMS realizadas.

Por último, no quisiera acabar estas líneas sin nombrar a mis padres y hermanos. Gracias por estar siempre conmigo y darme vuestro amor sin condiciones.

Tabla de contenido

1. Capítulo I: Introducción	1
1.1. La energía solar fotovoltaica	1
1.2. Célula solar y materiales de banda intermedia: Estado del arte	2
1.3. Formación de la banda de impurezas profundas: El límite de Mott.....	4
1.4. Resultados previos.....	6
1.5. Objetivos.....	8
2. Capítulo II: Técnicas Experimentales	9
2.1. Procesamiento	9
2.1.1. Implantación iónica	9
2.1.2. Recocido térmico mediante laser pulsado.....	10
2.1.3. Depósito por evaporación de los contactos eléctricos.....	11
2.2. Caracterización optoelectrónica	13
2.2.1. Medidas ópticas: Transmisión y reflexión	13
2.2.2. Medidas de fotoconductividad: respuesta espectral.....	13
2.2.3. Respuesta espectral de la lámpara. Calibración del sistema.....	18
3. Capítulo III: Modelos teóricos	20
3.1. Modelo de Fotoconductividad	20
3.2. Modelo del coeficiente de absorción para las medidas ópticas	24
4. Capítulo IV: Resultados experimentales. Análisis	27
4.1. Perfil SIMS.....	27
4.2. Caracterización óptica: Medida del coeficiente de absorción	29
4.3. Caracterización optoelectrónica. Medidas de fotoconductividad	31
4.4. Efecto de la dosis de implantación en las medidas de fotoconductividad	32
5. Capítulo V: Conclusiones	40
6. Bibliografía	43

1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan las razones que motivaron la investigación y desarrollo de materiales de banda intermedia. Posteriormente, se describe el concepto de material de banda intermedia y se muestra el estado del arte relacionado con la investigación tecnológica en este tipo de materiales. Finalmente se concluirá el capítulo exponiendo los principales objetivos del presente trabajo.

1.1. LA ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA

La energía y su conversión juegan un importante papel en la sociedad tecnológica actual influyendo directamente en el sector económico y el bienestar social. Se espera que la población mundial se duplique para mediados del siglo XXI y consecuentemente la demanda global de servicios energéticos se espera aumente un orden de magnitud para el 2050 ¹. Simultáneamente nos enfrentamos al problema del impacto ambiental que supone nuestro actual modelo energético. Problemas como la lluvia ácida, la reducción de la capa de ozono y el cambio climático debido a la emisión de gases de efecto invernadero producen un innegable impacto negativo sobre el medio ambiente y afrontarlos supone un primer paso para alcanzar un desarrollo sostenible.

Una de las definiciones más aceptadas de desarrollo sostenible es la siguiente: *“desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades”* ². Muchos son los factores que contribuyen a alcanzar este desarrollo y uno de los más importantes es el disponer de fuentes de energías limpias y completamente renovables. Por ello en los últimos años se ha llevado a cabo un gran esfuerzo en el desarrollo tecnológico de este tipo de energías. Es en este punto en el que entra en juego la energía solar fotovoltaica entendida como fuente energética capaz de captar la luz solar y transformarla en energía eléctrica.

Podríamos dividir el desarrollo tecnológico de las células solares en tres generaciones. Los dispositivos de la primera generación alcanzan una eficiencia de conversión del 18% - 20% pero se basan en una alta calidad de los sustratos de silicio lo que los convierte en una opción costosa. La segunda generación está enfocada hacia una reducción de los costes, mediante el uso de técnicas de procesamiento más económicas.

Ejemplos de esta generación son las células de silicio amorfo o policristalino y las células de telururo de cadmio. Sin embargo los dispositivos de esta generación presentan una reducción de la eficiencia. Por último la tercera generación de células solares busca una solución de compromiso entre las dos generaciones anteriores. Se pretenden obtener dispositivos que ofrezcan una alta eficiencia sin que los costes del proceso tecnológico supongan un importante hándicap. Éste tipo de dispositivos están enfocados a superar el límite en la eficiencia de células de una única unión impuesto por la termodinámica (en torno al 30% y el 40%) y determinado por Shockley y Queisser ³.

Las células tándem, células con excitación multiportador, células con portadores calientes o las células de banda intermedia son algunos ejemplos de dispositivos pertenecientes a la tercera generación de células solares capaces de superar éste límite y dar solución a los problemas energéticos del futuro.

1.2. CÉLULA SOLAR Y MATERIALES DE BANDA INTERMEDIA: ESTADO DEL ARTE

El concepto de la banda intermedia (B.I.) en células solares se está consolidando como una de las apuestas más firmes y prometedoras. Recientes estudios teóricos han mostrado como las células solares con banda intermedia en condiciones de idealidad, no sólo superarían el límite de Shockley y Queisser en la eficiencia sino también el de células tándem ideales que usan dos materiales semiconductores diferentes ⁴.

La idea fundamental de la tecnología de banda intermedia se basa en conseguir situar una banda de estados permitidos en mitad del gap del semiconductor. De esta manera se podrían captar fotones con energías menores a la del gap del semiconductor, pues estarían permitidas las transiciones banda de valencia-banda intermedia (proceso 2, figura 1) y banda intermedia-banda de conducción (proceso 3, figura1) además de la transición banda de valencia-banda de conducción (proceso 1, figura 1). Por lo tanto se podría aprovechar un rango mayor del espectro de energías de los fotones provenientes sol y consecuentemente la eficiencia de la célula solar podría aumentar. Actualmente las células solares de una sola unión presentan una eficiencia en torno al 22% ⁵. Cálculos teóricos predicen que los materiales de banda intermedia podrían llegar hasta eficiencias del 60% ⁴, lo cual sería un incremento en la eficiencia muy significativo. Por otro lado, además de para energía

fotovoltaica, existen otros campos de aplicaciones que se beneficiarían de la existencia de un material de este tipo, como pueden los detectores en el infrarrojo, etc. Desde el punto de vista de la física fundamental, la formación de los materiales de banda intermedia supone un avance significativo en el control y entendimiento de los procesos físicos fundamentales y propiedades de los materiales.

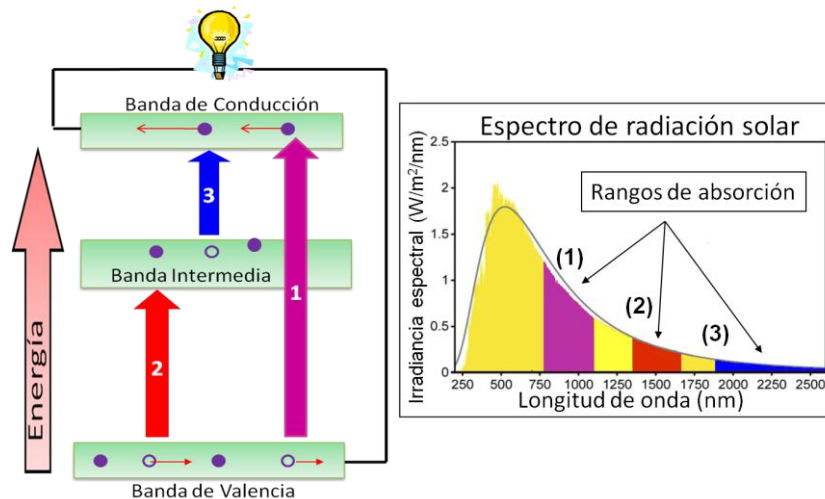


Figura 1 Transiciones posibles en un material con banda intermedia y rangos de absorción del espectro solar aprovechables.

Actualmente se están investigando diversas tecnologías y materiales para conseguir sintetizar materiales semiconductores con una banda intermedia, entre ellos podríamos destacar los siguientes:

Aleaciones altamente desajustadas:

Son materiales basados en aleaciones binarias o ternarias de elementos de los grupos III-V y II-VI. En estos materiales se han realizado, entre otros, procesos de implantación iónica con oxígeno o nitrógeno y se ha mostrado que estas impurezas pueden llegar a desdoblarse la banda de valencia o la banda de conducción obteniéndose una estructura similar a una banda intermedia ⁶.

Puntos cuánticos:

Un punto cuántico es una heteroestructura de material semiconductor que consta de pequeñas islas (generalmente 5-15 nm de diámetro) rodeado de otro semiconductor con un gap mayor. Un punto cuántico aislado es capaz de crear niveles discretos de energía en el

gap del semiconductor. Por lo tanto una matriz de puntos cuánticos, periódicamente espaciados y lo suficientemente próximos comenzarían a solapar las funciones de onda asociadas a sus niveles discretos dando lugar a una banda intermedia ⁷.

Semiconductores con banda de impurezas profundas:

En este tipo de materiales se busca alcanzar la formación de la banda intermedia mediante la introducción de impurezas profundas en altas concentraciones (del orden de 10^{20} cm^{-3}). De esta manera las funciones de onda de los niveles energéticos de las impurezas implantadas, que en principio están aisladas y se comportan como trampas o centros profundos de recombinación no radiativa, comenzarían a solaparse pudiendo llegar a formar la banda intermedia. El titanio o elementos del tipo calcogenuros son candidatos a utilizarse como impurezas profundas para formar la banda intermedia ⁸. El presente proyecto aborda la formación de la banda intermedia mediante esta aproximación.

1.3. FORMACIÓN DE LA BANDA DE IMPUREZAS PROFUNDAS: EL LÍMITE DE MOTT

La fabricación de una célula solar de alta eficiencia basada en un material de banda de impurezas profundas requiere un estudio teórico de la formación de esta banda. Para que las impurezas introducidas en el semiconductor lleguen a formar la banda será requisito indispensable que su concentración sea del orden de 10^{20} cm^{-3} o superior.

El valor mínimo de esta concentración, a partir del cual la banda se forma, ha sido estudiado teóricamente y recibe el nombre de límite teórico de Mott ⁹. Este límite depende en general del radio atómico de la impureza y del semiconductor en el que ésta se introduce.

Para formar una banda de impurezas profundas en el gap de un material semiconductor, se deben introducir elevadas concentraciones de impurezas profundas dentro del semiconductor de tal modo que, debido a la proximidad de unas impurezas con otras, las funciones de onda de los electrones de impurezas vecinas comiencen a solaparse.

De esta manera, los niveles discretos asociados a cada átomo de la impureza comenzarán a desdoblarse llegando a formar una posible banda de estados permitidos en el interior del gap del semiconductor. Siendo así, los procesos de transferencia de energía no radiativa (recombinación no radiativa Shockley-Read-Hall) asociada a los niveles profundos

de impurezas en el gap de un material, se verían reducidos ¹⁰, a favor de una recuperación de los tiempos de vida media de los portadores de carga ¹¹.

Es importante remarcar que la formación de la banda de impurezas no será un proceso abrupto dado por el límite de Mott, sino más bien una transición suave y por tanto se tomará este límite como un valor de referencia.

Existen gran cantidad de estudios enfocados a obtener un valor concreto de este límite, sin embargo, se impone una importante discrepancia en torno a los valores obtenidos. En el presente estudio se utilizará el valor de referencia $N=5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ obtenido en ¹⁰ pues ha sido calculado en el trasfondo de la teoría de la banda intermedia.

El primer obstáculo al que deberemos hacer frente en nuestro objetivo de lograr fabricar un material que presente una banda profunda de impurezas, será el de introducir en el semiconductor huésped una concentración de impurezas por encima del límite de Mott. Generalmente concentraciones de ese orden estarán muy por encima del límite de solubilidad sólida de la impureza a introducir en la red del material utilizado como huésped. Por lo tanto se nos plantea un importante desafío tecnológico que podemos superar haciendo uso de técnicas de procesamiento fuera del equilibrio termodinámico. La implantación iónica se presentará como la técnica más adecuada para lograr introducir en altas dosis de concentración la impureza seleccionada, tal y como han mostrado recientemente J. Olea et al ¹².

Sin embargo, todo proceso de implantación iónica lleva asociado un importante deterioro de la estructura cristalina del sustrato implantado. La red cristalina sufre un constante bombardeo por los iones implantados que van perdiendo su energía en una serie de colisiones electrónicas y nucleares hasta finalmente detenerse en alguna posición de la red. Los choques con las nubes electrónicas de los átomos de la red se traducen en excitaciones electrónicas a niveles energéticos mayores o incluso en términos de generación de pares electrón-hueco. Sin embargo este tipo de colisiones no produce el desplazamiento de los átomos del semiconductor de sus posiciones en la estructura cristalina. Únicamente las colisiones nucleares pueden transferir la suficiente energía a la red para que los átomos de la misma se vean desplazados de sus posiciones de equilibrio. El resultado se traducirá en un dañado de la red por implantación iónica que degradará importantes parámetros

eléctricos del nuevo semiconductor, como pueden ser los tiempos de vida de los portadores y su movilidad.

