



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio de capas delgadas de InAlN para su posible utilización en celdas solares de alta eficiencia

Luis Fernando Mulcué Nieto

Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas
Escuela de Física
Medellín, Colombia
2019

Estudio de capas delgadas de InAIN para su posible utilización en celdas solares de alta eficiencia

Luis Fernando Mulcué Nieto

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ciencias – Física

Director:

PhD. Wilmer de Jesús Saldarriaga

Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas
Escuela de Física
Medellín, Colombia
2019

Dedico este trabajo al Señor Jesucristo, quien transformó mi vida por completo, al verlo como lo declara el profeta Isaías:

“...no hay parecer en él, ni hermosura; le veremos, más sin atractivo para que le deseemos.

Despreciado y desechado entre los hombres, varón de dolores, experimentado en quebranto; y como que escondimos de él el rostro, fue menospreciado, y no lo estimamos.

Ciertamente llevó él nuestras enfermedades, y sufrió nuestros dolores; y nosotros le tuvimos por azotado, por herido de Dios y abatido.

Mas él herido fue por nuestras rebeliones, molido por nuestros pecados; el castigo de nuestra paz fue sobre él, y por su llaga fuimos nosotros curados...”

Isaías 53:2-5

Agradecimientos

A **Dios**, por darme la bendición de continuar con mis estudios, y señalarme el tema de tesis. A mi esposa **Kerly**, mis hijos **David y Neythan**, por entender el tiempo que demandaba una tesis doctoral.

Quiero dar las gracias a mi director de tesis **Dr. Wilmer Saldarriaga** por su apoyo durante estos años, y por su gran aporte y experiencia que fueron vitales en el desarrollo de la tesis.

Agradezco también a la profesora **Dr. Elisabeth Restrepo y su equipo de trabajo: Santiago Arroyave, Daniel Escobar, Nicolás Duarte, Sebastián Mendoza, y Cristian Pachón**; del Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por su gran apoyo logístico y académico al desarrollo de la tesis.

A los investigadores Centro de Nano ciencias y Nanotecnología de la UNAM-Mexico: **Dr. Wencel de la Cruz** por la colaboración y enseñanza que me brindó durante la estancia doctoral, a la **M.Sc. Eloisa Aparicio y el técnico Jaime Mendoza** por las medidas XRD, al **Ing. Israel Gradilla** por las medidas de SEM y EDS, al **M.Sc. Eduardo Murillo** por las medidas de AFM. También agradezco los estudiantes del grupo de investigación del profesor Wencel: A la **M.Sc. Angélica María Garzón**, a los ingenieros **Martin Ysidro Jauregui, Juan Luis Macias, Angel de Jesus Franyutti**. También agradezco al **Dr. Harvi Alirio Cuero**, por ponerme en contacto con el Dr Wencel.

Al **M.Sc. Néstor Eduardo Sánchez** coordinador de SENNOVA, por su apoyo con la técnica de Sputtering RF para desarrollar parte de las muestras en la Tecnoacademia SENA, regional Caldas.

Gracias también al apoyo recibido a través de una beca de doctorado otorgada por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia, **COLCIENCIAS**, convocatoria 617. Así mismo, al apoyo de movilidad Alianza del Pacífico, otorgado por la Secretaría de Relaciones Exteriores de México, para realizar la estancia doctoral.

A la **Facultad de Ciencias, Escuela de Física** por el apoyo logístico y económico para participación en eventos y estancias de investigación.

Resumen

En ésta tesis de doctorado se estudiaron las propiedades químicas, físicas, estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de la aleación semiconductora InAlN, con posibles aplicaciones en celdas solares. Se usaron estrategias para obtener la aleación semiconductora a un costo menor a los métodos actuales usados en materiales fotovoltaicos comerciales. Para esto se logró obtener el material tanto por magnetron Sputtering RF como por Sputtering DC; mediante el uso de un único blanco de InAl, y a temperatura ambiente. Así mismo, se logró sintetizar películas amorfas, policristalinas, y altamente cristalinas; lo cual permite alto grado de versatilidad en la metodología propuesta. Para realizar el estudio sistemático de las propiedades del material, se variaron principalmente tres parámetros en las capas de InAlN: La fracción molar x de InN en la aleación $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, el espesor, y por último el tipo de sustrato sobre el cual se depositan las capas. Como aspectos interesantes se destacan varios asuntos: El primero es la obtención de band-gaps (E_g) adecuados para emplear el material InAlN en la capa absorbente y la capa ventana de celdas solares. En segundo lugar, valores de coeficientes ópticos de absorción por encima de los asociados a materiales fotovoltaicos convencionales, lo cual permitiría usar espesores de la capa activa menores a los actuales. En tercer lugar, se reporta por primera vez la posibilidad de variar el E_g variando el espesor de la película. Por último, se construyó un dispositivo básico de celda solar heterounión tipo InAlN-n/Si-p, y así confirmar que la aleación $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tiene potencial su uso en celdas solares.

Palabras clave: celdas solares, energía solar fotovoltaica, Nitruro de Indio y Aluminio, películas delgadas

Abstract

In this doctoral thesis the chemical, physical, structural, morphological, optical and electrical properties of the InAlN semiconductor alloy were studied, with possible applications in solar cells. Strategies were used to obtain the semiconductor alloy at a lower cost than the current methods used in commercial photovoltaic materials. For this, the material was obtained by both Sputtering RF magnetron and DC Sputtering; by using a single InAl blank, and at room temperature. Likewise, it was possible to synthesize amorphous, polycrystalline, and highly crystalline films; which allows a high degree of versatility in the proposed methodology. To perform the systematic study of the properties of the material, three parameters were varied mainly in the InAlN layers: The molar fraction x of InN in the alloy $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, the thickness, and finally the type of substrate on which they are deposited the layers. As interesting aspects, several issues stand out: The first is to obtain suitable band-gaps (E_g) to use the InAlN material in the absorbent layer and the solar cell window layer. Secondly, values of optical absorption coefficients above those associated with conventional photovoltaic materials, which would allow to use thicknesses of the active layer lower than the current ones. Thirdly, the possibility of varying the E_g by varying the thickness of the film is reported for the first time. Finally, a basic device of the InAlN-n / Si-p heterounion solar cell was constructed, and thus confirm that the $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloy has potential for use in solar cells.

Keywords: solar cells, photovoltaic solar energy, Indi Nitride and Aluminum, thin films

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Lista de figuras.....	XII
Lista de tablas	XVI
1. Introducción.....	1
1.1 Celdas solares fotovoltaicas.....	1
1.1.1 Celdas solares de primera generación.....	4
1.1.2 Celdas solares de segunda generación	4
1.1.3 Celdas solares de tercera generación.....	4
1.2 Posible empleo del InAlN en celdas solares	5
1.2.1 Sobre la disponibilidad y costos del Indio.....	7
2. Estado del arte.....	9
2.1 Propiedades Ópticas del InAlN.....	9
2.1.1 Investigaciones sobre el Band gap	9
2.1.2 Efecto de corrimiento Burstein-Moss	12
2.2 Propiedades eléctricas del InAlN.....	14
2.2.1 Conductividad tipo n en la aleación InAlN	14
2.2.2 La independencia entre efecto Burstein-Moss y la conductividad tipo n.....	16
2.2.3 Influencia de banda de Superficie en el InAlN.....	16
2.2.4 Concepto del Nivel de Neutralidad de Carga	18
2.3 Propiedades estructurales y morfológicas del InAlN.....	20
2.3.1 Estructura de la aleación $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	20
2.3.2 Obtención de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ cristalino y policristalino	21
2.3.3 Efecto x en las propiedades estructurales de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	22
2.3.4 Obtención de InAlN amorfo.....	23
2.3.5 Segregación de In en capas epitaxiales de InAlN	23
2.3.6 Empleo de Magnetron Sputtering RF para evitar la segregación de In	24
2.4 Condiciones de obtención de InAlN mediante técnicas epitaxiales.....	25
2.4.1 Retos de las técnicas epitaxiales para la obtención de InAlN.....	27
2.5 Condiciones de obtención de InAlN mediante Magnetron Sputtering RF.....	27
2.5.1 Retos de la técnica Sputtering para la obtención de InAlN.....	29
3. Experimental.....	31
3.1 Técnica de Magnetron Sputtering.....	31
3.2 Efectos de la presión y temperatura la microestructura de las capas	32

3.2.1	Zona 1	33
3.2.2	Zona M.....	33
3.2.3	Zona T.....	33
3.2.4	Zona 2.....	34
3.2.5	Zona 3.....	34
3.2.6	Zona de trabajo para la síntesis de InAlN.....	34
3.3	Diseño experimental	34
3.4	Técnicas de caracterización empleadas y condiciones de preparación de muestras	35
4.	Estudio de las propiedades del InAlN en función de la fracción molar de indio	37
4.1	Introducción	37
4.2	Metodología	37
4.3	Resultados y discusión	38
4.3.1	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).....	38
4.3.2	Difracción de rayos X (XRD).....	41
4.3.3	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	41
4.3.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
4.3.5	Espectroscopía del Visible/Ultravioleta (UV-VIS).....	45
4.3.6	Efecto Hall.....	48
4.4	Conclusiones	50
5.	Estudio de las propiedades del InAlN en función del espesor	51
5.1	Introducción	51
5.2	Metodología	51
5.3	Resultados y discusión	52
5.3.1	Propiedades superficiales	52
5.3.2	Propiedades estructurales.....	58
5.3.3	Propiedades ópticas.....	61
5.3.4	Propiedades eléctricas	65
5.4	Conclusiones	67
6.	Estudio de las propiedades del InAlN en función del tipo de sustrato	69
6.1	Introducción	69
6.2	Metodología	69
6.3	Resultados y discusión	70
6.3.1	Propiedades superficiales	70
6.3.2	Propiedades estructurales.....	75
6.3.3	Propiedades eléctricas	77
6.4	Conclusiones	79
7.	Construcción de un dispositivo de celda solar heterounión InAl-n/Si-p	81
7.1	Introducción	81
7.2	Condiciones de depósito.....	81
7.3	Caracterización química.....	82
7.4	Caracterización eléctrica.....	82
7.5	Diseño del contacto eléctrico posterior.....	83
7.6	Diseño del contacto eléctrico frontal.....	85
7.7	Construcción de la celda solar heterounión InAl-Si	85
7.8	Conclusión.....	86

8. Conclusiones y recomendaciones.....	87
9. Difusión de los resultados de investigación	89
10. Referencias.....	91
11. Anexo: Publicaciones y eventos	99

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Esquema de una Celda fotovoltaica convencional. Tomada y transformada de[1].	2
Figura 1-2: Las relaciones entre la energía de banda prohibida y parámetro de red para los semiconductores III-V. El área coloreada muestra la región de bandas prohibidas requeridas en materiales de células solares tándem. Fuente: [13].	6
Figura 2-1: Comparación entre los gap de energía prohibida para las capas de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Triángulo: mediante Sputtering DC; Cuadrado: por MOCVD; círculo: por MBE [47].	11
Figura 2-2: Ilustración del Burstein-Moss para el InN. El nivel de Fermi se encuentra desplazado hacia dentro de la banda de conducción, aumentando la energía necesaria para la absorción. Fuente: [35].	13
Figura 2-3: Energía del borde de absorción óptica, en función de la concentración de electrones libres. Fuente: [35].	14
Figura 2-4: Resistividad vs. x. Fuente: [36].	15
Figura 2-5: Representación esquemática de la formación de estados electrónicos superficiales para un cristal finito. Fuente: [46].	17
Figura 2-6: Energía de los estados superficiales en el modelo unidimensional de Shockley, en función del parámetro de red. Fuente: [46].	18
Figura 2-7: Energía de los estados superficiales antes del equilibrio, para un semiconductor tipo n. Fuente: [46].	18
Figura 2-8: Energía de los estados superficiales en el equilibrio, para un semiconductor tipo n. Fuente: [46].	19
Figura 2-9: Ubicación de las bandas de valencia y de conducción en algunos semiconductores y aislantes conocidos. El nivel de neutralidad de carga se representa mediante la línea punteada. Fuente: [50].	20
Figura 2-10: Estructura WZ del InAlN. Fuente: [34].	20
Figura 2-11: Estructura WZ del InAlN altamente orientado en el eje c. Fuente: [34].	21
Figura 2-12: Rugosidad en función de x, para el sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{Si}$. Fuente: [59].	22
Figura 2-13: Tamaño de cristalito y micro-esfuerzos en función de x, para el sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Fuente: [59].	23
Figura 2-14: Contenido de In segregado vs la temperatura de crecimiento. Los puntos azules representan muestras con una sola fase. Los puntos rojos conectados por una línea corresponden a muestras con fases separadas. Fuente: [63].	24