Por ello resultará imprescindible un posterior tratamiento térmico para recuperar la estructura cristalina de la red. Sin embargo, realizar un tratamiento térmico en equilibrio termodinámico implicará que la red del semiconductor huésped tienda a alcanzar el equilibrio térmico y por tanto expulse grandes cantidades de la impureza introducida en concentraciones varios órdenes de magnitud superiores al límite de solubilidad sólida

Para superar este problema tecnológico utilizaremos una técnica de recocido térmico fuera del equilibrio termodinámico: el recocido térmico mediante láser pulsado (Pulsed Laser Annealing o PLA). Ésta técnica nos permitirá recuperar la estructura de la red cristalina permitiendo obtener una gran concentración de la impureza introducida, en concentraciones superiores al límite de Mott.

En el presente trabajo se estudiará la formación de una banda profunda de impurezas en silicio implantado con impurezas de titanio. Se ha seleccionado el silicio como material semiconductor huésped debido a que es el semiconductor por excelencia en la industria microelectrónica. Por otro lado, el silicio es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, presente en prácticamente un 28 % en peso. Además es el material semiconductor más estudiado en la literatura científica. Como impureza profunda existen estudios en los que se han seleccionado elementos como el selenio, el telurio o el azufre⁸. En este proyecto se ha estudiado el titanio como impureza candidata para formar la banda intermedia en el gap del silicio. Esta impureza presenta un límite de solubilidad sólida en silicio del orden de 10^{14} cm^{-3} ¹³ el cual está seis órdenes de magnitud por debajo del valor requerido para superar el límite de Mott. Por otro lado, recientes cálculos ab initio predicen que la formación de la banda intermedia para el caso de impurezas de titanio en silicio solo se producirá cuando las impurezas ocupen posiciones intersticiales y no sustitucionales¹⁴.

1.4. RESULTADOS PREVIOS

En estos últimos años se ha producido un importante avance científico hacia la consecución de un material de banda intermedia formado mediante la aproximación de una banda de impurezas profundas.

Más concretamente, haciendo uso de los procesos de implantación iónica y posterior recocido térmico por laser pulsado, ha sido posible obtener concentraciones de titanio en la red del silicio muy superiores al límite teórico de Mott, con una alta calidad cristalina evitando la formación de fases de compuestos no deseadas tales como el siliciuro de titanio¹⁵. Posteriores estudios exhaustivos de caracterización estructural mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X en incidencia rasante confirman una excelente recuperación cristalina tras el procesado del material¹⁶.

Recientes estudios han mostrado una importante recuperación del tiempo de vida medio de los portadores de carga en materiales implantados con altas dosis de impurezas profundas y recocidos con la técnica del laser pulsado¹¹. Este resultado es una prueba derivada de la teoría de los materiales de banda intermedia.

Como objetivo del trabajo académicamente dirigido (TAD) del autor¹⁷, se realizó un importante estudio de caracterización eléctrica de muestras de silicio implantadas con titanio. De esta investigación se obtuvo información acerca de las propiedades de transporte electrónico. Específicamente, se realizaron medidas de resistencia de hoja a temperatura variable (7 K – 300 K) utilizando la técnica de Van der Pauw, con el fin de obtener la resistividad del nuevo material. Así mismo, realizando medidas de efecto Hall a temperatura variable, fue posible obtener información de la concentración de portadores de carga así como de la movilidad de los mismos.

Recientemente se ha publicado un artículo que recoge el estudio íntegro de caracterización eléctrica llevado a cabo por el Grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica (GLDM) de la UCM en estos últimos años. Concretamente los resultados experimentales han sido explicados satisfactoriamente haciendo uso de un modelo analítico de bicapa de materiales semiconductores, en la cual la capa implantada y el sustrato se comportan como una unión de material de banda intermedia/silicio tipo n¹⁸.

En el campo de las propiedades ópticas del nuevo material de banda intermedia, se han llevado a cabo estudios del coeficiente de absorción mediante la realización de medidas de transmisión y reflexión. En concreto se observó una absorción muy intensa para energías por debajo del gap del silicio, con valores del coeficiente de absorción del orden de $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y 10^4 cm^{-1} ¹⁹.

1.5. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente proyecto será el de dar un paso más en el conocimiento de la física de un material de banda intermedia.

Se realizarán medidas de la respuesta espectral mediante la caracterización de la fotoconductividad del material a baja temperatura. Por otro lado, se llevarán a cabo medidas ópticas de transmisión y reflexión con el fin de obtener información del coeficiente de absorción del material.

Las medidas se realizarán sobre muestras de silicio tipo n, orientación cristalina (111), con una concentración de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ implantadas con titanio. El proceso de implantación se llevó a cabo con una energía de 32 KeV y en dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} que nos permitan obtener concentraciones por encima y por debajo del límite de Mott. Posteriormente, estas muestras fueron recocidas mediante la técnica de láser pulsado con 1 pulso de 1.4 J/cm^2 .

Se analizará el perfil SIMS de las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de recocido por laser pulsado de 1.4 J/cm^2 evaluando cuales de las muestras presentan concentraciones de impurezas superiores al límite de Mott.

Se estudiará la influencia de la dosis de implantación en los resultados experimentales de las medidas de fotoconductividad. Los resultados obtenidos serán analizados e interpretados en el contexto de la posible formación de una banda intermedia de impurezas de titanio en silicio.

Para poder analizar los resultados obtenidos en las medidas ópticas, se desarrollará un modelo teórico del proceso de transmisión y reflexión a través del material. Mediante este modelo se podrá obtener el coeficiente de absorción del material.

2. CAPÍTULO II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En el siguiente capítulo se detallarán todos los procesos tecnológicos llevados a cabo para la obtención de las muestras analizadas, así como las técnicas de caracterización optoelectrónicas utilizadas.

2.1. PROCESAMIENTO

A continuación se expondrán las técnicas de procesamiento utilizadas para la obtención de las muestras estudiadas. Las tres técnicas expuestas, son ampliamente utilizadas en la industria microelectrónica y de tecnología de semiconductores.

2.1.1. IMPLANTACIÓN IÓNICA

La técnica de la implantación iónica es un proceso que se lleva a cabo fuera del equilibrio termodinámico y que permite introducir prácticamente cualquier impureza ionizada en la red de un sustrato determinado.

Una de las principales ventajas que presenta esta técnica es el preciso control y reproducibilidad del tipo, el número y la profundidad de las impurezas introducidas.

Las muestras analizadas en el presente estudio, fueron implantadas mediante el uso de un implantador iónico VARIAN CF3000 remodelado por la empresa IBS. Este implantador se encuentra situado en el centro de apoyo a la investigación (CAI) de la facultad de ciencias físicas de la universidad Complutense de Madrid. A continuación se muestra una fotografía reciente del equipo:



Figura 2 Implantador VARIAN CF3000 empleado para la implantación de las muestras analizadas.

Las energías de implantación pueden variar desde 32 KeV hasta 180 KeV, dando lugar a perfiles de dopado con profundidades medias entre los 10 nm hasta las 10 μm dependiendo de la especie iónica y su energía de implantación. Las dosis de implantación varían desde 10^{12} iones/ cm^2 hasta 10^{18} iones/ cm^2

Se realizó la implantación iónica de muestras de Silicio de alta resistividad, orientación cristalina (111), espesor $300 \pm 25 \mu\text{m}$, y pulidas por las dos cara, en las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} , con una energía de 32 KeV y con un ángulo de 7° , para minimizar posibles efectos de canalización o del inglés “channeling”. Este efecto es debido a que los iones altamente energéticos que inciden sobre la superficie de la muestra pueden llegar a encontrar direcciones preferentes de incidencia en la que los choques con los átomos de la red sean mínimos. Por ello la pérdida energética de los mismos será menor y podrán profundizar mucho más en la red del semiconductor.

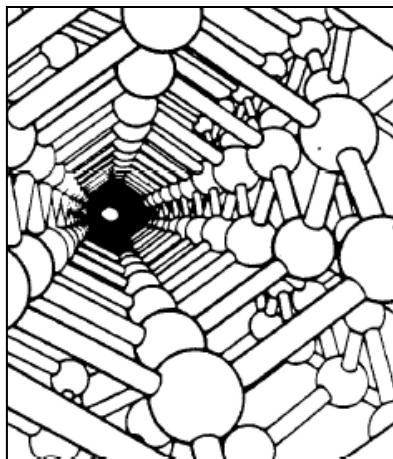


Figura 3 Representación de una dirección de canalización.

La figura 3 muestra una representación de una posible dirección de canalización vista desde el ion incidente:

2.1.2. RECOCIDO TÉRMICO MEDIANTE LASER PULSADO

El recocido térmico mediante laser pulsado es un proceso fuera del equilibrio termodinámico que nos permitirá recuperar la estructura cristalina del sustrato tras la implantación iónica manteniendo una concentración de impurezas superior al límite de solubilidad sólida de las mismas en la red del semiconductor utilizado como huésped.

La técnica consiste en irradiar la superficie de la muestra con un pulso laser de alta densidad de energía (1.4 J/cm^2) para fundir la capa superficial dañada durante un intervalo del orden de las decenas de nanosegundos y posteriormente dejar que esta recristalice utilizando como semilla de crecimiento epitaxial la parte del sustrato que ha permanecido inalterada. Debido a que el sustrato permanece a una baja temperatura, el tiempo transcurrido entre el fundido y la posterior solidificación del material es del orden de microsegundos ²⁰ lo que da lugar a velocidades de solidificación de varios metros por segundo. Esta es la característica más importante de la técnica y la que le confiere la cualidad de ser un proceso fuera del equilibrio termodinámico. De esta manera las impurezas añadidas en la red del sustrato en concentraciones varios órdenes de magnitud por encima del límite de solubilidad sólida pasarán a ocupar posiciones sustitucionales o posiciones intersticiales y por tanto podrán permanecer en la red recristalizada ²¹.

Las muestras analizadas en el presente trabajo han sido recocidas mediante la técnica del laser pulsado con un único pulso de 1.4 J/cm^2 de densidad de energía y duración del pulso de 20 ns. Se ha utilizado un equipo laser de excímero de KrF perteneciente a la empresa especializada J.P. Sercel Associates Inc. (New Hampshire, USA).

2.1.3. DEPÓSITO POR EVAPORACIÓN DE LOS CONTACTOS ELÉCTRICOS

A la hora de realizar una correcta caracterización eléctrica de un material semiconductor, resulta imprescindible obtener buenos contactos óhmicos en la muestra a estudiar. Este proceso puede ser complicado, ya que, por ejemplo en el caso del silicio es bien conocido el problema del óxido nativo sobre su superficie, que tiene un espesor de alrededor 1 -2 nm lo que produce un aumento de la resistencia del contacto.

Para superar estos inconvenientes, un proceso térmico de recocido, posterior al depósito de los contactos, favorecerá la difusión del metal de contacto a través del óxido hacia el sustrato, obteniendo una baja resistencia de contacto. Sin embargo, en el caso que nos atañe, este proceso no podrá llevarse a cabo debido a que un tratamiento térmico a alta temperatura modificará la estructura interna del material semiconductor de banda intermedia debido a la inestabilidad térmica de las impurezas de Ti dentro del material ²².

Para realizar los depósitos por evaporación de los contactos se utilizó la técnica de evaporación por cañón de electrones. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de

electrones acelerados a alta energía hacia un crisol que contiene el metal a evaporar. La energía cinética de los electrones se transfiere al metal en forma de calor de tal manera que si la temperatura alcanzada es lo suficientemente alta, el metal se funde y evapora, depositándose sobre la superficie de la muestra que previamente ha sido tapada con una máscara dejando al descubierto únicamente las zonas en donde queremos depositar los contactos metálicos.

En las muestras estudiadas en el presente trabajo se han realizado evaporaciones de 100 nm de titanio ya que este elemento es capaz de reducir el óxido nativo del silicio. A continuación se depositaron 200 nm de aluminio.

En la figura 4 se muestra una fotografía del equipo utilizado para realizar el depósito de los contactos metálicos mediante evaporación. Este equipo se encuentra situado en la sala blanca del laboratorio de medidas eléctricas, en el departamento de física aplicada III.



Figura 4 Evaporador por cañón de electrones utilizado para obtener los contactos en las muestras analizadas.

2.2. CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

En los apartados siguientes se presentan las técnicas de caracterización optoelectrónicas utilizadas así como los montajes experimentales y los diferentes instrumentos de medida utilizados.

2.2.1. MEDIDAS ÓPTICAS: TRANSMISIÓN Y REFLEXIÓN

Mediante medidas de transmisión y reflexión es posible obtener información de las propiedades ópticas del material, como el coeficiente de absorción o el índice de refracción. Concretamente, en este trabajo se realizaron medidas de transmisión y reflexión utilizando para ello un espectrofotómetro modelo Perkin Lambda 9 UV-VIS-IR en el rango de energías de 0.55 – 1.2 eV.

Dispondremos de una fuente de luz poli cromática consistente en una lámpara de wolframio, que emitirá su luz hacia el siguiente instrumento, el monocromador. Este instrumento seleccionará la componente espectral que iluminará la muestra. Posteriormente, la luz transmitida a través de la muestra incidirá sobre el detector que registrará la intensidad final transmitida.

Para realizar las medidas de reflexión se ha utilizado el mismo sistema, si bien el montaje difiere ligeramente del empleado para las medidas de transmisión. En este caso se hará uso de un instrumento adicional, la esfera integradora.

Este instrumento permitirá sumar todo el flujo radiante reflejado por una muestra sin importar la dirección hacia donde refleja o radia. La luz de una determinada longitud de onda procedente del monocromador, entrará por una pequeña abertura en la esfera integradora en donde incidirá directamente sobre la superficie de la muestra, la cual reflejará una determinada intensidad de luz. Esta luz reflejada, se difundirá en todo el interior de la esfera integradora y por último el detector registrará la intensidad de luz recibida, teniendo en cuenta el área total de la esfera.

2.2.2. MEDIDAS DE FOTOCONDUCTIVIDAD: RESPUESTA ESPECTRAL

El experimento de la medida espectral de la fotoconductividad consiste en iluminar una muestra con un haz monocromático de luz y medir el cambio en la resistividad (o conductividad) del material. Para obtener la respuesta espectral del material se realizarán

medidas de la fotoconductividad extrínseca en el rango espectral de 1 – 13 μm . Estas medidas se realizarán a 90 K de temperatura con el fin de reducir el ruido térmico. En las siguientes líneas se describen los instrumentos utilizados así como el método de medida empleado.

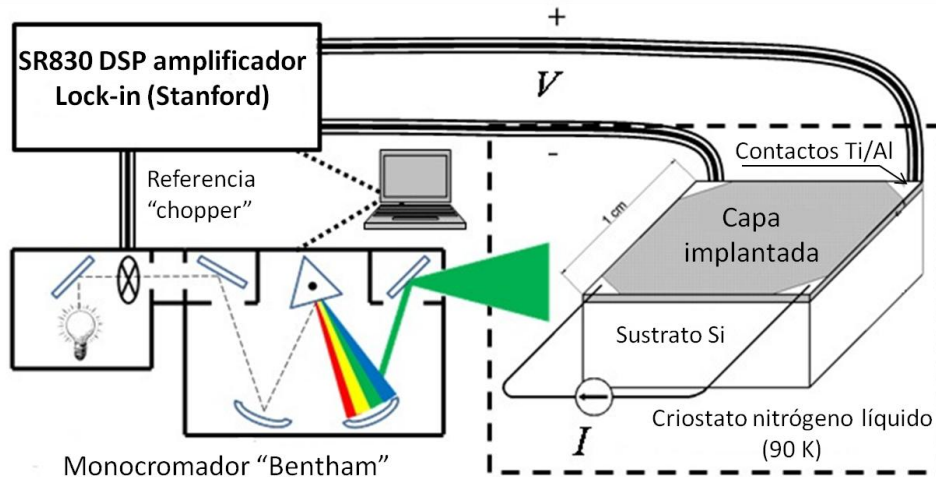


Figura 5 Esquema del sistema de caracterización de la fotoconductividad utilizado.

En la figura 5 se muestra un esquema del sistema de caracterización de la fotoconductividad utilizado. El sistema se puede dividir en dos partes principales. Por un lado el sistema óptico con la fuente de luz y el monocromador y por otro lado el sistema de control y medida electrónico cuyo elemento principal lo compone un amplificador Lock-in.

El sistema óptico utiliza como fuente de luz una lámpara halógena de cuarzo de 100 W de potencia que proporciona una intensidad estable de radiación hasta aproximadamente una longitud de onda de 13 μm . Mediante el uso de lentes se enfocará la luz proporcionada por la lámpara hacia el monocromador. Previamente a la entrada de la luz en el monocromador, se utilizará un interruptor óptico (del inglés “optical chopper”) que bloqueará el paso del haz de luz de manera periódica. Consiste básicamente en un disco formado por aspas que girará con una determinada frecuencia.

Se hará uso de un monocromador de la casa “Bentham”, modelo TMc300. Este monocromador dispone en su interior de una torreta con tres redes de difracción planas como elementos dispersivos de la radiación proveniente de la fuente. En una red de difracción se hace uso del fenómeno de interferencia para descomponer la luz incidente en su espectro, en lugar de utilizar el fenómeno de refracción en el interior de un prisma.

El monocromador utiliza una configuración “Czerny-Turner” de tal manera que la red de difracción es iluminada por un haz de luz colimada previamente por un espejo cóncavo. En función del ángulo de incidencia de la luz sobre la red se podrá variar en un amplio rango espectral la luz difractada. Concretamente el movimiento angular de la torreta es controlado por un motor paso a paso, que permite una resolución angular de 0.00072° lo que da lugar a 500000 pasos por vuelta de la torreta.

Las ecuaciones que gobiernan el fenómeno de la difracción admiten soluciones para ciertos múltiplos enteros de la longitud de onda en consideración, llamados órdenes de difracción. Por tanto se hará uso de una rueda de filtros con 8 posiciones a la entrada del monocromador con el fin de eliminar las contribuciones de órdenes de difracción superiores al primero.

Por último, a la salida del monocromador dispondremos de una rendija cuya apertura podremos controlar con un tornillo micrométrico. Con esta rendija podremos regular tanto la cantidad de flujo radiante que incidirá sobre la muestra como el ancho de banda espectral proveniente del monocromador $\Delta\lambda$, para una determinada longitud de onda seleccionada λ . Por lo tanto habrá que llegar a una solución de compromiso para el tamaño de rendija seleccionado, de tal manera que no sea demasiado estrecho como para que no podamos medir señal ni demasiado ancho como para que el ancho de banda espectral sea tan grande que perdamos resolución en la respuesta espectral de la muestra.

A la salida del monocromador dispondremos un criostato de nitrógeno líquido con una ventana de ZnSe que tiene una transmisión en el rango de interés prácticamente plana y de aproximadamente un 75 %. Situaremos el criostato de tal manera que el haz proveniente de la rendija de salida del monocromador, entre por el criostato a través de la ventana de ZnSe e incida perpendicularmente sobre la superficie de la muestra.

El montaje eléctrico utilizado para realizar las medidas eléctricas en la muestra es el método de medida en 4 puntas o técnica de Van der Pauw.

Originalmente desarrollada por Van der Pauw ²³, la técnica nos permitirá obtener la resistencia de hoja de un material, definida como la resistencia de una lamina cuadrada del material y que viene dada por:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (1)$$

En concreto, la forma geométrica del material puede ser arbitraria siempre y cuando sea simplemente conexa (no presente agujeros en su superficie), plana, tenga 4 contactos óhmicos en su periferia y puntuales (preferentemente en las esquinas). Además la lámina tiene que ser homogénea. Entonces, la resistencia de hoja vendrá dada por la siguiente relación:

$$R_s = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \quad (2)$$

En donde I es la corriente constante introducida por dos terminales contiguos y V es la caída de potencial registrada en los otros dos contactos.

Este método de medida de 4 puntas presenta importantes ventajas frente al método de 2 puntas, que determina la resistencia del material haciendo uso de la ley de Ohm y consideraciones geométricas: $R=\rho l/S$. El principal problema que eliminamos haciendo uso de la técnica de van der Pauw, es evitar la resistencia de los contactos en el semiconductor, que pueden llegar a falsear la medida dando lugar a valores de la resistencia de hoja erróneos.

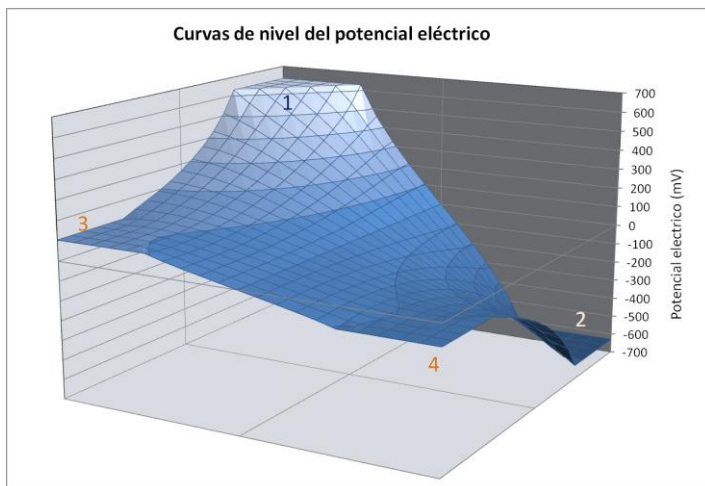


Figura 6 Simulación realizada con PSPICE de las curvas de nivel del potencial eléctrico obtenido en la muestra tras introducir la corriente por los terminales 1 y 2.

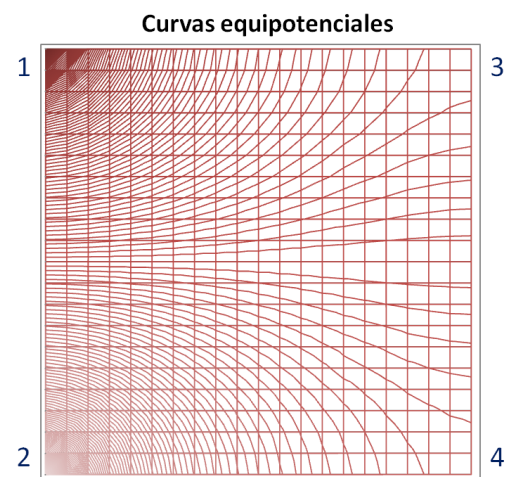


Figura 7 Simulación realizada con PSPICE de las curvas equipotenciales obtenidas en la muestra tras introducir la corriente por los terminales 1 y 2.

En las figuras 6 y 7 se representan respectivamente las curvas de nivel del potencial eléctrico y las equipotenciales que se establecerían en una muestra cuadrada al introducir la

corriente a través de los terminales 1 y 2. Estas representaciones se han obtenido como resultado de una simulación en el programa PSPICE para una malla cuadrada de resistencias que se alimenta mediante una fuente de corriente de un determinado valor. Como condición de contorno para realizar la simulación se ha usado un potencial 0 V en el eje de simetría de la muestra.

Introduciremos la corriente en la muestra a través de los terminales contiguos 1 y 2 mediante el uso de una fuente de corriente. De esta manera, la corriente fluirá del contacto 1 al 2 atravesando todo el material, estableciendo una diferencia de potencial distribuida según las líneas equipotenciales y las curvas de nivel mostradas. Por lo tanto, si utilizamos un voltímetro de muy alta impedancia de entrada, y medimos la diferencia de potencial entre los puntos 3 y 4, estaremos asegurando que no exista el paso de corriente a través de las resistencias de los contactos y por tanto mediremos únicamente la diferencia de potencial dada por las equipotenciales correspondientes.

En nuestro experimento, el haz de luz que haremos incidir sobre la muestra se encuentra mecánicamente interrumpido con una cierta frecuencia. Por lo tanto la señal de voltaje que midamos sobre la muestra como respuesta a esa iluminación, será una señal alterna con la misma frecuencia que la de la fuente de excitación.

Podríamos realizar la medida en continua, sin utilizar un “chopper” para interrumpir la luz. Sin embargo la presencia del ruido $1/f$, siendo f la frecuencia de la señal, recomienda que la medida se haga a una frecuencia cuanto más alta mejor. De esta manera, estaremos realizando la medida en la zona dominada por el ruido blanco o ruido térmico, que se define como la menor señal de ruido alcanzable a una determinada temperatura.

Por tanto, la excitación infrarroja se convertirá en alterna con una determinada frecuencia mediante el uso del “chopper”. Sin embargo, nuestra señal de alterna a medir resultará ser del orden del ruido registrado. Por consiguiente para poder realizar las medidas de una forma eficaz, haremos uso de un Lock-In amplificador con entrada diferencial. Para reducir al máximo el ruido, este instrumento limita el ancho de banda de frecuencias en el que mide la señal, haciéndolo lo más estrecho posible.

Para ello, el Lock-In multiplicará la señal de alterna a medir por una señal sinusoidal pura a la frecuencia de referencia. La frecuencia de referencia será la frecuencia del “chopper”, con la cual el Lock-In se encuentra constantemente sintonizado ya que en su base tiene un detector que mide constantemente la frecuencia de giro.