Figura 3-1: Esquema del sistema de depósito de películas Magnetron Sputtering RF. Tomado y modificado de [87].	31
Figura 3-2: Principio físico por medio del cual se forman las películas de InAlN. Tomado y modificado de [88].	32
Figura 3-3: Modelo de Zonas. Tomado y modificado de [89].	32
Figura 4-1: Espectro survey XPS para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre sustrato de vidrio para diferentes fracciones molares de Indio "x". La intensidad espectral se ha desplazado para mejorar la observación.	38
Figura 4-2: Espectro XPS de alta resolución para la muestra de $\text{In}_{0.59}\text{Al}_{0.41}\text{N}$. (a) Señal N1s, (b) Señal $\text{In}3d_{5/2}$ (c) Señal Al2p	40
Figura 4-3: Patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre vidrio, en función de la concentración de In.	41
Figura 4-4: (a) Imágenes 3D de microscopía de fuerza atómica para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para x=0.55, (b) x=0.56 (c) x=0.59 (d) x=0.60. (e) Perfil de altura en función de la distancia correspondiente a las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para x=0.55, (f) x=0.56 (g) x=0.59 (h) x=0.60.	42
Figura 4-5: Variación de la rugosidad superficial del InAlN en función de la composición de indio	43
Figura 4-6: (a-d) Imágenes SEM que muestran la morfología superficial de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, en función de la concentración de In.	44
Figura 4-7: (a-c) Imágenes de sección transversal de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	45
Figura 4-8: Gráficas de transmitancia de capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para diferentes composiciones de In.	46
Figura 4-9: Coeficientes de absorción de materiales típicos usados en celdas solares, en comparación con el obtenido en este trabajo para el sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Datos típicos tomados de [101].	46
Figura 4-10: Gráficos de Tauc para las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con diferentes x. La gráfica insertada muestra la parte visible del espectro a la cual corresponden los E_g obtenidos.	47
Figura 4-11: Gráfico de E_g vs la fracción molar de Indio en las capas obtenidas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. La línea continua indica los valores experimentales obtenidos para muestras policristalinas, en investigaciones anteriores.	48
Figura 4-12: Densidad de portadores en función de la fracción molar de In.	49
Figura 4-13: Resistividad en función de la fracción molar de In.	49
Figura 4-13: Movilidad electrónica en función de la fracción molar de In.	50
Figura 5-1: Medición del espesor para la película de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ de 235 nm. (a) Imagen SEM de sección transversal. (b-c) Imagen AFM 2D y 3D del escalón. (d) Medición del espesor mediante la vista de perfil de la línea blanca.	52
Figura 5-2: (a) Imágenes 3D de microscopía de fuerza atómica para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ de espesor 37 nm, (b) 80 nm (c) 130 nm (d) 235 nm y (e)320 nm.	53
Figura 5-3: Variación de la rugosidad superficial del InAlN en función del espesor.	54
Figura 5-4: Medición del tamaño de grano de las capas de InAlN mediante imágenes AFM en 2D de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ en función del espesor. (a) 37 nm, (b) 80 nm (c) 130 nm (d) 235 nm y (e)320 nm.	54

Figura 5-5: Variación del tamaño de grano del InAlN en función del espesor.....	56
Figura 5-6: (a-e) Imágenes SEM que muestran la morfología superficial de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, en función del espesor. (a) 37 nm, (b) 80 nm (c) 130 nm (d) 235 nm y (e)320 nm.....	57
Figura 5-7: Patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre vidrio, en función del espesor. Escalas de intensidad con (a) 1200 conteos. (b) 200 conteos. ..	58
Figura 5-8: Cambios en parámetros estructurales de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre vidrio, en función del espesor. (a) Tamaño de cristalito (b) Densidad de dislocaciones (c) Micro-tension	60
Figura 5-9: Gráficas de transmitancia de capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para diferentes espesores de In.....	61
Figura 5-10: Coeficientes de absorción obtenidos para el sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. A modo de comparación se muestra la curva del CdTe, material usado en celdas solares de capa delgada [101].	62
Figura 5-11: Gráficos de Tauc para las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con diferentes espesores.	63
Figura 5-12: Gráfico de E_g vs el espesor para las capas obtenidas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	64
Figura 5-13: Densidad de portadores en función del espesor.	65
Figura 5-14: Resistividad en función del espesor.	66
Figura 5-15: Movilidad electrónica en función del espesor.	66
Figura 6-1: Subsistemas construidos para estudiar las propiedades de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ al variar el sustrato.....	70
Figura 6-2: Medición del espesor para la película de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre diferentes sustratos. Se muestran imágenes AFM 3D del escalón, junto con su vista de perfil. Sustratos tipo (a) ITO/PET (b) ITO/Vidrio (c) Si-p (100).....	71
Figura 6-3: (a) Imágenes 3D de microscopía de fuerza atómica para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre diferentes sustratos. Sustratos tipo (a) ITO/PET (b) ITO/Vidrio (c) Si-p (100). ..	72
Figura 6-4: Variación de la rugosidad superficial del InAlN sobre diferentes sustratos. ..	73
Figura 6-5: Apreciación cualitativa del tamaño de grano de las capas de InAlN sobre diferentes sustratos, mediante imágenes AFM en 2D y 3D de $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$. (a) ITO/PET (b) ITO/Vidrio (c) Si-p (100).....	73
Figura 6-6: Variación del tamaño de grano del InAlN sobre diferentes sustratos.....	74
Figura 6-6: (a-c) Imágenes SEM que muestran la morfología superficial de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, depositadas sobre diferentes sustratos. (a) ITO/PET (b) ITO/Vidrio (c) Si-p (100).	75
Figura 6-8: Patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, depositadas sobre diferentes sustratos.....	76
Figura 6-9: Cambios en parámetros estructurales de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, depositadas sobre diferentes sustratos. (a) tamaño de cristalito (b) coeficiente de textura cristalina (c) micro-esfuerzo (d) densidad de dislocaciones	77
Figura 6-10: Densidad de portadores para en InAlN crecido sobre cada sustrato.	78
Figura 6-11: Resistividad eléctrica según el sustrato.....	78
Figura 6-12: Movilidad electrónica para en InAlN crecido sobre cada sustrato.....	79
Figura 7-1: (a) Espectro survey XPS para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. (b). Espectro XPS de alta resolución para la muestra de $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$. Señal N1s.....	82

Figura 7-2: Curvas Corriente - Voltaje, obtenidas para verificar contacto ohmico entre los contactos y la muestra.....	83
Figura 7-3: Imágenes SEM de las muestras analizadas.	84
Figura 7-4: Dispositivo fotovoltaico construido (a) Esquema (b) Foto	85
Figura 7-5: Curva característica I-V obtenida para el dispositivo fotovoltaico. En la parte derecha se listan los parámetros correspondientes.	86

Lista de tablas

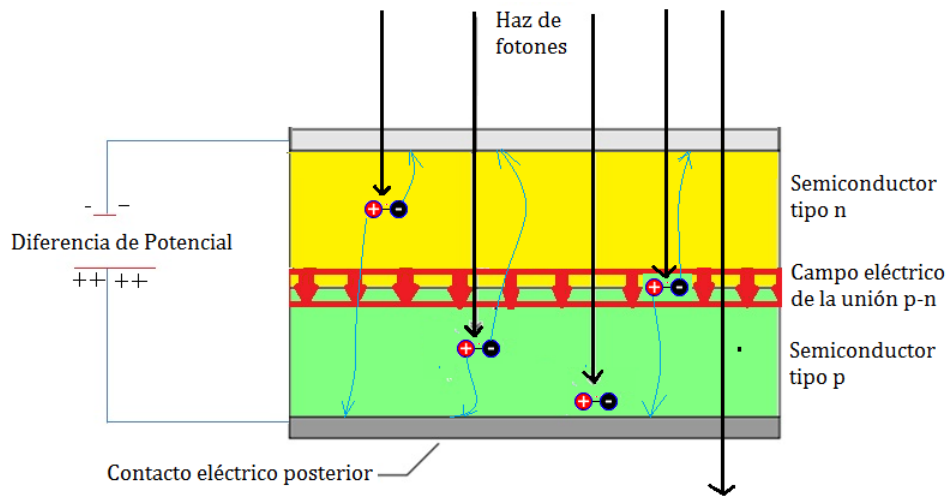
	Pág.
Tabla 1-1: Factores de pérdida de eficiencia y las propiedades físicas [2].	3
Tabla 3-1: Cálculo de T_h para la aleación InAlN.	34
Tabla 3-2: Parámetros del proceso de depósito de las capas de InAlN y las propiedades físicas a estudiar.	35
Tabla 7-1: Condiciones experimentales que producen capas semiconductoras homogéneas de InAlN.	81
Tabla 7-2: Diseño experimental para contacto eléctrico posterior	84
Tabla 7-3: Condiciones experimentales encontradas para sintetizar el contacto frontal	85

1. Introducción

Actualmente una de las grandes problemáticas a nivel mundial es la creciente demanda de energía. Este fenómeno se debe a varios factores, entre los que se destacan el desarrollo tecnológico y el crecimiento de la población mundial. Sin embargo, este problema cuenta con los agravantes del agotamiento de los combustibles fósiles, la contaminación ambiental por las emisiones de diversos elementos a la atmósfera, y el calentamiento global que resulta de los gases de efecto invernadero. Una de las soluciones a lo anterior es la implementación y utilización de las energías renovables. Éstas son virtualmente inagotables, además de que su impacto ambiental es muy inferior al de las energías convencionales. En esta línea se destaca la energía solar fotovoltaica, debido a su gran disponibilidad y modularidad.

1.1 Celdas solares fotovoltaicas

El mínimo dispositivo capaz de generar electricidad de origen fotovoltaico se denomina celda solar. Su principio físico de funcionamiento consiste en el llamado “efecto fotovoltaico”, en el cual los fotones incidentes en un diodo semiconductor producen una diferencia de potencial. Este voltaje genera una potencia de salida para alimentar un dispositivo eléctrico. En la Figura 1.1 se muestra una célula fotovoltaica convencional de una sola unión p-n, en cuya interfase se forma un campo eléctrico que sirve para separar los electrones de los huecos.

Figura 11-1: Esquema de una Celda fotovoltaica convencional. Tomada y transformada de[1].

Tanto los materiales usados, como el diseño de las celdas solares repercuten en el costo final del sistema fotovoltaico. Para entender un poco mejor esto podemos tener en cuenta la siguiente expresión [1]:

$$\text{Costo total } (\$/W_p) = \frac{2 \cdot \text{Costo unitario en área} \left(\frac{\$}{m^2} \right)}{\text{Eficiencia} \cdot 1000 \frac{W_p}{m^2}} \quad 1.1$$

Se puede apreciar claramente que hay dos variables que influyen. En primer lugar, el costo unitario en área que indica cuántos dólares cuesta construir cada metro cuadrado de módulo solar. Hay cantidad de factores que aportan a esta variable como:

- Tipo de tecnología y robustez equipos utilizados para fabricar los módulos fotovoltaicos.
- Las temperaturas de trabajo del proceso. Entre mayores sean, mayor costo final.
- La cantidad y tipo de materiales requeridos.
- La duración y estabilidad de la tecnología. Se espera que las celdas tengan un tiempo de vida de por lo menos 30 años.