En el caso general, la señal de alterna a medir estará formada por la propia señal más ruido, pudiéndose representar este ruido por señales variables para todas las frecuencias. En el dominio de la frecuencia, el teorema de Fourier expresa que cualquier señal periódica se puede representar como una suma de señales sinusoidales con diferentes amplitudes, frecuencias y fases. Por lo tanto, todas las componentes de la señal a medir, serán multiplicadas por la señal de referencia utilizada por el Lock-In.

Matemáticamente, las funciones que expresan las ondas sinusoidales de diferente frecuencia son funciones ortogonales, es decir, el promedio de su producto es cero a no ser que sus frecuencias sean exactamente las mismas. El filtro pasa-baja que sigue al producto de la señal a medir y la señal de referencia es el elemento que proporcionará ese promedio. En consecuencia, únicamente la señal a medir con la misma frecuencia que la señal del “chopper” será medida, eliminándose todas las componentes de la señal con las frecuencias del ruido.

El filtro pasa-baja consiste básicamente en un circuito RC. En función de la constante de tiempo de este circuito, podremos controlar el ancho de banda centrado en la frecuencia de referencia y por tanto eliminar una mayor cantidad de ruido. Sin embargo, en este punto hay que establecer un acuerdo entre el tiempo de medida y la cantidad de ruido que quedará en la señal y que estamos dispuestos a aceptar en nuestro experimento.

2.2.3. RESPUESTA ESPECTRAL DE LA LÁMPARA. CALIBRACIÓN DEL SISTEMA

Con el fin de eliminar un posible artificio en el proceso de medida experimental que falsee los resultados obtenidos, será necesario realizar una calibración de la intensidad de salida del monocromador. La señal obtenida al medir una muestra determinada se verá afectada por el hecho de que la respuesta espectral del sistema completo de medida no es plana. Concretamente, obtendremos la respuesta espectral del sistema de medida haciendo

uso de un detector piroeléctrico ya calibrado proporcionado por la compañía fabricante del sistema.

El proceso de calibración del sistema consistirá en las siguientes operaciones. En primer lugar obtendremos la respuesta espectral del sistema R_1 que vendrá dada por el producto de la respuesta del sistema completo (fuente + monocromador) por la señal que proporciona el detector calibrado, es decir, $R_1 = S \times D_c$. Por tanto, podremos obtener la señal del sistema sin más que dividir la respuesta obtenida final R_1 entre la respuesta ya calibrada por el fabricante del detector piroeléctrico D_c , tal y como podemos observar en la siguiente figura:

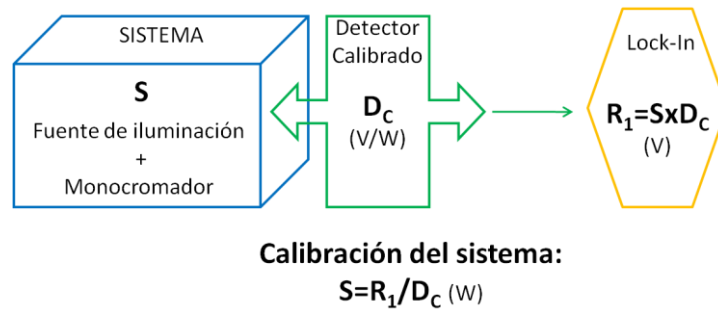


Figura 8 Esquema del proceso de calibración del sistema. Paso 1/2.

Una vez hayamos obtenido la calibración del sistema, podremos normalizar convenientemente la señal experimental medida de una muestra determinada con la respuesta del sistema. Para ello, colocaremos la muestra a analizar en el camino del haz óptico proveniente del sistema (en el lugar donde anteriormente situábamos el detector calibrado) y obtendremos la respuesta total en la nueva configuración $R_2 = S \times M$. Con el fin de obtener finalmente la respuesta de la muestra a examinar, normalizaremos la señal R_2 a la calibración del sistema S , que hemos obtenido previamente. La siguiente figura ayudará a aclarar los conceptos:

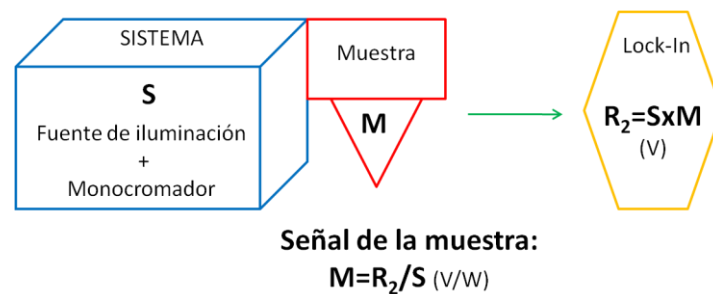


Figura 9 Esquema del proceso de calibración del sistema. Paso 2/2.

3. CAPÍTULO III: MODELOS TEÓRICOS

En el presente capítulo se expondrá el modelo teórico del proceso de fotoconductividad en un material de banda intermedia. Así mismo se presentará el modelo desarrollado para describir el proceso de transmisión y reflexión de la luz a través de una bicapa de material de banda intermedia/sustrato de silicio.

3.1. MODELO DE FOTOCONDUCTIVIDAD

El experimento de la medida espectral de la fotoconductividad consiste en iluminar una muestra con un haz monocromático de luz y medir el cambio en la resistividad (o conductividad) del material. La resistividad de un material semiconductor vendrá dada por la expresión:

$$\rho = \frac{1}{q \cdot (p_{os}\mu_p + n_{os}\mu_n)} \quad (3)$$

Siendo q la carga del electrón, p_{os} y n_{os} la concentración de huecos y electrones en condiciones de oscuridad respectivamente y μ_p y μ_n sus movilidades. Suponiendo que los portadores mayoritarios fuesen electrones podremos escribir:

$$\rho = \frac{1}{qn_{os}\mu_n} \quad (4)$$

La resistencia de hoja del material puede ser definida utilizando sus propiedades de transporte electrónico:

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{1}{tqn_{os}\mu_n} \quad (5)$$

En donde t representa el espesor de la muestra. Por otro lado, utilizando la técnica originalmente desarrollado por Van der Pauw²³, podremos obtener la resistencia de hoja del material mediante la siguiente expresión:

$$R_s = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \quad (6)$$

Por lo tanto, llegados a este punto podremos relacionar magnitudes macroscópicamente medibles como son la corriente y el potencial con las propiedades microscópicas de transporte electrónico.

En el momento en que hagamos incidir el haz de luz monocromática sobre la superficie de la muestra, comenzarán a generarse pares electrón-hueco como consecuencia de las posibles transiciones ópticas que tengan lugar. Entonces, bajo condiciones de iluminación, alcanzaremos un nuevo estado estacionario caracterizado por un incremento en el número de portadores con respecto al estado de oscuridad:

$$n_{il} = n_{os} + \Delta n \quad (7)$$

Donde n_{il} , representa la concentración de portadores en condiciones de iluminación y Δn es el incremento del número de portadores con respecto al estado de oscuridad. Por lo tanto la conductividad del material (inversa de la resistividad) experimentará una variación dada por:

$$\sigma_{il} = qn_{il}\mu = qn_{os}\mu + q\Delta n\mu = \sigma_{os} + \Delta\sigma \quad (8)$$

De esta manera, como consecuencia de la variación de la conductividad, el material presentará una resistencia de hoja diferente:

$$R_s = \frac{1}{(\sigma_{os} + \Delta\sigma)t} \quad (9)$$

Y consecuentemente, el voltaje medido en la configuración de Van der Pauw también variará

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{(V_{os} + \Delta V)}{I} \quad (10)$$

Igualando las ecuaciones 9 y 10 y operando convenientemente llegaremos a la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta V}{V_{os}} = \frac{-\Delta\sigma}{\sigma_{os} + \Delta\sigma} \quad (11)$$

Aceptando que el proceso de generación de portadores producido por la iluminación del material proporcione un incremento de la conductividad pequeño con respecto a la conductividad ya existente en condiciones de oscuridad ($\Delta\sigma \ll \sigma_{os}$), tendremos:

$$\Delta V = -V_{os} \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{os}} \quad (12)$$

Por lo tanto, observamos como la variación de la caída de potencial en la configuración de Van der Pauw es proporcional al potencial en oscuridad V_{os} y a la variación relativa de la conductividad del material $\Delta\sigma/\sigma_{os}$.

Sin embargo, aunque la ecuación anterior sigue siendo válida, es necesario plantear una situación más realista para el caso que nos atañe. Nos planteamos el estudio de la variación de la concentración de portadores bajo condiciones de iluminación, de un material de banda intermedia sobre un sustrato de silicio, por tanto una expresión más compleja debería contemplar todas las posibles contribuciones:

$$\Delta V = -V_{os} \frac{(\Delta n_{BC}\mu_{BC} + \Delta p_{BV}\mu_{BV} + \Delta p_{BI}\mu_{BI})t_{BI} + \Delta n_S\mu_S t_S}{(n_{BC}\mu_{BC} + p_{BV}\mu_{BV} + p_{BI}\mu_{BI})t_{BI} + n_S\mu_S t_S} \quad (13)$$

En donde μ_{BC} , μ_{BV} y μ_{BI} son las movilidades de los portadores en las bandas de conducción de valencia y banda intermedia mientras que μ_S hace referencia a la movilidad de los portadores de carga en el sustrato, n_{BC} , Δn_{BC} , p_{BV} , Δp_{BV} , p_{BI} , Δp_{BI} son las concentraciones de portadores en la banda de conducción, banda de valencia y banda intermedia y sus respectivas variaciones y n_S , Δn_S la concentración de portadores del sustrato y su correspondiente variación. Por último, t_S y t_{BI} representa el espesor del sustrato y del material de banda intermedia respectivamente.

Ciertamente la ecuación anterior presenta una gran complejidad y lidiar con ella para obtener conclusiones del experimento puede ser una ardua empresa. Sin embargo es posible plantear una serie de hipótesis razonables que nos permitan obtener una expresión más manejable.

Por un lado, para la temperatura de 90 K a la cual se desarrollará la experiencia, podemos asumir que la participación en el proceso de conducción eléctrica del sustrato de

silicio se ve aproximadamente anulada, aceptando que la conducción se realiza prácticamente en su totalidad a través del material de banda intermedia¹⁸.

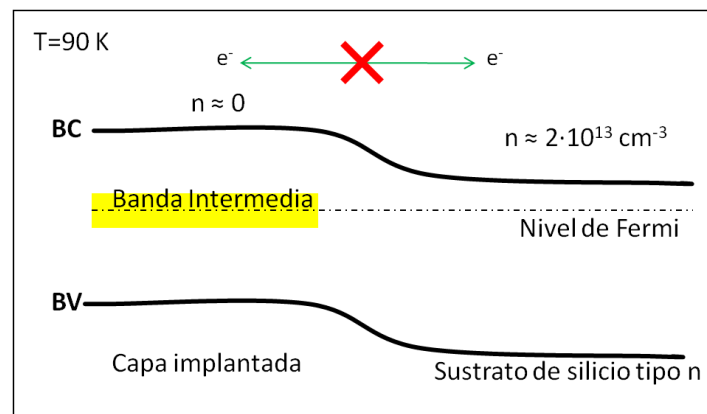


Figura 10 Diagrama de bandas de energía en una unión material de banda intermedia / sustrato de silicio.

En la figura 10 se muestra un esquema del diagrama de bandas de energía para la unión capa implantada/sustrato de silicio. Efectivamente, para temperaturas lo suficientemente bajas (90 K) se produce un fenómeno de desacoplo eléctrico entre la capa implantada y el sustrato de silicio debido a las diferencias de concentraciones de portadores en las bandas de conducción del material de banda intermedia y el sustrato de silicio. Esta diferencia de concentraciones de portadores dará lugar a un curvamiento de las bandas en la unión, asemejándose el fenómeno al producido en una unión pn. De esta manera, el proceso de transporte de carga eléctrica a través de la unión se verá bloqueado en la polarización inversa. En consecuencia, podremos despreciar los términos de la expresión 13, asociados al sustrato de silicio.

Por otro lado, asumiendo que la banda intermedia es prácticamente una banda metálica semillena y muy estrecha, el curvamiento de la superficie E-k será muy pequeño y por tanto la movilidad de los portadores de carga en ella deberá ser muy pequeña con respecto a la movilidad de los mismos en la banda de conducción o en la banda de valencia. Asimismo, teniendo en cuenta que la banda intermedia actúa como un paso intermedio para las transiciones banda de valencia – banda de conducción, su variación Δp_{BI} siempre deberá ser menor o en todo caso igual que las variaciones en las otras dos bandas, Δp_{BV} , Δn_{BC} . Por todo ello el término $\Delta p_{BI} \mu_{BI}$ resultará despreciable.

Por último, a una temperatura suficientemente baja y debido al efecto “freeze out”²⁴, la concentración de portadores n_{BC} y p_{BV} será inapreciable con respecto a n_{BI} . Con todo ello la expresión 13 quedará de la siguiente forma:

$$\Delta V = -V_{OS} \frac{\Delta n_{BC} \mu_{BC} + \Delta p_{BV} \mu_{BV}}{p_{BI} \mu_{BI}} \quad (14)$$

En consecuencia, podremos relacionar los resultados del experimento de fotoconductividad en un material de banda intermedia con la variación de los portadores de carga en las bandas de conducción y de valencia, actuando la banda intermedia únicamente como un paso intermedio en los procesos de transiciones ópticas.

3.2. MODELO DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN PARA LAS MEDIDAS ÓPTICAS

El experimento de las medidas de transmisión y reflexión consiste en iluminar la muestra con un haz de luz monocromático de intensidad I_0 y medir la intensidad de luz transmitida I_T y reflejada I_R respectivamente.

Estudios previos obtuvieron información acerca del coeficiente de absorción del material de banda intermedia mediante medidas de transmisión y reflexión. Concretamente, se planteo un modelo simplificado de bicapa de material de banda intermedia/silicio, en el que no se consideraron las posibles reflexiones y transmisiones internas a través de la intercara entre los dos materiales debido principalmente a que la interfaz no es perfectamente abrupta y la cantidad de titanio es del 1%¹⁹, por lo que se asume que el índice de refracción n será muy parecido en ambos materiales.

En este proyecto se ha afrontado el desarrollo de un modelo completo en el que se tengan en cuenta los efectos de la intercara para el proceso de transmisión y reflexión de la luz. Concretamente, con este modelo se pretende comprobar si la simplificación utilizada en el modelo simplificado introduce un error significativo en los resultados del coeficiente de absorción de la capa implantada.

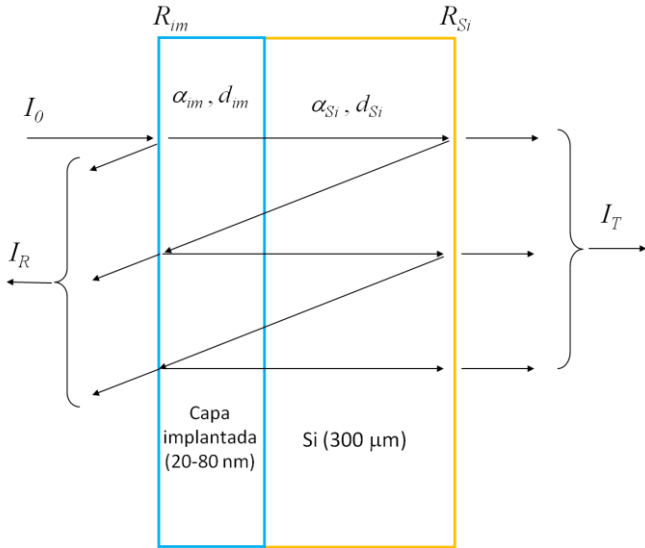


Figura 11 Esquema de transmisiones y reflexiones utilizado en el modelo simplificado.

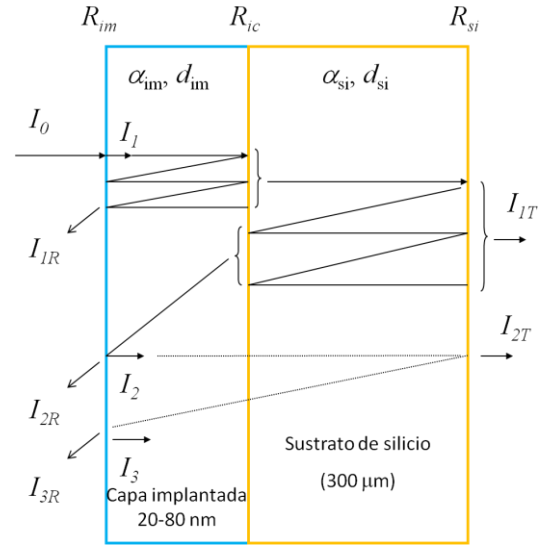


Figura 12 Esquema de transmisiones y reflexiones utilizado en el modelo completo.

En las figura 11 y 12 se representan los esquemas considerados de transmisiones y reflexiones considerados para obtener el modelo simple y el modelo completo respectivamente. α_{im} , d_{im} y α_{si} , d_{si} son el coeficiente de absorción y espesor de la capa implantada y del sustrato de silicio respectivamente, mientras que R_{im} y R_{si} representan el coeficiente de reflexión de la capa implantada y del silicio respectivamente. R_{ic} representa el coeficiente de reflexión de la intercara. Las ecuaciones obtenidas para la transmisión y la reflexión en el modelo simplificado son las siguientes:

$$T(total) = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1 - R_{im})(1 - R_{si})e^{-\alpha_{im}d_{im} - \alpha_{si}d_{si}}}{1 - R_{im}R_{si}e^{-2\alpha_{im}d_{im} - 2\alpha_{si}d_{si}}} \quad (15)$$

$$R(total) = \frac{I_R}{I_0} = R_{im} + \frac{(1 - R_{im})^2 R_{si} e^{-2\alpha_{im}d_{im} - 2\alpha_{si}d_{si}}}{1 - R_{im}R_{si}e^{-2\alpha_{im}d_{im} - 2\alpha_{si}d_{si}}} \quad (16)$$

A priori, en estas dos expresiones conocemos todas las variables relacionadas con el silicio, α_{si} , d_{si} , R_{si} , así como el espesor de la capa implantada, R_{im} . Por tanto, nuestras incógnitas a resolver serán: R_{im} y $e^{-2\alpha_{im}d_{im}}$

Por tanto ajustando las ecuaciones 15 y 16 a los datos experimentales de transmisión y reflexión es posible resolver de manera numérica las dos ecuaciones con dos incógnitas y obtener información del coeficiente de absorción del material de banda intermedia α_{im} .

Sin embargo, el modelo anterior resulta incompleto desde el momento en que no ha considerado las posibles reflexiones y transmisiones que pueden llegar a tener lugar en la intercara de la capa implantada/sustrato de silicio. Por tanto, en este proyecto se plantea el desarrollo de un modelo completo para el proceso de transmisión y reflexión a través de una bicapa de material semiconductor, con el fin de determinar si el modelo simplificado comete un error considerable a la hora de despreciar las transmisiones y reflexiones a través de la intercara. En este caso la intensidad total transmitida vendrá dada por:

$$I_T = \sum_{n=1}^{\infty} I_{nT} \quad (17)$$

Mientras que la intensidad total reflejada se obtendrá de la siguiente manera:

$$I_R = \sum_{n=1}^{\infty} I_{nR} \quad (18)$$

De esta manera, las expresiones finales obtenidas para la reflexión total y la transmisión total serán:

$$\begin{aligned} T(\text{total}) &= \frac{I_T}{I_0} \\ &= \frac{(1 - R_{im})(1 - R_{ic})(1 - R_{si})e^{-\alpha_{im}d_{im} - \alpha_{si}d_{si}}}{(1 - R_{im}R_{ic}e^{-2\alpha_{im}d_{im}})(1 - R_{ic}R_{si}e^{-2\alpha_{si}d_{si}}) - [(1 - R_{ic})^2R_{im}R_{si}e^{-2\alpha_{im}d_{im} - 2\alpha_{si}d_{si}}]} \quad (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R(\text{total}) &= \frac{I_R}{I_0} \\ &= R_{im} + \frac{(1 - R_{im})^2 R_{ic} e^{-2\alpha_{im}d_{im}}}{1 - R_{im}R_{ic}e^{-2\alpha_{im}d_{im}}} \\ &+ \frac{(1 - R_{im})^2 (1 - R_{ic})^2 R_{si} e^{-2\alpha_{im}d_{im} - 2\alpha_{si}d_{si}}}{(1 - R_{im}R_{ic}e^{-2\alpha_{im}d_{im}})[(1 - R_{im}R_{ic}e^{-2\alpha_{im}d_{im}})(1 - R_{ic}R_{si}e^{-2\alpha_{si}d_{si}}) - ((1 - R_{ic})^2 R_{im}R_{si}e^{-2\alpha_{im}d_{im} - 2\alpha_{si}d_{si}})]} \quad (20) \end{aligned}$$

Durante el desarrollo del trabajo, obtener las dos expresiones anteriores resultó ser una tarea ardua y complicada. No se ha encontrado en la literatura científica referencias a la fórmula final explícita.

4. CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES. ANÁLISIS

En este capítulo se expondrán y discutirán los resultados obtenidos de la fotoconductividad espectral de las muestras de silicio implantadas con titanio en dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y recocidas posteriormente con la técnica de laser pulsado mediante 1 pulso de energía 1.4 J/cm^2 . También se presentarán los resultados de caracterización del coeficiente de absorción de una serie de tres muestras que fueron procesadas con una doble de implantación de dosis 10^{15} y 4×10^{15} cm^{-2} y recocidas con un pulso de laser a 1, 1.4 y 1.5 Jcm^{-2} respectivamente.

Primeramente se mostrará el perfil ToF-SIMS (time of flight-secondary ion mass spectrometry) de estas muestras estudiando las concentraciones de titanio obtenidas y comparándolas con el límite teórico de Mott. A continuación los resultados y el análisis se presentarán en dos apartados, en primer lugar se expondrán y analizarán los resultados obtenidos en las medidas ópticas de transmisión y reflexión y seguidamente se mostrarán los resultados y discusión de las medidas de fotoconductividad espectral de las muestras de silicio implantadas con titanio en diferentes dosis de implantación.

4.1. PERFIL SIMS

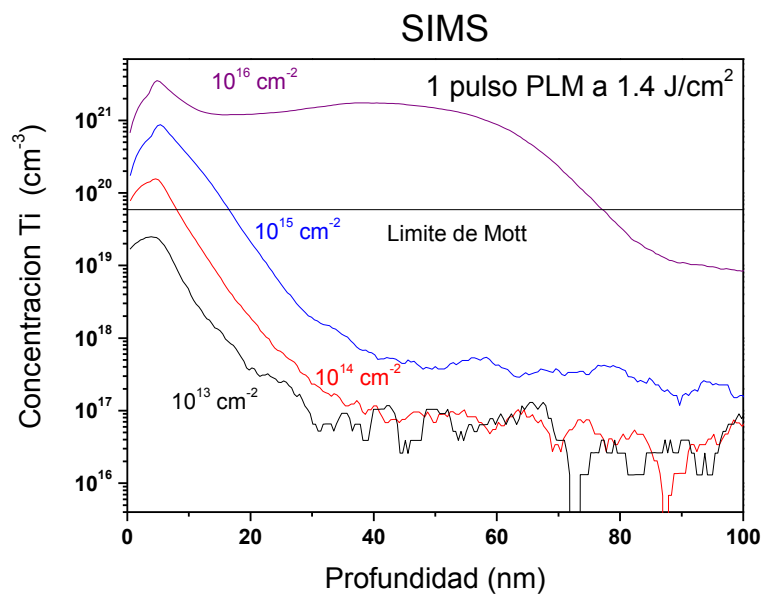


Figura 13 Perfil SIMS de las muestras implantadas con Ti con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} tras recocer mediante la técnica de laser pulsado (PLM) con una energía 1.4 Jcm^{-2} . Comparación con el valor teórico del límite de Mott.

En la figura 13 se muestra el perfil ToF-SIMS de las muestras obtenidas tras realizar el proceso de implantación iónica y posterior recocido por láser pulsado. Se comparan los perfiles de concentración de átomos de titanio introducidos en la red del sustrato de silicio para las diferentes dosis de implantación. También se añade el valor del límite teórico de Mott a modo de valor de referencia.

Comparando los perfiles obtenidos tras el proceso de implantación iónica y posterior recocido por laser pulsado, podemos comprobar cómo para las muestras implantadas con las dosis de implantación de 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} se han obtenido claramente concentraciones de impurezas superiores al límite teórico de Mott y como consecuencia para estas muestras se considerará, de aquí en adelante, que se ha formado en la capa implantada del material una banda intermedia de estados permitidos en el interior del gap del semiconductor. El espesor de capa implantada en el que se ha superado una concentración de átomos de titanio por encima del límite de Mott es de aproximadamente 10 nm para la muestra implantada con la dosis de 10^{14} cm^{-2} , 20 nm para el caso de la muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y de 80 nm para la muestra implantada con una dosis de 10^{16} cm^{-2} .

La muestra implantada con las dosis de 10^{13} cm^{-2} no presenta una concentración de átomos de titanio en la red del silicio que supere el límite de Mott y por tanto no es de esperar que en esta muestra se haya formado la banda intermedia.