La segunda variable es la *eficiencia de conversión*, entre mayor es ésta, menor costo final. La eficiencia de conversión de una celda solar se define como el porcentaje de la potencia solar incidente, que se convierte a potencia eléctrica. La expresión matemática que permite calcularla, en función de las pérdidas internas del dispositivo, es la siguiente[2]:

$$\eta = \underbrace{\frac{\int_0^{\lambda_G} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}}_1 \underbrace{\frac{E_G \int_0^{\lambda_G} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\lambda_G} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}}_2 \underbrace{(1 - R^*)}_{3} \underbrace{IQE_{op}^* \eta_G}_{4} \underbrace{IQE_{el}^*}_{5} \underbrace{\frac{A_f}{A_{tot}}}_{6} \underbrace{\frac{eV_{oc}}{E_G}}_7 \underbrace{FF}_{8} \quad 1.2$$

Donde $\phi_{ph,\lambda}$ es el flujo espectral de fotones, λ_g la longitud de onda de los fotones de energía igual al band gap del semiconductor, E_g la energía del band gap, R^* la reflectividad total efectiva en el rango de interés, IQE_{op}^* la eficiencia cuántica óptica interna, η_G la eficiencia cuántica por generación de portadores, IQE_{el}^* la eficiencia cuántica eléctrica, A_f el área efectiva de la celda, A_{tot} el área total de la celda, V_{oc} el voltaje de circuito abierto, y FF el factor de llenado.

En la tabla 1.1 se detalla cada uno de los 8 términos que conforman la anterior expresión, junto con las propiedades de los materiales que son críticas para cada uno de ellos. Según esta, se puede apreciar que las propiedades de los materiales que constituyen la celda solar son muy importantes, a fin de conseguir construir una celda solar eficiente.

Tabla 1-1: Factores de pérdida de eficiencia y las propiedades físicas [2].

FACTOR DE PÉRDIDA DE EFICIENCIA	PROPIEDADES FÍSICAS RELACIONADAS
1. No absorción por defecto de energía	Ópticas, Químicas
2. Termalización por exceso de energía	Ópticas, Químicas, electrónicas
3. Reflexión total	Ópticas, Morfológicas
4. Absorción incompleta debido al espesor finito*	Ópticas, Químicas
5. Recombinación	Electrónicas, estructurales
6. Sombreado	Factor externo al material
7. Factor de tensión	Electrónicas, estructurales
8. Factor de llenado	Electrónicas, estructurales, ópticas, morfológicas

Aunque existen diversos tipos de celdas solares en el mercado actual, usualmente se clasifican en tres generaciones, dependiendo del material básico utilizado y el nivel de madurez comercial.

1.1.1 Celdas solares de primera generación

Consisten de silicio cristalino (c-Si) ó silicio policristalino (p-Si). Esta tecnología cuenta con gran madurez, y constituye cerca del 92% del mercado actual [3].

1.1.2 Celdas solares de segunda generación

También llamadas “celdas solares de película delgada”. Consisten de capas de materiales de unos pocos micrómetros de espesor crecidas o depositadas sobre un sustrato. Pueden ser de silicio amorfo (a-Si), Teluro de Cadmio (Cd-Te), Cobre-Indio-Selenio (CIS) y Cobre-Indio-Galio-Selenio (CIGS) [4]. La cantidad de material semiconductor utilizado en su fabricación es del 1%, en comparación a la tecnología basada en silicio en bloque. Este factor las hace más económicas que las celdas de primera generación, por lo que actualmente su utilización es del 8% del mercado mundial [3].

La máxima eficiencia posible para las celdas procedentes de las dos tecnologías anteriores es del 31% (Consideradas tecnologías de mono-unión), si la radiación solar incidente es de 1 sol, es decir, si no se usan lentes para concentrarla. Pero alcanza el 41% para la concentración máxima. A estos porcentajes se les denomina el “*límite Shockley-Queisser*”, en honor a los autores que usaron la teoría del balance detallado para calcularlo [5].

1.1.3 Celdas solares de tercera generación

Corresponden a tecnologías que buscan reducir significativamente el costo de la celda, por cada kW de electricidad generado. Para esto se investiga sobre cómo mejorar la eficiencia de conversión, pero manteniendo las ventajas ambientales y económicas de la tecnología de segunda generación. Una de las formas de lograr esto es construir las llamadas “celdas solares multiunión o tándem”, que consisten de disponer varias capas de celdas, cada una con un gap de energía diferente. Los materiales más usados para este objetivo son los semiconductores de los grupos III y V de la tabla periódica, también

llamados semiconductores III-V. Con esta estrategia, y uniendo varias capas, en teoría se pueden alcanzar eficiencias hasta del 68% a 1 sol, y del 86.8% a máximas concentraciones [6]. Los records de eficiencias en celdas solares a nivel mundial, según el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos (NREL)[7], reportan valores cercanos al 46%, para celdas solares de 4 uniones, bajo condiciones de luz solar concentrada. Para tres uniones y sin concentración solar, el record está alrededor de 38%. Este número está muy por debajo del límite.

1.2 Posible empleo del InAlN en celdas solares

Aunque las celdas solares multiunión han logrado abaratar la energía solar fotovoltaica, presentan todavía las siguientes desventajas:

- Emplean técnicas epitaxiales, lo cual implica la necesidad de altas inversiones en equipos de tecnología de punta para producirlas.
- Necesitan varios materiales diferentes. La celda que tiene el record actual de eficiencia necesita mínimo 6 elementos químicos diferentes para funcionar.
- La poca disponibilidad de algunos elementos necesarios para su producción masiva.
- Altas temperaturas de substrato, usualmente por encima de 500°C [8].
- Uso de materiales peligrosos para el hombre y el medio ambiente. Por ejemplo el Arsénico, que está clasificado dentro del grupo 1 de sustancias cancerígenas, según la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer [23].

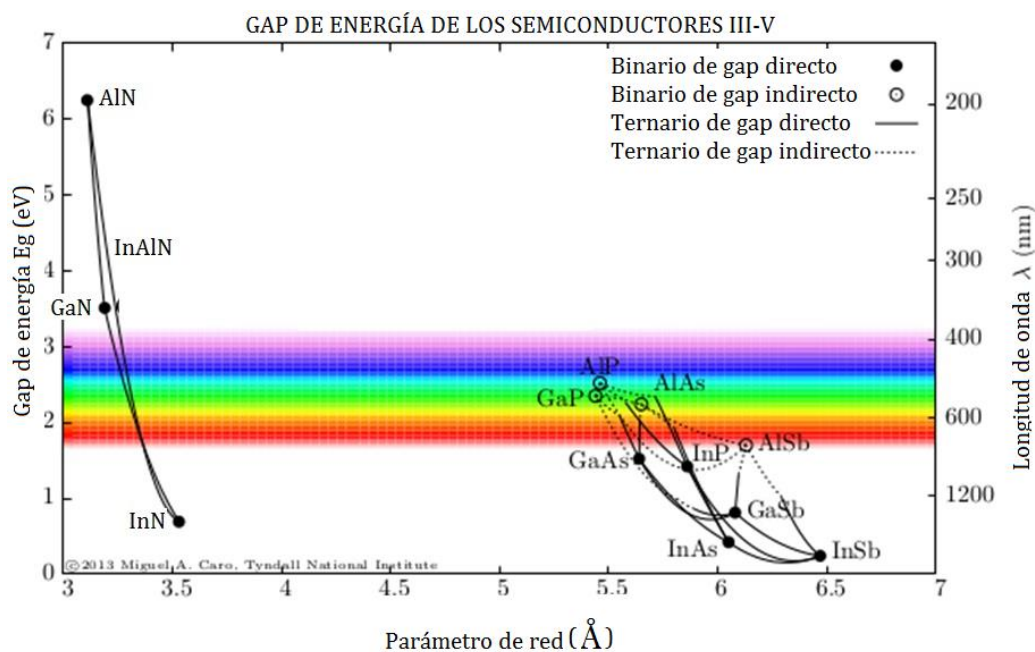
Para afrontar los anteriores retos de las celdas solares basadas en materiales III-V, surgen preguntas como la siguiente: *¿Cuáles son los materiales más adecuados desde el punto de vista físico, tecnológico, económico y ambiental, a usar en las celdas solares multiunión?*

Parte de la respuesta a esta cuestión resulta de considerar los anchos de banda de energía (E_g) requeridos en estos materiales, de tal forma que coincidan con las energías de los fotones del espectro visible de radiación solar. En la figura 1.2 se pueden apreciar varios materiales que cumplen con este requerimiento. Se puede observar que en ésta gráfica se destacan los nitruros InGaN y InAlN. La característica especial de éstos

compuestos radica en que se puede variar el gap de energía, con tan sólo modificar la concentración de In.

El primer candidato propuesto para realizar celdas solares tándem fue el InGaN, en el año 2003 [9]. Sin embargo, después de extensas investigaciones, los primeros dispositivos con respuesta fotovoltaica fueron obtenidos en 2007 [10]. Las máximas eficiencias obtenidas son de alrededor del 6%, debido a varias dificultades, entre éstas el hecho de que el Indio se segrega a altas concentraciones [11]. Este hecho no permite que se forme el compuesto ternario. Actualmente la temática sigue en proceso de investigación, mediante el empleo de diversas técnicas de depósito de materiales.

Figura 1-2: Las relaciones entre la energía de banda prohibida y parámetro de red para los semiconductores III-V. El área coloreada muestra la región de bandas prohibidas requeridas en materiales de células solares tándem. Fuente: [13].



El segundo nitruro que se proyectó como excelente candidato para producir las celdas multiunión fue el InAlN, en el año 2008 [12]. El ancho de banda de energía prohibida de este material abarca la más amplia gama entre cualquier sistema de aleación de semiconductores, con valores entre 0,64 eV (InN) y 6,2 eV (AlN). Esta característica lo hace ideal para aplicaciones optoelectrónicas, incluyendo las celdas solares, detectores,

sensores, transistores, diodos láser, y diodos emisores de luz. Este material ha sido menos estudiado, y por ello aún no se han logrado obtener dispositivos fotovoltaicos.

En este trabajo de investigación se estudiaron capas de InAIN para su posible uso en celdas solares.

1.2.1 Sobre la disponibilidad y costos del Indio

Un factor importante a resaltar es la disponibilidad del In, lo cual se ve reflejado su costo en el mercado. Este factor incide directamente en su posible uso en celdas solares de InAIN. Este tema fue abordado en la etapa de viabilidad de la presente investigación, dando como resultado que no se constituye como un factor de limitación. Para esto, se pueden considerar los siguientes hechos:

- ✓ Su costo actual es de unos USD \$300/kg, a una pureza del 99.995%. Fuente: Wuhan Xinrong Materials[13]
- ✓ La cantidad de In empleada en los módulos solares sería máximo de 1.7gr, teniendo en cuenta que se deposita en capas delgadas de menos de 1 micra.
- ✓ El costo aproximado de la cantidad de material de In usado por módulo es de máximo: USD \$0,5. Esto representa menos del 0.5% del precio del módulo.
- ✓ Para celdas solares de alta eficiencia, o multiunion, empleadas en energía solar fotovoltaica de concentración el costo por módulo sería de USD \$0.0005
- ✓ Con 1 kg de In se podrían fabricar más de 600 módulos, o 600.000 módulos de energía solar fotovoltaica de concentración
- ✓ Las actuales celdas solares más económicas usan In, correspondientes a la tecnología de capa delgada tipo CIG-CIGS

2.Estado del arte

La investigación en celdas solares de InAlN se encuentra en una etapa más temprana que las basadas en InGaN. Las primeras aproximaciones consisten en el estudio de las propiedades eléctricas, estructurales, y ópticas de capas tipo InAlN. A continuación se listan tales investigaciones, pero con el enfoque en las propiedades ópticas, y eléctricas debido a que resultan importantes en la presente investigación.