Es importante remarcar que tras el proceso de recocido por láser pulsado ha sido posible recuperar la estructura cristalina de la red del semiconductor. El grupo de investigación de láminas delgadas y microelectrónica de la Universidad Complutense de Madrid ha mostrado mediante técnicas de caracterización estructural (TEM, GIXRD) una perfecta recuperación de la estructura de la red cristalina tras el proceso de PLM efectuado para las muestras implantadas con dosis de hasta 10^{15} cm^{-2} . Sin embargo, las muestras implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} presentaron una menor recuperación de la red cristalina tras el proceso de PLM, debido principalmente a la alta dosis de implantación utilizada que deterioró de manera importante la red del silicio huésped ²⁵.

4.2. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA: MEDIDA DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN

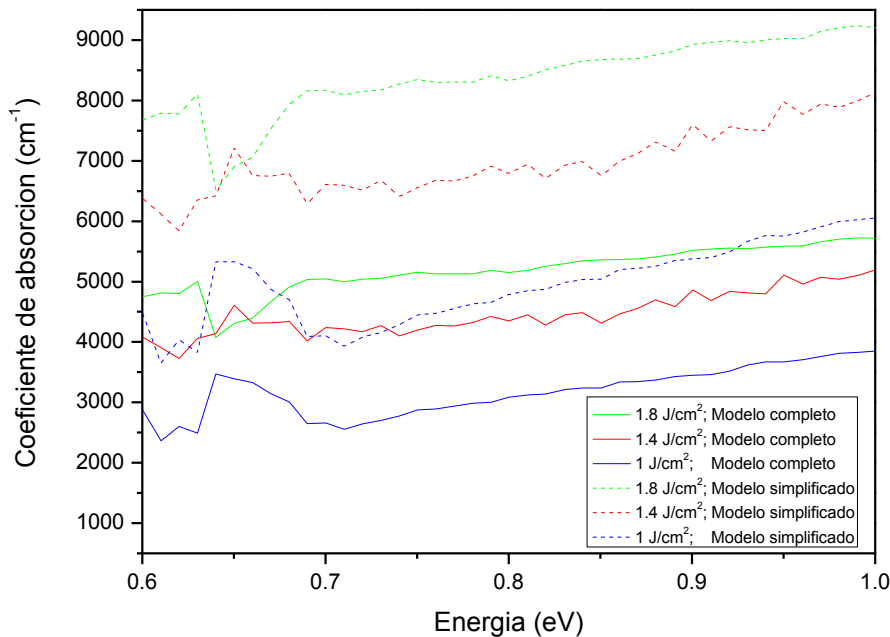


Figura 14 Coeficiente de absorción para la capa implantada de muestras de doble implantación con energías de 35 y 150 KeV y dosis respectivas de 10^{15} y 4×10^{15} cm^{-2} . Se representan las muestras recocidas con laser pulsado a 1 (curva azul), 1.4 (curva roja) y 1.8 J/cm^2 (curva verde). Se muestra el resultado obtenido considerando el modelo simplificado (curvas discontinuas) y el modelo completo (curvas continuas)

En la figura 14, se muestran las curvas del coeficiente de absorción de la capa implantada de las muestras que fueron procesadas con una doble de implantación de 10^{15} y 4×10^{15} cm^{-2} con el fin de obtener una capa implantada de mayor espesor. Fueron recocidas con un pulso de laser a 1, 1.4 y 1.5 J/cm^2 respectivamente. En concreto, se muestran los resultados obtenidos del coeficiente de absorción haciendo uso de los dos modelos comentados en el capítulo III. El modelo simplificado que no considera una interfaz abrupta entra la capa implantada y el sustrato de silicio y por tanto no considera procesos de transmisión y reflexión a través de la intercara (curvas discontinuas) y el modelo completo que si considera posibles reflexiones y transmisiones a través de la interfaz capa implantada/silicio (curvas continuas).

Estudiando la figura 14 en el rango espectral 0.6 – 1 eV observamos muy altos valores para el coeficiente de absorción calculados usando ambos modelos. Obtenemos valores en el rango de $5000 - 9000 \text{ cm}^{-1}$ para el modelo simplificado, mientras que mediante el modelo completo se obtienen valores de $2500 - 5500 \text{ cm}^{-1}$. Es importante destacar que el silicio

cristalino no presenta absorción óptica en este rango espectral. Más aun, para obtener un valor similar en silicio cristalino hay que superar una energía de los fotones incidentes de 2 eV, es decir, muy por encima del gap del silicio. Por otro lado observamos como los valores del coeficiente de absorción aumentan a medida que aumenta la energía de los fotones incidentes.

Niveles discretos asociados a centros profundos de impurezas de titanio en silicio han sido ampliamente estudiados por la comunidad científica. Valores comúnmente aceptados de su posición en energías en el gap del silicio son $E_c-0.22$, $E_c-0.3$ y $E_v+0.29$ eV^{26, 27}. En los resultados de la figura 14, no se aprecian picos característicos a estas energías. Por lo tanto el proceso de absorción no se puede atribuir a transiciones ópticas asociadas a estos niveles energéticos discretos. De hecho, en lugar de obtener un espectro del coeficiente de absorción con picos discretos, obtenemos una amplia banda prácticamente continua, con valores muy altos del coeficiente de absorción para energías por debajo del gap del silicio. Esta absorción no puede ser debida a defectos en la red ya que las muestras presentan una buena calidad cristalina ni tampoco debida a portadores libres, ya que la tendencia en ese caso sería la contraria, tal y como se ha analizado en la referencia¹⁹. Por tanto, este resultado apoyaría la hipótesis de que los niveles discretos asociados a las impurezas de titanio hayan comenzado a desdoblarse debido a la alta concentración de estas impurezas, dando lugar a una deslocalización de estados energéticos y por tanto a la formación de una banda intermedia de estados permitidos en mitad del gap del silicio.

Por otro lado, comparando los espectros obtenidos haciendo uso de ambos modelos, podemos observar que existe cierta diferencia. Aunque la tendencia de las curvas obtenidas es la misma, medimos valores del coeficiente de absorción mayores con el modelo simplificado que los obtenidos con el modelo completo. En concreto se miden diferencias de aproximadamente un 50 %, lo cual es significativo. Por lo tanto, a pesar de que los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud, podemos concluir que el modelo simplificado nos proporciona una buena primera aproximación pero introduce un error considerable al despreciar la inter-cara entre ambos materiales.

4.3. CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA. MEDIDAS DE FOTOCONDUCTIVIDAD

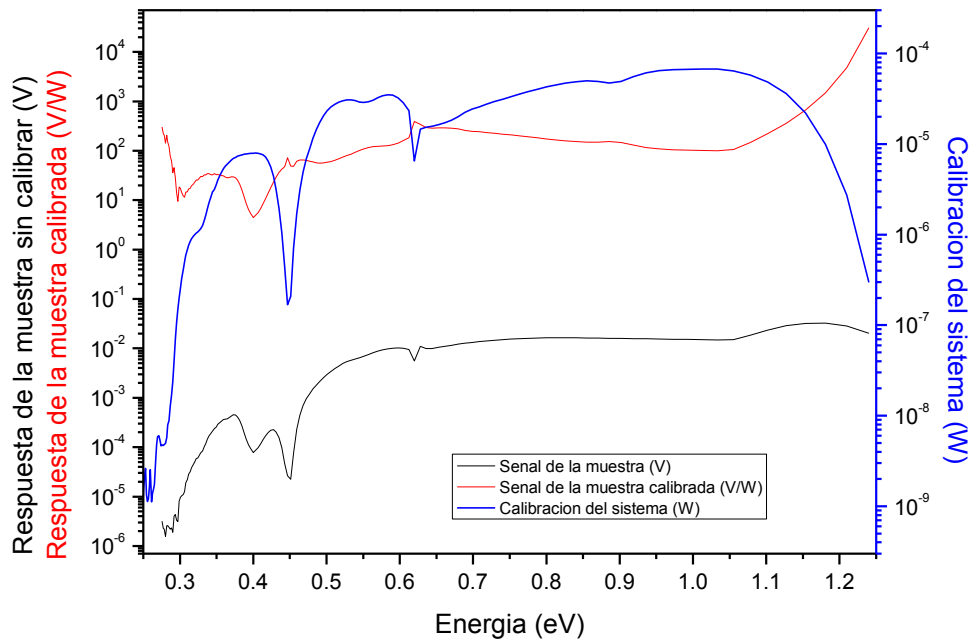


Figura 15 Comparación de la curva de calibración del sistema (azul), respuesta de una medida sin calibrar (negro) y respuesta de una medida tras realizar la calibración (roja).

En la figura 15 se representa en escala logarítmica una comparación de la curva de calibración del sistema en azul, en negro tenemos la respuesta espectral directamente obtenida tras medir una muestra (R2 en el esquema de la figura 9), y por último en rojo la señal de la muestra tras realizar la calibración (M en el esquema de la figura 9) Por tanto, la curva roja se obtiene de dividir la curva negra entre la azul, tal y como se explicó en el capítulo III. De esta manera, en la figura 15 podemos apreciar el proceso de calibración de una manera más clara

Si comparamos primeramente la señal de la muestra medida directamente (sin calibrar, curva negra) con la señal medida de la muestra tras realizar la calibración (curva roja), podemos observar cómo el nivel de señal cambia y la respuesta espectral resulta ser diferente. Este hecho indica la importancia final de realizar el proceso de calibración. De esta manera, estaremos eliminando el posible artefacto en la medida experimental introducido al utilizar un sistema cuya respuesta espectral, para el rango de energías seleccionadas, no es plana.

4.4. EFECTO DE LA DOSIS DE IMPLANTACIÓN EN LAS MEDIDAS DE FOTOCONDUCTIVIDAD

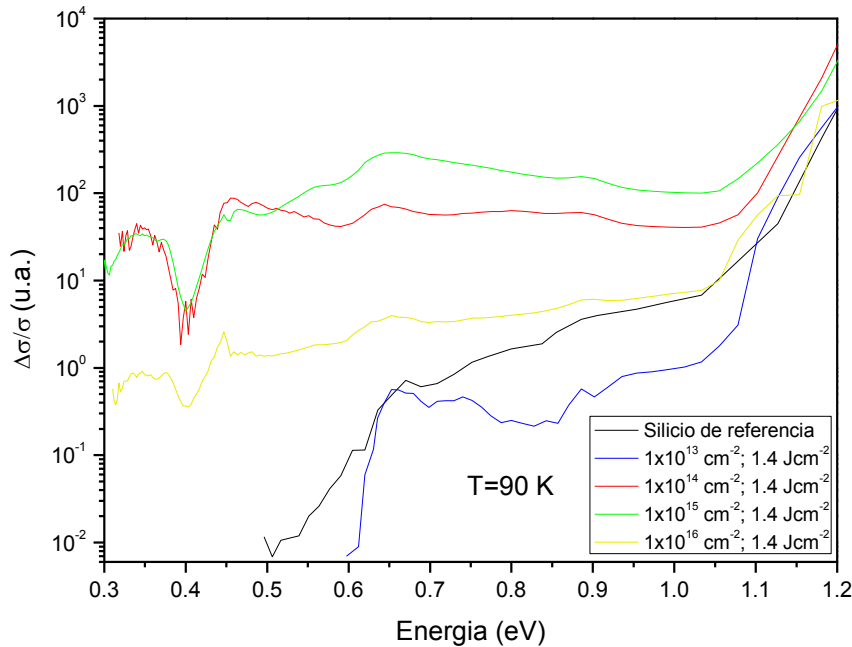


Figura 16 Fotoconductividad relativa a 90 K en función de la energía de los fotones incidentes de una muestra de silicio de referencia y de las muestras implantadas en las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de recocido por laser pulsado de 1.4 Jcm^{-2} .

En la figura 16 se exponen los resultados obtenidos de las medidas de fotoconductividad en función de la energía de los fotones incidentes, mostrando la variación relativa de la conductividad $\Delta\sigma/\sigma$ tal y como se formuló en el capítulo III, ecuación 12. En concreto se presentan los resultados obtenidos para las muestras implantadas con dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de recocido por laser pulsado de 1.4 J/cm^2 (1 pulso). También se incluyen las medidas de un sustrato de silicio utilizado a modo de referencia. Todos los resultados se muestran tras realizar la correspondiente calibración. Todas las medidas se realizaron a una temperatura de 90 K.

En primer lugar, observamos un notable aumento de la variación relativa de la conductividad para energías superiores a 1.12 eV para todas las muestras. Esta energía se correspondería con el gap del silicio por lo que podemos identificar claramente el proceso de fotoconductividad intrínseca, entendida como aquellos procesos que involucran transiciones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Estudiando la respuesta del silicio

de referencia (curva negra) observamos una importante disminución de $\Delta\sigma/\sigma$ a medida que la energía de los fotones incidentes disminuye. Este comportamiento se corresponde con el hecho de que el sustrato de silicio utilizado es de muy alta pureza y alta resistividad, por lo que la generación de portadores debida a niveles discretos de impurezas no es viable.

Analizando la respuesta espectral de las muestras implantadas con diferentes dosis y recocidas mediante la técnica de laser pulsado en la figura 16, podemos observar las siguientes características. En primer lugar, la muestra implantada con la menor dosis, 10^{13} cm^{-2} , y que presenta concentraciones de titanio por debajo del límite de Mott, presenta un comportamiento para energías por debajo del gap del silicio parecido al del sustrato de silicio utilizado como referencia, con una importante disminución de la magnitud $\Delta\sigma/\sigma$ a medida que disminuye la energía de los fotones incidentes.

Por otro lado, tenemos la respuesta espectral de las muestras implantadas con las dosis de 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} que presentaban concentraciones de titanio en la red del silicio superiores al límite de Mott. Observamos como estas muestras, para energías inferiores al gap del silicio, presentan una amplia respuesta espectral de la variación relativa de la conductividad. Este hecho ha podido ser medido hasta energías de 0.3 eV para todos los casos.

Desde el momento en que la magnitud representada $\Delta\sigma/\sigma$ es una variación relativa de la conductividad, no es factible realizar una comparación en términos absolutos entre las diferentes medidas. Esta variación relativa de la fotoconductividad no refleja de manera real el aumento en la concentración de portadores que tiene lugar en el estado estacionario bajo iluminación. Dado que cada muestra presenta un valor diferente para la resistencia de hoja, será necesario normalizar cada medida al valor correspondiente de su resistencia de hoja. Por tanto, partiendo de la ecuación 12 del capítulo III tendremos:

$$\Delta\sigma = -\sigma_{os} \frac{\Delta V}{V_{os}} \quad (21)$$

Y expresando la conductividad en términos de la resistencia de hoja y el espesor de material obtendremos:

$$\Delta\sigma = -\frac{\Delta V}{V_{os}} \frac{1}{R_{st}t} \quad (22)$$

Siendo R_s , la resistencia de hoja de cada muestra y t el espesor.

Como espesor para las muestras procesadas consideraremos el espesor de la capa implantada, ya que cómo ha sido mostrado en ¹⁷ y ¹⁸, para la temperatura considerada de 90 K en la que se realizaron las experiencias de fotoconductividad, podemos despreciar la participación eléctrica del sustrato de silicio en el proceso de conducción tal y como se explicó en el capítulo III. Consideraremos un espesor de la capa implantada de 10 nm para la muestra de 10^{14} cm^{-2} , 20 nm para la muestra de 10^{15} cm^{-2} y 80 nm de espesor para la muestra de 10^{16} cm^{-2} . Por otro lado, como espesor para el sustrato de silicio usado como referencia consideraremos un espesor de 300 μm .

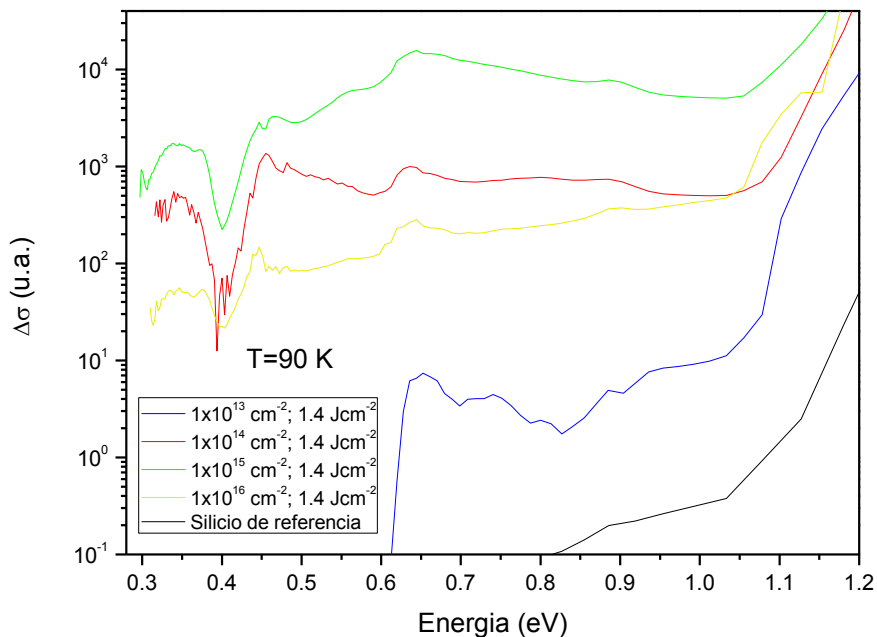


Figura 17 Fotoconductividad absoluta a 90 K en función de la energía de los fotones incidentes de una muestra de silicio de referencia y de las muestras implantadas en las dosis de 10^{13} cm^{-2} , 10^{14} cm^{-2} , 10^{15} cm^{-2} y 10^{16} cm^{-2} y energía de recocido por láser pulsado de 1.4 Jcm^{-2} .

En la figura 17 se exponen los resultados obtenidos de las medidas de fotoconductividad en función de la energía de los fotones incidentes, mostrando la variación absoluta de la conductividad $\Delta\sigma$ tal y como se expresó en la ecuación 22. En concreto se presentan los resultados obtenidos para las muestras implantadas con dosis de 10^{13} , 10^{14} ,

10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de recocido por laser pulsado de 1.4 J/cm^2 (1 pulso). También se incluyen las medidas de un sustrato de silicio utilizado a modo de referencia. Todos los resultados se muestran tras realizar la correspondiente calibración. Todas las medidas se realizaron a una temperatura de 90 K.

En esta figura podemos comprobar cómo la representación de la magnitud absoluta $\Delta\sigma$, nos proporciona información real del incremento absoluto de la conductividad que experimenta cada muestra en el estado estacionario de iluminación. Concretamente, estudiemos el caso de las muestras implantadas con las dosis de 10^{14} y 10^{16} cm^{-2} , curvas roja y amarilla respectivamente en las figuras 16 y 17. Dada una energía de los fotones incidentes de 0.8 eV la muestra implantada con la dosis de 10^{14} cm^{-2} presenta un valor de la magnitud relativa $\Delta\sigma/\sigma$ aproximadamente 16 veces superior al de la muestra de 10^{16} cm^{-2} (figura 16). Sin embargo, dado que la resistencia de hoja de la muestra de 10^{14} cm^{-2} es casi dos órdenes de magnitud mayor que la de la muestra de 10^{16} cm^{-2} el incremento real en la fotoconductividad $\Delta\sigma$ resulta ser únicamente de 3 veces el de la muestra de 10^{16} cm^{-2} (figura 17).

Observamos como la respuesta espectral de la fotoconductividad del silicio utilizado como referencia representa un límite inferior para $\Delta\sigma$. Podemos comprobar cómo la muestra implantada con la menor dosis de implantación de 10^{13} cm^{-2} que presenta una concentración de titanio por debajo del límite de Mott y por tanto no esperamos que se haya formado un material de banda intermedia, exhibe una alta fotoconductividad con respecto al silicio aunque varios órdenes de magnitud inferior a la del resto de las muestras.

Por otro lado, se observa una amplia respuesta espectral de la variación absoluta de la conductividad $\Delta\sigma$ para energías inferiores al gap del silicio en las muestras implantadas con las dosis de 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} . Concretamente, estas muestras presentaban concentraciones de titanio en la red del silicio superiores al límite de Mott y por tanto es de esperar que en estas muestras se haya formado un material de banda intermedia. En particular, esta amplia respuesta exhibe valores de la magnitud $\Delta\sigma$ de hasta 5 órdenes de magnitud superiores a los registrados para el silicio de referencia y la muestra implantada con la dosis de 10^{13} cm^{-2} . Esta amplia respuesta ha sido medida hasta energías de 0.3 eV, muy por debajo del gap del silicio.

Este incremento en la fotoconductividad tan notable, sobre una banda espectral tan ancha y en energías por debajo del gap del silicio puede estar relacionado con la formación de una banda intermedia de estados permitidos en mitad del gap del silicio. Concretamente, este resultado se apoyaría en el hecho de que esta respuesta aparece para las muestras implantadas con las mayores dosis y que presentan concentraciones de titanio cercanas y superiores al límite de Mott, dando lugar a la formación de la banda intermedia. Esta banda intermedia, de haberse formado, reduciría de manera drástica los procesos de recombinación no radiativa tipo Shockley-Read-Hall (SRH) en comparación a un marco de niveles profundos localizados de impurezas¹⁰, aumentando de manera relevante los tiempos de vida media de los portadores fotogenerados¹¹. Este aumento del tiempo de vida medio estaría directamente relacionado con el incremento notable de la fotoconductividad obtenida experimentalmente.

Este resultado es de una importancia sin precedentes, ya que demuestra que es posible sintetizar materiales semiconductores de banda intermedia mediante la introducción de niveles profundos de impurezas en concentraciones superiores al límite de Mott.

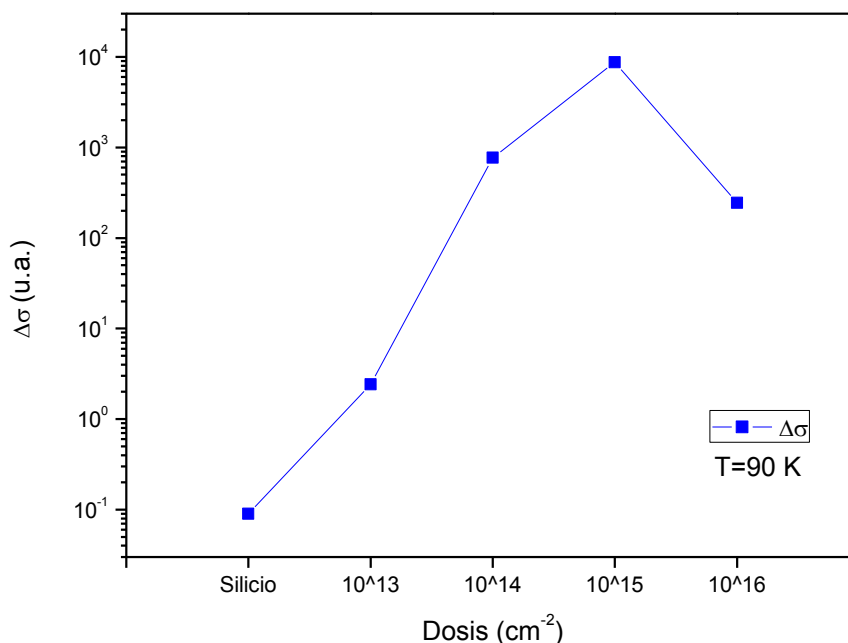


Figura 18 Nivel de fotoconductividad registrado a 0.8 eV para el silicio de referencia y para las muestras implantadas con las dosis de 10¹³ cm⁻², 10¹⁴ cm⁻², 10¹⁵ cm⁻² y 10¹⁶ cm⁻² y energía de recocido por laser pulsado de 1.4 Jcm⁻².

En la figura 18 se muestra la dependencia de la fotoconductividad medida a una energía de la radiación infrarroja incidente de 0.8 eV en función de la dosis de implantación. Se presenta esta dependencia para las 4 muestras analizadas y para el sustrato de silicio utilizado como referencia.

Podemos observar claramente como la menor fotoconductividad registrada se obtiene para el sustrato de silicio. La muestra implantada con la menor dosis (10^{13} cm^{-2}) presenta el valor de la magnitud $\Delta\sigma$ más próximo al del sustrato de silicio, aunque un orden de magnitud superior. Este hecho se podría explicar atendiendo a que si bien para esta muestra no se ha formado la banda intermedia, los niveles profundos del titanio estarían actuando como paso entre la banda de valencia y la banda de conducción, como en el caso de una banda intermedia. Sin embargo la diferencia fundamental es que también producirán una recombinación muy alta.

A continuación, podemos apreciar un brusco aumento en la magnitud de la fotoconductividad para la muestra de 10^{14} cm^{-2} . Comparando con la muestra de 10^{13} cm^{-2} vemos que un incremento de un orden de magnitud en la dosis de implantación da lugar a un aumento en más de dos órdenes de magnitud en la fotoconductividad. Podemos asociar este comportamiento al hecho de que justo cuando obtenemos concentraciones superiores al límite de Mott y se forma la banda intermedia, los valores de la fotoconductividad registrado aumentan de manera muy significativa.