2.1 Propiedades Ópticas del InAlN

2.1.1 Investigaciones sobre el Band gap

Una de las propiedades más investigadas en las aleaciones semiconductoras $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ es el gap de energía prohibida, E_g . Ésta propiedad física varía en función de la fracción molar x del compuesto InN presente en la aleación. Los primeros reportes para E_g en función de x fueron en el año 1989 por Kubota et.al [14], y en 1997 por Peng et.al [15]. Usaron la técnica de Magnetron Sputtering RF para depositar películas poli-cristalinas de 1000 nm sobre sustratos de silicio, cuarzo y vidrio a 200°C. Reportaron la siguiente ecuación para calcular el gap de energía prohibida:

$$E_g = 1.75 + 2.2x - 6.9x^2 + 9.1x^3 \quad (2.1)$$

En 1998 el mismo grupo [16] publicó otra expresión para E_g , según la ecuación:

$$E_g = 1.9 + 2x^2 + 2.3x^{15} \quad (2.2)$$

Como se puede apreciar, las expresiones 2.1 y 2.2 predicen correctamente E_g en función de x bajo determinadas condiciones experimentales. Básicamente, tales ecuaciones son ajustes polinómicos de datos experimentales de E_g . Sin embargo, el hecho de que sean diferentes evidencia la necesidad de usar una ecuación genérica, que esté dada en términos de los gap de energía de los componentes de la aleación. Tal expresión es la conocida ley de Vegard, la cual establece que en una solución sólida ciertas propiedades siguen de forma aproximada la regla de mezclas. Por lo tanto, según la ley de Vegard, se podría hallar E_g para una aleación tipo $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ mediante la relación:

$$E_g^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} = E_g^{\text{InN}} x + E_g^{\text{AlN}} (1-x) \quad (2.3)$$

Se deduce entonces que E_g debería variar linealmente en función de la concentración x de InN, tomando valores entre 0.64 eV (InN) y 6.2 eV (AlN). Sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que E_g no obedece a la ley de Vegard. Por consiguiente, el comportamiento de E_g en función de x no es lineal y la curva presenta un “doblamiento”. Tal efecto se cuantifica mediante el llamado *parámetro de doblamiento*, b , que se define como el coeficiente del término cuadrático que mide el grado de desviación de la Ley de Vegard, para el gap de energía prohibida en una aleación de semiconductores. Así, la Ley de Vegard modificada, para el InAlN sería:

$$E_g^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} = E_g^{\text{InN}} x + E_g^{\text{AlN}} (1-x) - bx(1-x) \quad (2.4)$$

Como se verá a continuación, los valores de b difieren considerablemente entre una técnica de crecimiento y otra. Incluso, para técnicas similares también hay variaciones.

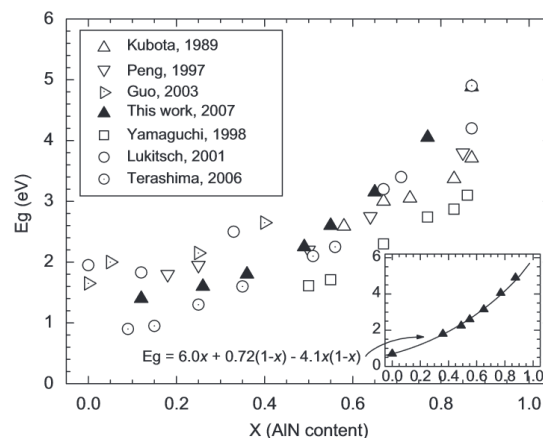
En 2003 Wu *et. al* [17] crecieron capas de 400 nm y 240 nm [18] de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.75 \leq x \leq 1$) mediante MBE (Molecular Beam Epitaxy). Se emplearon sustratos de zafiro, y la temperatura de crecimiento fue de 470°C. Reportaron un parámetro de doblamiento de $b=3$ eV. Luego, en 2006 Goldhahn *et. al* [19] sintetizaron capas tipo $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.75 \leq x \leq 0.91$) de igual espesor y a la misma temperatura de crecimiento; mediante PAMBE (Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy). Sin embargo, el valor reportado fue $b=4.0$ eV. Ese mismo año, Terashima *et. al* [20] usaron RF-MBE (Radio-Frequency Molecular Beam Epitaxy). Con una temperatura de sustrato de 550°C, obtuvieron capas

con $b=4.96$ eV. En 2010 Broesler desarrolló muestras de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.40 \leq x \leq 0.98$) mediante MBE, obteniendo un valor de $b=4.7$ eV [21]. El mismo año Aschenbrenner *et. al.* [22] reportaron un parámetro de doblamiento de $b=10.3$ eV para capas de 40nm y 80nm tipo $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.10 \leq x \leq 0.24$). La técnica de depósito fue MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy).

Como se puede apreciar, estas diferencias entre los valores de b son considerables y no permiten predecir de forma exacta el valor de E_g . Las posibles razones para tal variación radican en las propiedades estructurales y electrónicas de las capas, las cuales a su vez dependen de parámetros específicos del proceso de depósito como la presión de trabajo, la presión de vacío, la atmósfera de trabajo, la temperatura de sustrato, etc. También se ha reportado que b podría depender de la estequiometría de la aleación. Por ejemplo, Androulidaki *et. al* [23] reportaron que el parámetro de doblamiento del InAlN ($0.40 \leq x \leq 1$) depende fuertemente de la concentración de In.

Por otra parte, cuando las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ se sintetizan mediante técnicas no epitaxiales, se presentan resultados similares. En 2008 Yeh *et. al* [32] reportaron el desarrollo de capas tipo $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.45$ y 0.64), crecidas sobre sustratos de vidrio mediante DC-Sputtering. El parámetro de doblamiento reportado fue de $b=4.1$ eV. En la figura 2.2. se muestra una comparación entre los valores de E_g obtenidos en esa investigación y otras técnicas epitaxiales. Se puede apreciar que la diferencia entre los E_g obtenidos puede ser incluso de más de 1 eV de diferencia, para un mismo valor de x .

Figura 2-1: Comparación entre los gap de energía prohibida para las capas de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Triángulo: mediante Sputtering DC; Cuadrado: por MOCVD; círculo: por MBE [47].



Algunas investigaciones asocian las propiedades eléctricas con las discrepancias entre los valores reportados de E_g . Por ejemplo, Guo et.al [24] desarrollaron capas de InAlN sobre sustratos de zafiro(0001), con temperatura sustrato de 100°C, mediante Magnetron Sputtering RF. El resultado principal fue la conclusión de que la gran diferencia en los reportes del gap de energía para el InAlN radica en el efecto de corrimiento Burstein–Moss, el cual se describe en el siguiente punto.

2.1.2 Efecto de corrimiento Burstein-Moss

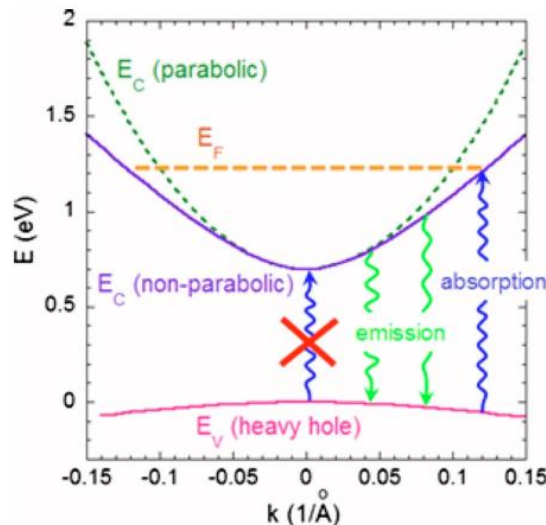
El InN siempre presenta conductividad tipo n, con concentraciones de electrones que pueden ser tan altas como 10^{21} cm^{-3} [25]. Este hecho es independiente del tipo de técnica experimental empleado para su síntesis. Aunque todavía no se tiene un consenso general sobre la causa de la conductividad tipo n en el InN, las explicaciones tradicionales se dividen en dos categorías: Impurezas donadoras y defectos nativos donadores [26]. Entre las impurezas, las más sugeridas que contribuyen a este efecto son los oxígenos sustitucionales en sitios del nitrógeno O_N [27], y los hidrógenos intersticiales H_i [28]. Entre los defectos nativos, cálculos teóricos concluyen que los defectos que actúan como donadores de electrones son las vacancias de nitrógeno V_N [29], . En contraste, los demás defectos nativos tienen altas energías de formación, por lo cual se ha descartado su contribución. Los defectos intersticiales In_i y N_i tienen baja probabilidad de ocurrencia debido a la baja constante de red del material, y también los antisitios In_N y N_{In} a causa de la gran diferencia entre radios atómicos[30].

Por otra parte, también se ha sugerido la acumulación superficial de electrones como otro factor que contribuye a la conductividad tipo n [31]. De forma similar se ha reportado que las dislocaciones de borde propagadas en el material pueden jugar un rol determinante[32].

Todos los factores mencionados como defectos nativos, impurezas, y acumulación de electrones actúan como donadores, aumentando la concentración de electrones libres en el material. Por lo tanto, el InN presenta una conductividad *tipo n* intrínseca. Por otra parte, el incremento en los electrones libres se puede dar en más de 1 orden de magnitud, produciéndose así un semiconductor degenerado. Un conductor degenerado

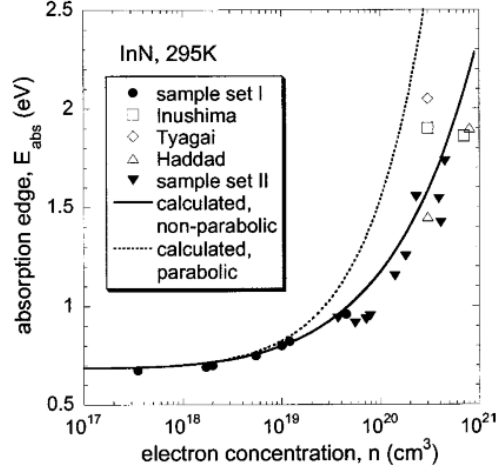
se define como un semiconductor en el que el nivel de Fermi está situado en la banda de conducción. Como consecuencia, el material se comporta más como un metal en vez de como semiconductor. Es un hecho conocido que en el caso de conductores degenerados, la absorción óptica no ocurre para transiciones por debajo del nivel de Fermi. Por lo tanto, el borde de absorción se desplaza hacia energías mayores. A tal corrimiento, con respecto al bandgap intrínseco del material, se le denomina *Burstein-Moss* [33].

Figura 2-2: Ilustración del Burstein-Moss para el InN. El nivel de Fermi se encuentra desplazado hacia dentro de la banda de conducción, aumentando la energía necesaria para la absorción. Fuente: [34]



En la figura 2.2 se ilustra el efecto *Burstein-Moss* para el InN, con una concentración de electrones libres de 10^{20} cm^{-3} . Mientras la emisión se puede dar entre la banda de conducción y de valencia, el principio de exclusión de Pauli obliga a que la absorción solo se pueda dar entre la banda de valencia y el nivel de Fermi. Esta es la razón fundamental por la cual en varias investigaciones el band gap óptico, o E_{abs} , difiere del band gap intrínseco, o E_g . A diferencia de E_g , el valor de E_{abs} depende de la concentración de electrones libres n . Entre mayor sea n , mayor será E_{abs} . Esta dependencia se aprecia en la figura 2.3. Este efecto sucede para concentraciones de electrones mayores a 10^{19} cm^{-3} . En tales casos, el bandgap óptico del InN puede llegar hasta el valor de 2 eV, cuando $n=5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Esto explica por qué entre 1975 y 2002 las investigaciones reportaban mediciones de band gap entre 1.7–2.2 eV, mediante absorción óptica para el InN [20, 21].

Figura 2-3: Energía del borde de absorción óptica, en función de la concentración de electrones libres. Fuente: [34]



Se puede observar que los datos de diferentes investigaciones se ajustan bastante bien a la curva continua, cual es calculada mediante el modelo **k.p** de dos bandas de Kane:

$$E_C(k) = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \left(\sqrt{E_G^2 + 4E_P \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}} - E_G \right) \quad (2.5)$$

Donde $E_G=0.7$ eV es el bandgap intrínseco, y $E_P=10$ eV. La ecuación 2.5 se relaciona con la concentración de electrones n , cuando k toma el valor del vector de onda de Fermi:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.5)$$

2.2 Propiedades eléctricas del InAIN

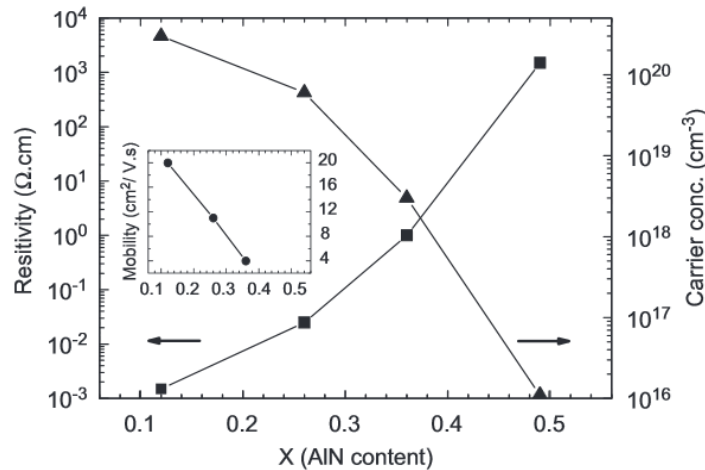
2.2.1 Conductividad tipo n en la aleación InAIN

Como se mostrará, todas las medidas eléctricas en las capas de InAIN indican conductividad tipo n, independientemente de la técnica usada para su crecimiento. En las secciones 2.2.2 a 2.2.4 se abordarán las razones físicas por las cuales esto sucede.

En 2008 Yeh *et. al* [35] estudiaron las propiedades eléctricas y ópticas de capas tipo $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0.12 \leq x \leq 0.87$) sobre sustratos de vidrio. Los resultados más importantes en las

propiedades eléctricas se ilustran en la figura 2.4. Allí se muestra como la resistividad aumenta en función de la concentración de AlN, ya que el número de portadores libres disminuye. Esto evidencia que entre más concentración de InN, mayor cantidad de portadores libres. Por lo tanto, el InN presenta una alta influencia en las propiedades eléctricas de la aleación InAlN.

Figura 2-4: Resistividad vs. x. Fuente: [35]



En 2010, He et.al [36][37] analizaron capas de 200nm tipo $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.7 \leq x \leq 1$), sobre sustratos de vidrio. Se dedujo que la densidad de portadores está comprendida entre 10^{20} cm^{-3} y 10^{21} cm^{-3} . Estos altos valores son característicos de capas obtenidas mediante la técnica de Sputtering RF. Mediante la misma técnica, en 2012 Liu et.al [38] desarrollaron capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.72$) sobre sustratos de Si(001) tipo p, y de zafiro. Mediante efecto Hall, determinaron conductividad tipo n, con una concentración de portadores de $4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, consistente con los resultados de He et.al[36]. Ese mismo año, Lu [39] et.al obtuvieron $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.76$) usando sustratos de Si(111) y zafiro (0001). Mediante efecto Hall, determinaron conductividad tipo n, con una concentración de portadores de 10^{19} cm^{-3} . El E_g reportado fue de 1.19 eV, cumpliendo con el efecto de *Burstein-Moss*.

Como se aprecia, todas las investigaciones reportan conductividad tipo n, por lo cual es necesario hacer dopaje tipo p a las capas InAlN, con impurezas aceptoras. Uno de los grupos pioneros en el dopaje de InAlN a nivel mundial fue la Escuela de Ingeniería eléctrica de la Universidad de Cornell. En el año 2008 Chen *et. al.*, depositaron capas de

$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ mediante MBE (Molecular Beam Epitaxy). Se obtuvo una densidad de portadores de $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, el cual es 4 órdenes de magnitud superior a las capas con alta calidad estructural. Sin embargo, contrario a lo esperado, el dopaje con un alto flujo de Mg produjo polaridad tipo n en la película. Muy probablemente esto se debe a la creación de defectos puntuales, que actúan como estados donores [40][41]. Así mismo, en el año 2009 estudiaron la influencia de los defectos puntuales en las propiedades eléctricas y ópticas, con concentraciones de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ en el rango ($0.75 \leq x \leq 1$). Una conclusión fue que estos defectos son principalmente donadores, con niveles de energía ubicados por encima de la banda de valencia[42].

En 2012 Kim *et. al* [43] estudiaron las propiedades de los portadores de carga de películas de InAlN de 100nm de espesor, dopadas con Mg. La resistividad medida fue de $7400 \Omega\text{cm}$, indicando que se comporta como un semi-aislante, cuya conductividad eléctrica tipo n se da principalmente por el salto de electrones entre una impureza y otra (hopping conduction).

2.2.2 La independencia entre efecto Burstein-Moss y la conductividad tipo n

Según los argumentos anteriores, el efecto *Burstein-Moss* sucede para concentraciones de electrones libres mayores a 10^{19} cm^{-3} , produciendo un band gap óptico mayor al intrínseco. Este efecto también sirve para explicar las grandes diferencias reportadas en el parámetro de doblamiento b. Como es lógico, este exceso de portadores produce también la conductividad tipo n en el InN, cuya causa fundamentalmente se debe a los defectos nativos donadores y a las impurezas donadoras. Debido a este hecho, posteriores investigaciones hicieron esfuerzos por producir muestras de alta calidad estructural, con valores de n de 10^{17} cm^{-3} [44]. Sin embargo, aunque tales capas no presentaban el corrimiento de E_g debido al efecto *Burstein-Moss*, seguían evidenciando conductividad tipo n.

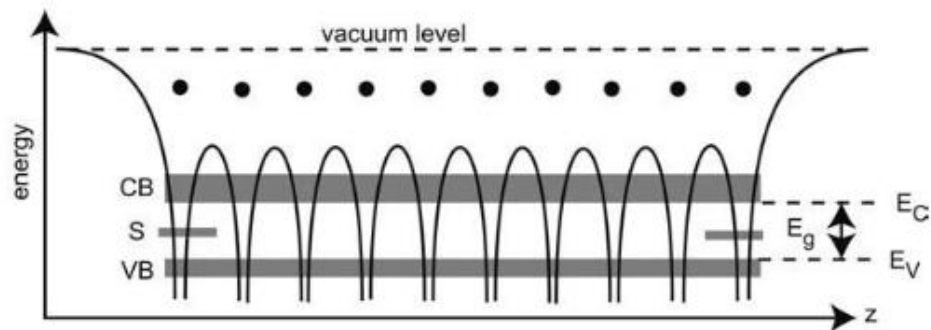
2.2.3 Influencia de banda de Superficie en el InAlN

La razón fundamental por la cual las películas delgadas de InAlN de alta calidad tienen tendencia de conductividad tipo n, radica la posición del nivel de Fermi. Es un hecho conocido que en los semiconductores tipo p el nivel de Fermi está cerca al máximo de la

banda de valencia, mientras que para los semiconductores tipo n está cerca al mínimo de la banda de conducción. Esto implica debe existir un nivel de energía, que al ser sobrepasado por el nivel de Fermi ocurre la transición de conductividad tipo p hacia tipo n. Este punto se encuentra aproximadamente a la mitad de la banda de energía prohibida. Aunque esto es válido para semiconductores dopados, el concepto se puede extender también para semiconductores intrínsecos, y sin defectos. En tales casos, la ruptura de la periodicidad en la superficie del material modifica la estructura electrónica de bandas. Así, aparecen estados electrónicos que conforman la llamada *banda de superficie*, la cual se encuentra entre la banda de valencia y conducción.

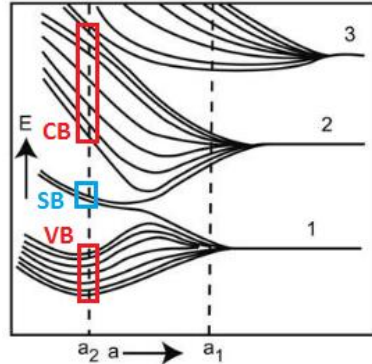
La figura 2.5 ilustra la ubicación espacial de la banda superficial, para un sistema unidimensional de 10 átomos. Se puede apreciar como en los extremos del material se forman bandas superficiales (S) entre la banda de valencia y la banda de conducción [45].

Figura 2-5: Representación esquemática de la formación de estados electrónicos superficiales para un cristal finito. Fuente: [45]



El origen de la banda superficial se explica de forma simplificada mediante el modelo de unidimensional de Shockley. Este modelo predice que los estados superficiales emergen de la banda de valencia y la banda de conducción[46], tal como se muestra en la figura 2.6. Se puede apreciar que para el valor de parámetro de red a_2 aparecen estados energéticos superficiales donadores y aceptores, que en tres dimensiones conforman la banda de superficie.

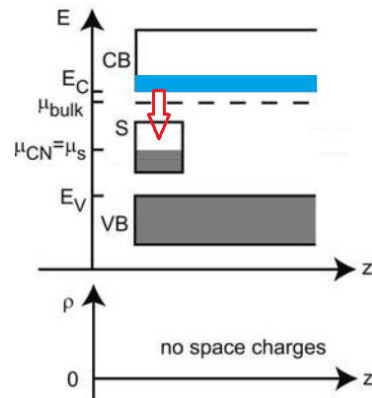
Figura 2-6: Energía de los estados superficiales en el modelo unidimensional de Shockley, en función del parámetro de red. Fuente: [45]



2.2.4 Concepto del Nivel de Neutralidad de Carga

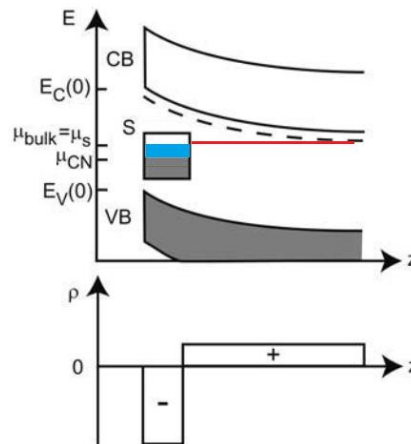
Los estados superficiales que provienen de la banda de valencia son de carácter donador, mientras que los que provienen de la banda de conducción son de carácter aceptor[47]. Por lo tanto, debe existir un valor de energía en el cual los estados superficiales cambian su tendencia. Este valor se conoce como *nivel de neutralidad de carga*, CNL o *branch point*. El CNL se define como la energía por encima de la cual los estados superficiales cambian su carácter predominante de donadores a aceptores[48]. Típicamente el CNL se encuentra ubicado cerca al centro de la banda de energía prohibida. En una superficie neutra, la banda superficial está llena hasta el CNL, indicando que el nivel de Fermi se encuentra en esa posición. Cuando la superficie tiene carga, el nivel de Fermi difiere del CNL[45]. En la figura 2.7 se ilustra la ubicación del CNL en un semiconductor tipo n, antes del equilibrio.