Por último, observamos el máximo de $\Delta\sigma$ registrado para la muestra fabricada con la dosis de implantación de 10^{15} cm^{-2} . Sin embargo, advertimos que para la muestra que presenta la mayor concentración de titanio (implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2}) no registramos el máximo de fotoconductividad, si no una disminución de prácticamente un orden de magnitud. Este comportamiento para la muestra implantada con la mayor dosis es posible de explicar atendiendo al hecho de que esta muestra presentó la peor recuperación de la red cristalina tras el proceso de PLM de todas las muestras estudiadas, debido principalmente a la alta dosis de implantación utilizada que deterioró de manera importante la red del silicio huésped²⁵. Por tanto, la presencia de defectos en la estructura cristalina puede ser la causa de una disminución de la fotoconductividad registrada, al actuar estos

defectos como centros de recombinación no radiativa de portadores y disminuir el tiempo de vida medio y la movilidad.

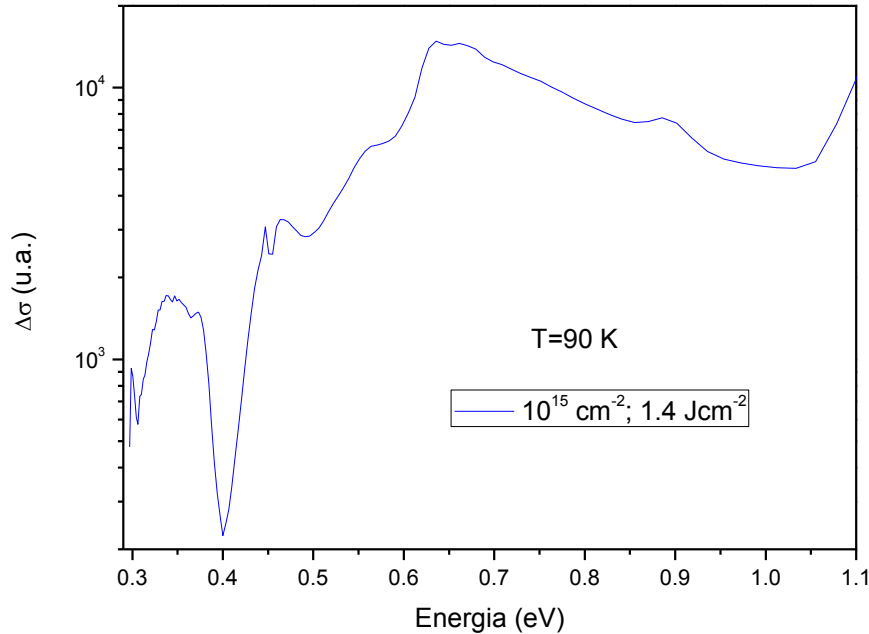


Figura 19 Detalle de la fotoconductividad medida en el rango espectral de 0.29 - 1.1 eV de la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con laser pulsado a 1.4 Jcm^{-2}

En la figura 19 se muestra la respuesta espectral en el rango 0.29 – 1.1 eV de la variación absoluta de la fotoconductividad $\Delta\sigma$ en escala logarítmica para la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y recocida con 1 pulso laser de 1.4 J/cm^{-2} . Se ha seleccionado esta muestra, ya que es la que presenta mayor respuesta de $\Delta\sigma$ llegándose a medir hasta energías de 0.3 eV.

Es posible realizar un análisis más profundo de los resultados obtenidos observando la figura X. Concretamente, ha sido factible resolver una doble característica de la fotoconductividad en el rango 0.3 – 0.4 eV con dos frentes muy abruptos. Esta característica ha sido previamente estudiada para muestras de silicio impurificadas con titanio en altas concentraciones, mostrando niveles ópticamente activos de titanio a energías de la banda de conducción de 0.3 eV y 0.37 eV^{28, 29}. Por otro lado, se observan otra característica en la magnitud $\Delta\sigma$ para una energía de 0.9 eV. En este caso la característica resulta ser más suave, sin embargo se resuelve con claridad la presencia de un pico para esta energía. Este pico ha

sido ampliamente estudiado en la literatura y está relacionado con un nivel donador profundo de impurezas de titanio, localizado entre 0.21 -0.27 eV de la banda de conducción³⁰⁻³³. Por último, observamos que el máximo en la fotoconductividad se registra para una energía de 0.65 eV.

Podemos relacionar estas dos características con transiciones ópticas asociadas al mismo estado energético profundo. Por un lado, estas transiciones estarían relacionadas con un proceso de foto-generación de portadores desde la banda de valencia hasta los estados profundos, justificando el primer frente de aumento de fotoconductividad registrado a 0.3 eV. A continuación, el pico analizado a una energía de 0.9 eV estaría relacionado con transiciones ópticas asociadas a procesos de foto-generación de portadores desde estos estados profundos hasta la banda de conducción. Esta última conclusión apoyaría directamente la formación de una banda intermedia de estados permitidos en mitad del gap del silicio.

5. CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

- ✓ Uno de los principales objetivos a cumplir en el desarrollo de células solares de banda intermedia es el de la correcta caracterización optoelectrónica de los materiales de banda intermedia. A lo largo del presente estudio, se han realizado medidas de la fotoconductividad extrínseca y del coeficiente de absorción de una bicapa de material de banda intermedia/sustrato de silicio y se han obtenido resultados experimentales que evidencian la formación de un material de banda intermedia.

- ✓ Se ha desarrollado un modelo para el proceso de fotoconductividad extrínseca que tiene lugar en un material de banda intermedia, concluyendo que la principal variación de portadores de carga fotogenerados tiene lugar en las bandas de valencia y de conducción, actuando la banda intermedia únicamente como un paso intermedio en los procesos de transiciones ópticas

- ✓ Ha sido posible dar un paso más en el campo de la caracterización óptica del material, desarrollando un modelo completo para describir los procesos de transmisión y reflexión que tienen lugar en una bicapa de material de banda intermedia/sustrato de silicio. Este modelo considera las posibles reflexiones y transmisiones que puedan llegar a darse en la intercara y viene a completar el modelo simplificado previo que despreciaba los efectos de la interfaz.

- ✓ Se ha mostrado y estudiado el perfil de ToF-SIMS correspondiente a las muestras de Si (111) implantadas con las dosis de 10^{13} cm^{-2} , 10^{14} cm^{-2} , 10^{15} cm^{-2} , 10^{16} cm^{-2} y energía de recocido por laser pulsado de 1.4 J/cm^2 , concluyendo que las muestras con 10^{14} cm^{-2} , 10^{15} cm^{-2} y 10^{16} cm^{-2} superan

claramente el límite de Mott con espesores de 10 nm, 20 nm y 80 nm, que es una condición necesaria para la formación de la banda intermedia.

- ✓ Mediante la realización de medidas experimentales de transmisión y reflexión y el uso de los modelos ópticos se ha extraído información del coeficiente de absorción para muestras doblemente implantadas y recocidas con diferentes valores de densidad de energía. Concretamente se han obtenido valores del coeficiente de absorción extremadamente altos para energías de la luz incidente inferiores al gap del silicio. Tras concluir que esta alta absorción no puede ser debida a la presencia de niveles discretos de impurezas de titanio, se plantea la posibilidad de que esta respuesta sea debida a la alta concentración de átomos de titanio que haya dado lugar a la formación de una banda intermedia.

- ✓ El modelo completo desarrollado en este proyecto determina más correctamente el coeficiente de absorción del material de banda intermedia que el modelo simplificado previo a este trabajo. Se concluye que el modelo simplificado comete un error significativo a la hora de calcular el coeficiente de absorción, aunque es válido para obtener una primera aproximación.

- ✓ Los experimentos de fotoconductividad llevados a cabo han mostrado una muy alta y amplia respuesta espectral para energías por debajo del gap del silicio en las muestras implantadas con titanio en las dosis de 10^{14} cm^{-2} , 10^{15} cm^{-2} y 10^{16} cm^{-2} . Esta respuesta se ha podido medir hasta energías de 0.3 eV y se ha relacionado con la existencia de transiciones ópticas desde la banda de valencia a la banda intermedia y desde la banda intermedia a la banda de conducción.

- ✓ Todos estos resultados y las conclusiones obtenidas apuntan hacia la formación de una banda intermedia en el del gap de energías prohibidas del silicio. Las características de este material demuestran ser de un gran potencial para el desarrollo de dispositivos electrónicos y más específicamente para células solares basadas en materiales de banda intermedia.

- ✓ El siguiente paso, en el proceso de investigación de este nuevo material, será el desarrollo y caracterización de una célula solar formada con un material de banda intermedia, para evaluar su validez como prototipo de la tercera generación de células fotovoltaicas.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. F. I, Energy and the environment (1990).
2. Anon, World commission on environment and development (1987).
3. W. Shockley and H. J. Queisser, Journal of Applied Physics **32** (3), 510-& (1961).
4. A. M. A. Luque, Physics reviews letters **78** (26) (1997).
5. A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. H. Zhao and M. A. Green, Applied Physics Letters **55** (13), 1363-1365 (1989).
6. A. M. E. Antolin, J. Olea, D. Pastor, G. Gonzales Díaz, I. Martil and A. Luque., **94** (2009).
7. A. Marti, N. Lopez, E. Antolin, E. Canovas, C. Stanley, C. Farmer, L. Cuadra and A. Luque, Thin Solid Films **511**, 638-644 (2006).
8. B. P. Bob, A. Kohno, S. Charnvanichborikarn, J. M. Warrender, I. Umezu, M. Tabbal, J. S. Williams and M. J. Aziz, Journal of Applied Physics **107** (12) (2010).
9. N. Mott, Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences **382** (1782), 1-24 (1982).
10. A. Luque, A. Marti, E. Antolin and C. Tablero, Physica B-Condensed Matter **382** (1-2), 320-327 (2006).
11. E. Antolin, A. Marti, J. Olea, D. Pastor, G. Gonzalez-Diaz, I. Martil and A. Luque, Applied Physics Letters **94** (4) (2009).
12. J. Olea, D. Pastor, M. Toledano-Luque, E. San-Andres, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, Proceedings of the 2009 Spanish Conference on Electron Devices, 38-41 (2009).
13. S. Hocine and D. Mathiot, Applied Physics Letters **53** (14), 1269-1271 (1988).
14. K. Sanchez, I. Aguilera, P. Palacios and P. Wahnnon, Physical Review B **79** (16) (2009).
15. J. Olea, M. Toledano-Luque, D. Pastor, G. Gonzalez-Diaz and I. Martil, Journal of Applied Physics **104** (1) (2008).
16. J. Olea, M. Toledano-Luque, D. Pastor, E. San-Andres, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, Journal of Applied Physics **107** (10), 5 (2010).

17. E. García Hemme, in *Trabajo académicamente dirigido* (Universidad Complutense de Madrid, 2010).
18. J. Olea, G. Gonzalez-Diaz, D. Pastor, I. Martil, A. Marti, E. Antolin and A. Luque, *Journal of Applied Physics* **109** (6), 8 (2011).
19. J. Olea, Á. del Prado, D. Pastor, I. Mártil and G. González-Díaz, *Journal of Applied Physics* **109** (11), 113541 (2011).
20. G. J. Galvin, M. O. Thompson, J. W. Mayer, R. B. Hammond, N. Paulter and P. S. Peercy, *Physical Review Letters* **48** (1), 33-36 (1982).
21. M. Tabbal, T. Kim, J. M. Warrender, M. J. Aziz, B. L. Cardozo and R. S. Goldman, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **25** (6), 1847-1852 (2007).
22. J. Olea, D. Pastor, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** (11), 1907-1911 (2010).
23. v. d. Pauw, (Phillips technical review., 1958), Vol. 24.
24. D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*. (Irwin, 1997).
25. J. Olea, M. Toledano-Luque, D. Pastor, E. San-Andres, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Journal of Applied Physics* **107** (10) (2010).
26. J. W. Chen, A. G. Milnes and A. Rohatgi, *Solid-State Electronics* **22** (9), 801-808 (1979).
27. D. Mathiot and S. Hocine, *Journal of Applied Physics* **66** (12), 5862-5867 (1989).
28. N. T. Bagraev, L. S. Vlasenko, A. A. Lebedev, I. A. Merkulov and P. Yusupov, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **103** (1), K51-K54 (1981).
29. A. A. Aivazov, A. L. Giorgadze, A. E. Zemko, V. K. Prokofeva, A. R. Salmanov and F. R. Khashimov, *Inorganic Materials* **24** (1), 1-4 (1988).
30. T. Roth, M. Ruediger, W. Warta and S. W. Glunz, *Journal of Applied Physics* **104** (7) (2008).
31. L. Tilly, H. G. Grimmeiss, H. Pettersson, K. Schmalz, K. Tittelbach and H. Kerkow, *Physical Review B* **43** (11), 9171-9177 (1991).
32. J. R. Morante, J. E. Carceller, P. Cartujo and J. Barbolla, *Solid-State Electronics* **26** (1), 1-6 (1983).
33. M. Schulz, *Applied Physics* **4** (3), 225-236 (1974).