Figura 2-7: Energía de los estados superficiales antes del equilibrio, para un semiconductor tipo n. Fuente: [45]



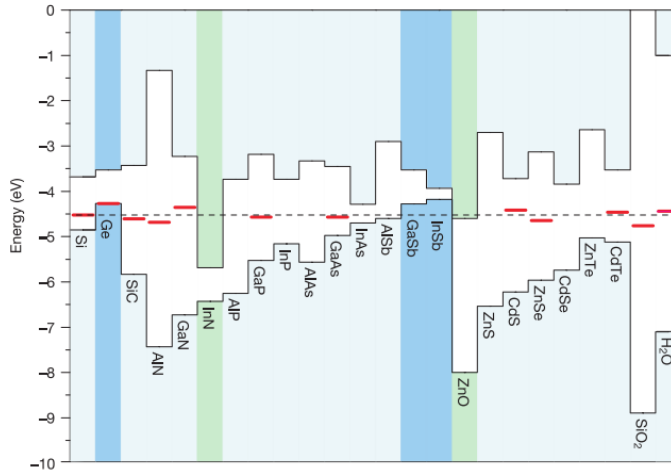
El nivel Fermi en la superficie, μ_s , está ubicado justo en la posición del CNL o μ_{CN} , provocando que la superficie sea neutra antes del equilibrio. Sin embargo, se puede apreciar que el nivel de Fermi del bulk, μ_{bulk} , se encuentra por encima del nivel de Fermi en la superficie. Por este motivo, electrones banda de conducción reducen su energía al pasar hacia los estados aceptores en la banda de superficie. El proceso sucede hasta que se alcanza el estado de equilibrio, cuando los niveles de Fermi se igualan, $\mu_{bulk} = \mu_s$. En la figura 2.8 se ilustra la situación en el equilibrio. Estados electrónicos superficiales aceptores de la superficie pasan a estar ocupados, por lo se crea una densidad de carga negativa superficial. Esta carga es balanceada por una región de depleción positiva, conformada por átomos donadores ionizados, ubicada más internamente. Por esta razón, el InN presenta acumulación superficial de electrones[31].

Figura 2-8: Energía de los estados superficiales en el equilibrio, para un semiconductor tipo n. Fuente: [45]



El nivel de neutralidad de carga se considera universal en una escala absoluta de energía, tal como se muestra en la figura 2.9 con una línea punteada. Se puede apreciar, en la mayoría de materiales el CNL se ubica dentro de la banda de energía prohibida, con un valor energético aproximado a -4.5 eV[49]. Sin embargo, en el caso del InN el CNL se ubica por encima del mínimo de la banda de conducción. Por otra parte, el modelo anfotérico de defectos establece que para un semiconductor cuyo nivel de Fermi esta por debajo del CNL, los defectos preferenciales son de tipo donadores. Por lo tanto, la conductividad del InN es tipo n. Así, la ubicación del CNL en el InN es la principal causa de la conductividad tipo n en la aleación $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Tanto las impurezas donadores, como los defectivos nativos donadores incrementan esta tendencia.

Figura 2-9: Ubicación de las bandas de valencia y de conducción en algunos semiconductores y aislantes conocidos. El nivel de neutralidad de carga se representa mediante la línea punteada. Fuente: [49]

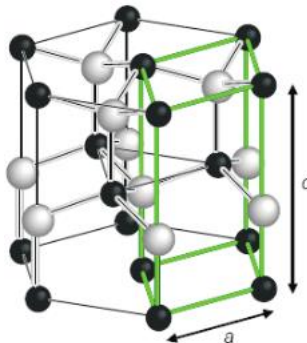


2.3 Propiedades estructurales y morfológicas del InAlN

2.3.1 Estructura de la aleación $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

Los nitruros del grupo III pueden cristalizar en estructuras tipo Wurzita (WZ), Zinc Blenda (ZB) y Rock-salt (RS). Bajo condiciones ambientales, la Wurzita es la estructura termodinámicamente estable. La estructura WZ consiste en dos subredes hexagonales compactas (hcp) inter-penetradas, desplazadas a lo largo del eje c en 5/8 de la altura de la celda. En la figura 2.10 se aprecia que cada subred contiene un tipo de átomo[33]. Cada átomo de In o de Al se ubica en el centro del tetraedro. Los 4 átomos de N enlazados a éste, constituyen las esquinas del tetraedro. Similarmente, cada átomo de N está coordinado por 4 átomos de In o de Al.

Figura 2-10: Estructura WZ del InAlN. Fuente: [33]



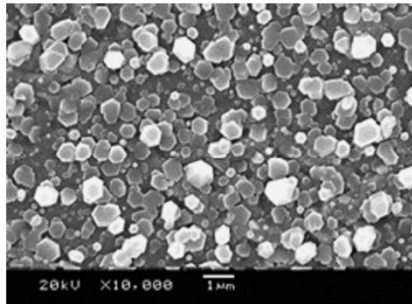
2.3.2 Obtención de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ cristalino y policristalino

Debido a razones termodinámicas, como se explicó anteriormente, la gran mayoría de investigaciones sobre InAlN reportan estructuras tipo WZ. La mayoría de estas obtuvieron películas policristalinas, y unas pocas monocristalinas. A continuación se hace un breve resumen de algunas de estas investigaciones.

En 1997 Peng et.al [15], obtuvieron películas poli-cristalinas de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ de 1000 nm, sobre sustratos de silicio, cuarzo y vidrio. La estructura obtenida fue tipo Wurzita, sin separación de fases, mediante Magnetron Sputtering RF. En el año 2000, Guo et.al. [50] crecieron películas de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0, 0.08, 0.21, \text{ y } 0.45$) de 250 nm de espesor. Los sustratos usados fueron de GaAs(111). La estructura obtenida fue tipo Wurzita, altamente orientada en el eje c. En 2003, el mismo grupo [51] logró desarrollar concentraciones de In en el rango $0.6 \leq x \leq 1$, sobre sustratos de zafiro(0001). En 2005 Seppänen *et. al* [52] emplearon Magnetron Sputter Epitaxy (MSE) para obtener capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$), bajo una temperatura de sustrato de 600°C . Reportaron muestras con alta calidad cristalina.

En 2009, Dong et.al [53] crecieron capas de 560 nm de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ sobre sustratos de zafiro, Si(111) y vidrio, usando AlN como capa buffer. La temperatura del sustrato fue 300°C . En su investigación, ellos afirman que es posible crecer este material con estructura cristalina, propiedades eléctricas adecuadas, y a bajo costo mediante Sputtering RF. Así mismo, aconsejan usar sustratos de Silicio o zafiro, debido a que otorgan mejores calidades estructurales, y eléctricas. En la figura 2.11 se muestra una imagen SEM que evidencia estructura hexagonal de los granos, altamente orientados en el eje c.

Figura 2-11: Estructura WZ del InAlN altamente orientado en el eje c. Fuente: [33]



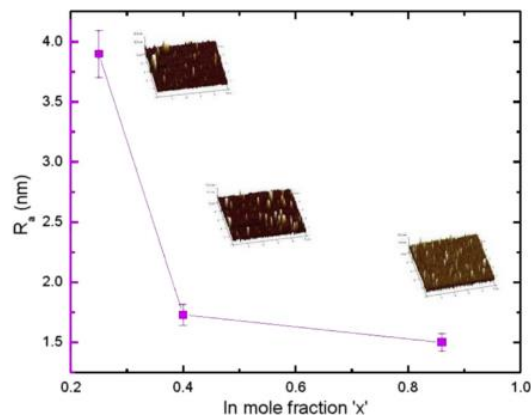
En 2014 Wu et.al. [54] crecieron capas de 125 nm a 450°C de temperatura de sustrato, mediante PAMBE. Se obtuvo una concentración de 85% de In, y alta calidad cristalina. Esto difiere un poco de lo reportado por el laboratorio de investigación de la naval de USA (NRL), según el cual a temperaturas bajas de sustrato la calidad de las muestras es alta [55].

Por último, un trabajo interesante fue el de Huang et.al [56], quienes consiguieron obtener puntos cuánticos de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ dentro de una matriz amorfa de AlN, sobre sustratos de silicio(111) y cuarzo. La presión empleada fue 10^{-2} Torr, y la temperatura de depósito 350°C.

2.3.3 Efecto x en las propiedades estructurales de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

Tanto las propiedades estructurales como las morfológicas varían en función de la fracción molar de InN. Por ejemplo, Chen *et. al* [57] usaron RF-MOMBE (Radio-Frequency Metal Organic Molecular Beam Epitaxy) para depositar películas tipo InAlN. Ellos reportaron que la mejor calidad estructural se obtiene para una concentración de 71% de InN, aumentando su rugosidad superficial con el incremento en la concentración. Sin embargo, esta tendencia no es generalizada, y depende las condiciones de crecimiento. En la figura 2.12 se muestra la variación de la rugosidad en función de x, para películas depositadas sobre Si-p (111). La posible razón para esto es la disminución en la formación de defectos a medida que la fracción molar de InN aumenta[58].

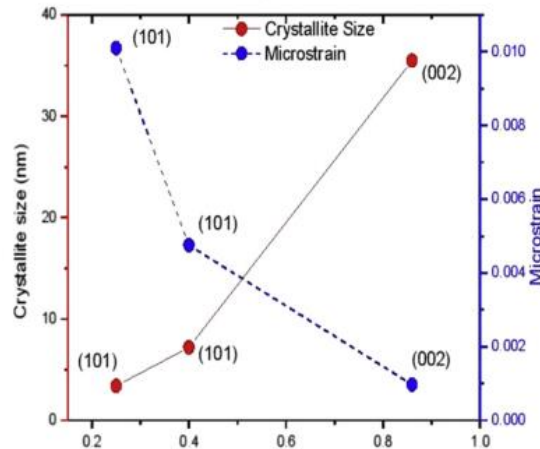
Figura 2-12: Rugosidad en función de x, para el sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{Si}$. Fuente: [58]



Respecto al tamaño de cristalito y los micro-esfuerzos, investigaciones han mostrado que estas variables presentan una fuerte dependencia de la fracción molar de InN. En la

figura 2.13 se muestra como a mayor fracción molar de InN, mayor tamaño de cristalito. La posible razón para esto radica en la diferencia entre las movilidades de los ad-átomos de In y Al, por lo cual se forman granos y cristalitos más grandes cuando x aumenta[58].

Figura 2-13: Tamaño de cristalito y micro-esfuerzos en función de x, para el sistema $In_xAl_{1-x}N$. Fuente: [58]



2.3.4 Obtención de InAlN amorfo

Solo una investigación ha reportado la obtención de InAlN amorfo. En 2015 Alizadeh et.al. [59] depositaron capas amorfas de $In_xAl_{1-x}N$ ($x=0.36, 0.40, 0.82, y 0.90$) usando PADSRE (Plasma-Assisted Dual Source Reactive Evaporation). Usaron sustratos de cuarzo, y reportaron un parámetro de doblamiento de 4.3 eV. El InAlN amorfo podría presentar propiedades especiales para su empleo en celdas solares, por lo cual sería interesante explorar su obtención mediante Sputtering.

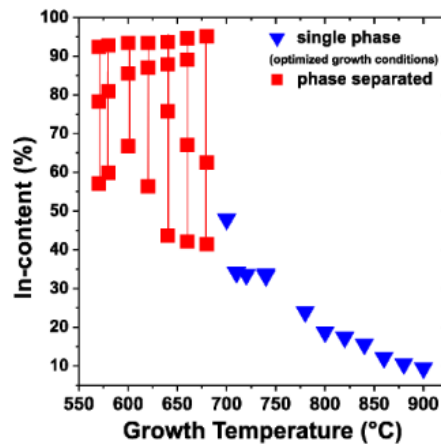
2.3.5 Segregación de In en capas epitaxiales de InAlN

La investigación en celdas solares de InAlN se encuentra en una etapa más temprana que las basadas en InGaN. Las primeras aproximaciones consisten en el estudio de las propiedades eléctricas, estructurales, y ópticas de capas tipo InAlN. Sin embargo, la alta diferencia entre la estabilidad térmica del AlN y el InN, produce separaciones de fase (segregación) al intentar crecer InAlN con concentraciones de In mayores al 32%[60]. Este hecho es actualmente un reto para desarrollar celdas solares basadas en nitruros

del grupo III, en vista de que las propiedades ópticas y eléctricas son altamente sensibles a éste fenómeno de segregación.

En el 2007 Hums *et. al* [61], reportaron las propiedades estructurales del InAlN, desarrollado mediante MOVPE (Radio-Frequency Metal Organic Chemical Vapor Phase Epitaxy). Para composiciones de Indio mayores al 32%, las capas mostraron una alta segregación y un deterioro en la calidad cristalina. En 2008, el mismo grupo de investigación publicó el diagrama de fases experimental, el cual se muestra en la figura 2.4. A medida que la temperatura de crecimiento aumenta, la cantidad de In segregado disminuye. Se concluyó que el valor crítico para segregación de la aleación es a concentraciones de InN por debajo del 34% [62]. Ese mismo año, Yamamoto *et.al* [63] reportaron que es posible evitar la segregación de In modificando la posición del sustrato en las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.3 \leq x \leq 1$), y usando la técnica MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

Figura 2-14: Contenido de In segregado vs la temperatura de crecimiento. Los puntos azules representan muestras con una sola fase. Los puntos rojos conectados por una línea corresponden a muestras con fases separadas. Fuente: [62]



2.3.6 Empleo de Magnetron Sputtering RF para evitar la segregación de In

Para desarrollar capas delgadas tipo InAlN con el fin de futuras aplicaciones a celdas solares de alta eficiencia, la técnica RF-Sputtering es muy prometedora, debido a su bajo costo y alta escalabilidad industrial. Además, las últimas investigaciones han demostrado

que ésta técnica tiene la gran ventaja sobre las técnicas epitaxiales, en que se pueden manejar altas concentraciones de In sin mostrar segregación[64].

Lo anterior se da siempre y cuando el crecimiento de las películas sea a temperaturas bajas. Por ejemplo, eHe et.al [36][37] analizaron capas de 200nm tipo $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.7 \leq x \leq 1$), sobre sustratos de vidrio. La temperatura del sustrato fue de 500°C. También se evidenció que cuando la temperatura del sustrato supera los 500°C hay segregación de In. Por lo tanto, incluso mediante el uso de Magnetron Sputtering RF puede haber segregación de In, si la temperatura de crecimiento es muy alta.

2.4 Condiciones de obtención de InAlN mediante técnicas epitaxiales

El nitruro tipo InAlN se ha logrado sintetizar mediante varias técnicas epitaxiales como MBE (Molecular Beam Epitaxy) [17][18], Magnetron Sputter Epitaxy (MSE) [52], PAMBE (Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy) [19], RF-MBE (Radio-Frequency Molecular Beam Epitaxy) [20] [23], MOVPE (Radio-Frequency Metal Organic Chemical Vapor Phase Epitaxy) [61] [62], y MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Algunas de estas investigaciones, junto con las condiciones experimentales empleadas, se listan a continuación:

En 2005 Seppänen *et. al* [52] emplearon (MSE) para obtener capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$), bajo una temperatura de sustrato de 600°C. Reportaron muestras con alta calidad cristalina. Mediante MOVPE (Radio-Frequency Metal Organic Chemical Vapor Phase Epitaxy), Houchin et.al [65] fabricaron capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.57 \leq x \leq 1$) a presión atmosférica. El espesor de las capas se varió entre 400nm y 500nm, y la temperatura del sustrato de GaN/Zafiro fue 700°C.

En 2008, el grupo de investigación de Garrido et.al. [66] de la Universidad Politécnica de Madrid, publicó un diagrama de condiciones óptimas de crecimiento para InAlN mediante PAMBE, mediante el cual se puede controlar la concentración de In, y la morfología de las capas. El espesor fue de 80nm sobre GaN. Se encontró que la concentración de In disminuye con el aumento de la temperatura del sustrato. El mismo año, Katsikini *et.al* [67][68], usaron análisis de estructura fina por absorción de rayos x (EXAFS: Extended X-

Ray Absorption Fine Structure), para analizar capas de 200 nm crecidas mediante RF-MBE. Reportaron que los esfuerzos inducidos al variar la composición de In en el InAlN ($0.07 \leq x \leq 0.25$) se deben principalmente a la deformación de los ángulos de enlace, y no al cambio de valor de la longitud del enlace.

En 2009 King et.al [69] doparon películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.40 \leq x \leq 1$) con Mg, obtenidas mediante PAMBE. Usaron sustratos de zafiro, tomando AlN como capa buffer. Los espesores de las capas oscilaron entre 270nm y 500nm. En este trabajo se estudiaron las propiedades electrónicas superficiales de las películas. Reportaron que para concentraciones bajas de In resultaron muestras aislantes, y resaltaron la dificultad de dopar el InAlN con Mg. En 2010 Han et.al. [70] desarrollaron capas de entre 150nm y 200nm mediante MSE, para concentraciones de Indio del 85% y 86%. Como un resultado importante señalan que es posible obtener capas de alta calidad estructural sobre sustratos de Si(111), sin necesidad de emplear capas buffer de AlN.

En 2011 investigadores de la Universidad de California usaron PAMBE para desarrollar capas de 50nm con concentraciones de In en el rango $0.02 \leq x \leq 0.65$. Se obtuvo que para un porcentaje del 18% de In, la superficie de la capa exhibe una alta calidad estructural y de acoplamiento con el GaN (Capa Buffer) [71]. Ese mismo año, Hsiao et.al. [72][73] lograron obtener nano-columnas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.10 \leq x \leq 0.32$) mediante MSE. Usaron sustratos de zafiro, y reportaron un ancho de banda prohibida de 5.46eV. Las nano-columnas presentaron una conductividad de $15\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

El estudio de InAlN mediante MOCVD es más reciente. En 2011 Zhang et.al. [74] crecieron capas inhomogéneas de 300 nm, a temperatura de sustrato de 790°C, con el fin de estudiar el mecanismo de crecimiento. Reportaron que la fracción de In disminuye a medida que el espesor aumenta. Similarmente, Lijun et.al [75] reportaron muestras con una concentración de In del 16%, sobre sustratos de GaN y de AlN, mejorando la calidad estructural y morfológica.

En 2013 Schulz et.al. [76] realizaron un estudio experimental y teórico del ancho de banda prohibido del InAlN. Como resultados principales destacan el hecho de que no se cumple la aproximación de cristal virtual (VCA) ó Ley de Vegard, en la banda de conducción y de valencia. También reportaron que el parámetro de doblamiento depende

de la concentración de In. En cuanto a propiedades eléctricas, Bo *et. al* [77] reportaron una movilidad electrónica de $2.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ en capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.17$), crecidas mediante MOCVD.

2.4.1 Retos de las técnicas epitaxiales para la obtención de InAlN

En resumen, las investigaciones realizadas para obtener capas delgadas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ mediante técnicas epitaxiales presentan diversas problemáticas. Como visión global se destacan las altas temperaturas de procesamiento, el empleo de sustratos con estructura cristalina, y la robustez de los equipos. Lo anterior implica que el costo por metro cuadrado del módulo fotovoltaico se puede reducir aún más, si resultan otras investigaciones en las cuales se resuelvan estas cuestiones.

2.5 Condiciones de obtención de InAlN mediante Magnetron Sputtering RF

Algunos grupos de investigación a nivel mundial han obtenido InAlN mediante Magnetron Sputtering RF, entre los cuales destacan los asiáticos. El primer reporte fue en el año 1989 por Kubota *et.al* [14], para altas concentraciones de Al, demostrando que las propiedades cristalinas de las muestras obtenidas es comparable a las demás técnicas usadas anteriormente.

En 2006 Guo *et.al.* [78] también reportaron que es posible variar la estequiometría, modificando la relación entre las potencias aplicadas al In, y al Al. Los sustratos usados fueron zafiro(0001) y vidrio, la temperatura del sustrato fue de 100°C , la presión de $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$, y un flujo de Argón y Nitrógeno de 2.7, y 6.3 sccm, respectivamente. La potencia aplicada al blanco de Al fue de 300W, mientras que al blanco de In se varió entre 0 y 100W.

En 2009, Jiang *et. al* [79] estudiaron las propiedades ópticas de capas de InAlN en función de la temperatura. Las capas fueron depositadas sobre sustratos de zafiro (0001). La temperatura del sustrato fue 100°C , el flujo total de gases de 3 sccm, y la presión de 10^{-2}Torr . Se usó un blanco de In, a una potencia de 100W, y otro de Al a 200W, variando la relación entre áreas. Las capas de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0, 0.05, 0.25, 0.4$ y 1), tuvieron espesores entre 105nm y 690nm. En 2011, el mismo grupo [80] usó condiciones

similares de crecimiento, pero con un flujo total de gases de 8 sccm, obteniendo capas de $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.53$).

En 2012 Liu et.al [38] desarrollaron capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.72$) sobre sustratos de Si(001) tipo p, y de zafiro. La temperatura de crecimiento fue de 600°C , la presión de 5×10^{-3} Torr, el flujo de Ar de 5 sccm, y el de N_2 de 5 sccm. Se usó un único blanco de InAl, a una potencia de 100W por 120 minutos, obteniendo un espesor de 90nm. Mediante efecto Hall, determinaron conductividad tipo n, con una concentración de portadores de $4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Además, este grupo fue el primero en intentar crear una celda solar mono-unión tipo $\text{n-Al}_{0.278}\text{In}_{0.722}\text{N/p-Si}(001)$. La densidad de corriente medida fue de 31 mA/cm^2 , bajo un espectro solar AM1.5. La eficiencia de la celda fue de 1.1%. Al año siguiente el mismo grupo [81] realizó hetero-uniones tipo $\text{n-AlInN/AlN/p-Si}(001)$, y estudiaron el efecto del espesor de la capa de AlN en las propiedades estructurales y de transporte. La temperatura de depósito fue 700°C . Ese mismo año, Lu [39] et.al obtuvieron $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.76$) usando sustratos de Si(111) y zafiro (0001). Implementaron una bicapa buffer rica en Al tipo InAlN/AlN , destacando el hecho de que esta configuración mejora significativamente la calidad estructural de la película. La temperatura de crecimiento fue de 300°C , la presión de 7.6×10^{-3} Torr, y un flujo de gases con una proporción de $\text{Ar:N}_2=3:9$ sccm. Se usó un único blanco de In, a una potencia de 100W. También se usaron dos blancos de aleaciones tipo InAl, a una potencia de 100W.

En 2014, Afzal et.al [82][83] reportaron el crecimiento de InAlN mediante la técnica de SEL (stacked elemental layers), depositando capas alternadas de InN y Al, y luego recocieron las muestras. El sustrato fue Si(111), y la temperatura del blanco de In fue de 100°C (atmósfera de Ar+N_2), mientras que la del Al fue de 300°C (atmósfera de Ar). La potencia para el In fue de 50W, y para el Al fue 200W. Las temperaturas de recocido fueron 100°C , 200°C y 400°C , durante 4 horas. Como resultado principal, se destaca el hecho de que a mayor temperatura de recocido, aumentan tanto al tamaño de grano como la fracción de In. Resultados similares fueron obtenidos en otro experimento, indicando que es posible formar el ternario aumentando el tiempo de recocido y la temperatura. En ese estudio, realizado por el mismo grupo [84], concluyen que los tiempos óptimos recocidos deben ser mayores a 6h. Ese mismo año, Besleaga et.al [85] reportaron capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) sobre sustratos de vidrio rígido, y otros flexibles (tereftalato de polietileno). Para variar la concentración únicamente modificaron la

composición de la atmósfera de depósito, manteniendo un único blanco de InAl a 80W. La presión de crecimiento fue de 2.2×10^{-3} Torr, y la temperatura 50°C . El parámetro de doblamiento obtenido fue de 4.17eV.

En 2015 Afzal et.al [58] obtuvieron $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.25 \leq x \leq 0.86$) usando sustratos de Si(111) tipo p. La temperatura de crecimiento fue de 200°C , la presión de 1.3×10^{-2} Torr, y un flujo de gases con una proporción de Ar:N₂=9:11 sccm. La potencia para el blanco de In fue de 60W, y para el Al se varió entre 70W y 230W. Destacaron el hecho de que a medida de que la fracción molar de indio aumenta, hay un mejoramiento de las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de las películas.

2.5.1 Retos de la técnica Sputtering para la obtención de InAlN

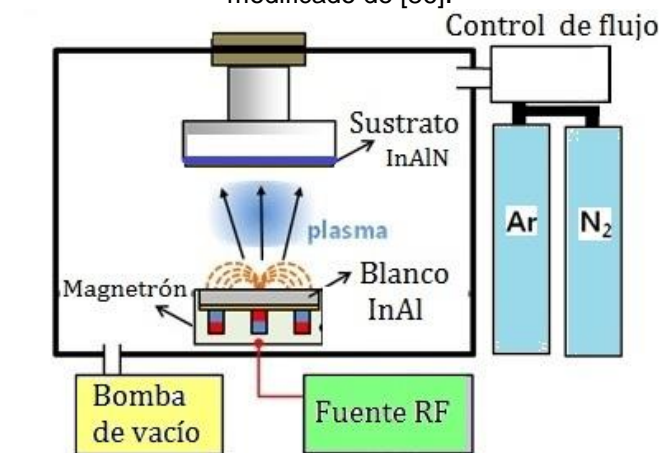
Es de notar que de las 30 investigaciones, recientes reportadas para depositar InAlN, sólo una reporta temperatura de sustrato por debajo de 100 grados centígrados, y uso de un solo blanco de InAl. Por lo anterior, con este trabajo se plantea hacer un aporte valioso a este campo del conocimiento y desarrollo tecnológico.

3. Experimental

3.1 Técnica de Magnetron Sputtering

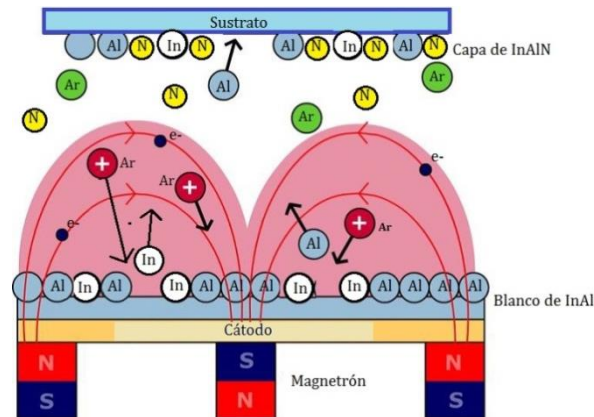
En la figura 3.1 se muestra un esquema simplificado del montaje experimental que se usó para depositar las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ mediante la técnica Magnetron Sputtering. Básicamente consiste de una cámara, una bomba de alto vacío, una fuente de potencia RF, un sistema de alimentación de gases de Argón y Nitrógeno, un magnetrón donde se ubica el blanco o material a depositar, y un porta sustrato donde se forma la capa delgada de material deseado.

Figura 3-1: Esquema del sistema de depósito de películas Magnetron Sputtering RF. Tomado y modificado de [86].



En la figura 3.2 se ilustra el principio físico por medio del cual se forman las películas de InAlN . Inicialmente se hace un alto vacío con una bomba turbo molecular, para luego ingresar el gas Argón. Éste gas se ioniza al encender una fuente de potencia, generando un plasma de color violeta. Debido a la diferencia de potencial, el cátodo atrae a los iones de Argón, los cuales colisionan con la superficie del blanco de InAl . Dependiendo de la energía de impacto, eventualmente se desprenderán átomos de indio o aluminio para depositarse luego sobre la superficie del sustrato. Debido a que en la atmósfera de la cámara hay nitrógeno, éste reacciona con los átomos depositados sobre la superficie, formando la aleación ternaria de InAlN . Por otra parte, el magnetrón forma un campo magnético cerca de la superficie del blanco de InAl . El efecto de esto es la confinación de los electrones liberados de la superficie del blanco, lo cual aumenta la probabilidad de colisión con los átomos de Argón en esta región. Así, al aumentar la tasa de ionización, se incrementa también la tasa de erosión sobre el material a depositar, y por consiguiente la velocidad de depósito de la película.

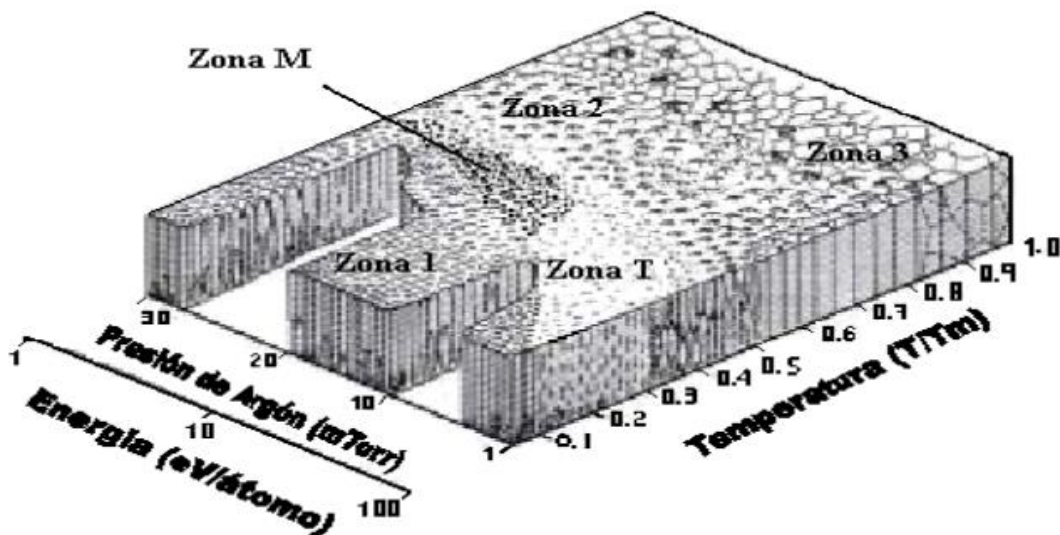
Figura 3-2: Principio físico por medio del cual se forman las películas de InAlN. Tomado y modificado de [87].



3.2 Efectos de la presión y temperatura la microestructura de las capas

Para interpretar la microestructura de las capas delgadas de InAlN depositadas mediante Sputtering, el modelo más usado es el denominado *Modelo de Thorton-Messier*[88] o *Modelo de Zonas*. Se constituye de un diagrama que se muestra en la figura 3.3. Incluye tres zonas: zona 1, zona M, zona T, zona 2 y zona 3. Define las fronteras de estas zonas usando la *temperatura homologa* T_h , que se define como la relación entre la temperatura del sustrato, T , y el punto de fusión del material a depositar T_m , $T_h = T/T_m$. Todas las temperaturas en grados Kelvin (K).

Figura 3-3: Modelo de Zonas. Tomado y modificado de [88].



3.2.1 Zona 1

La morfología de la zona 1 ocurre debido a la baja movilidad de átomos adsorbidos, que se origina cuando:

- A. T/T_m es menos que 0.3
- B. Es poco o nulo el bombardeo de iones
- C. Las energías de bombardeo bajas (menos de 5 a 25 eV/átomo), dependiendo del material a depositar.
- D. La rugosidad del sustrato, ya que la nucleación ocurre preferentemente sobre imperfecciones.

Durante el estado inicial de crecimiento la baja movilidad da como resultado el agrupamiento de átomos a escala nanométrica. Dichos clusters tienen un tamaño entre 1 y 3 nm; por lo tanto, la longitud de difusión no excede estos valores. Los clusters incrementan su tamaño conforme más átomos son capturados y clusters más grandes forman agregados. Esto conduce a una competencia de crecimiento columnar. La película tiene una morfología superficial en forma de coliflor (columnas que disminuyen su radio paulatinamente de abajo hacia arriba y la punta en forma de cúpula) las cuales se caracterizan por granos columnares con fronteras abiertas. Las películas son amorfas o nanocristalinas y de granos pequeños e equiaxiados.

3.2.2 Zona M

Esta morfología en forma de cerillo está entre la zona 1 y la zona T. Esta forma de crecimiento resulta del cese de la competencia de crecimiento después de una micra, creando columnas verticales en cada lado. Ocurre cuando:

- A. T/T_m entre 0.35 a 0.45
- B. Bombardeo de iones es moderado
- C. Las energías de bombardeo son medias (de 10 a 30 eV/átomo)
- D. Altas presiones de gas (1.5 a 3.0×10^{-2} Torr)

El crecimiento de esta morfología empieza en modo de competencia pero cambia a un modo no competitivo. Inicialmente la superficie de la película es plana pero poco se hace rugosa al formarse clusters y ocurre el proceso de competición. Este cambio en la rugosidad afectará el crecimiento de las columnas y la re-deposición de átomos. Los átomos en las orillas son preferentemente re-depositados en el área que forman las fronteras de las columnas. Debido a la baja energía y al cambio en el ángulo de incidencia durante la re-deposición, las áreas de fronteras entre las columnas son menos densas. Este proceso produce un crecimiento constante de las columnas. La morfología final consiste en columnas paralelas con puntas en forma de domos.

3.2.3 Zona T

La zona T es la morfología de transición entre las zonas 1 y 2. Ocurre cuando:

- A. T/T_m está ente 0.1 y 0.4
- B. Las presiones de gas son bajas (1 a 15×10^{-5} Torr)

C. Las energías de bombardeo son grandes (de 70 a 100 eV/átomo)

Como el caso de la zona 1, el agrupamiento de átomos ocurre a una escala entre 1 a 3 nm, pero no ocurre una evolución de la película más allá de este agrupamiento. El crecimiento de competición visto en la zona 1 es inhibido por la movilidad inducida con bombardeo de iones. La movilidad inducida por bombardeo de iones promueve la erosión de los átomos sobresalientes, para disminuir la baja densidad en regiones huecas originadas a condiciones de baja movilidad. La morfología de esta zona contiene granos más finos y más defectos que la zona 1, lo que le da una apariencia como de fibras.

3.2.4 Zona 2

A diferencia de la zona 1, T y M, la presión de gas de erosión catódica tiene poco efecto sobre estas películas procesadas a altas temperaturas. Se da cuando T/T_m está ente 0.3 a 0.6. Una alta difusión de átomos adsorbidos en la superficie elimina el efecto de ocultamiento visto en la zona 1 y M. Como resultado la zona 2 es columnar, más suave, y grande que la de las zonas 1 y T. Las columnas son totalmente densas, paralelas, con granos orientados y superficies facetadas. Las columnas están separadas por fronteras de grano intersticiales.

3.2.5 Zona 3

Este tipo de películas son dominadas por difusión de volumen, lo cual conduce a una baja densidad de defectos. La relación de T/T_m es más grande o igual 0.5, a temperaturas de sustrato altas. Como en las películas de la zona 2, la presión no tiene efecto sobre películas producidas a altas temperaturas. Los granos columnares recristalizan para formar granos equiaxiados.

3.2.6 Zona de trabajo para la síntesis de InAlN

Según los objetivos de la presente investigación, se trabajó temperaturas de sustrato cercanas a la ambiente. Teniendo en cuenta esto, y las temperaturas de fusión para los compuestos InN y AlN dadas en la tabla 3.1, se obtiene que $0,12 < T_h < 0,24$. Por otra parte, las presiones de trabajo fueron menores a 6mTorr, por lo que se esperan películas de InAlN con las propiedades de la Zona 1 o Zona T.

Tabla 3-1: Cálculo de T_h para la aleación InAlN.

Compuesto	Punto de fusión - T_m (°C)	Para el InAlN	
InN	1100	T/ T_m MIN	0,12
AlN	2400	T/ T_m MAX	0,24

3.3 Diseño experimental

En la tabla 3.2 se muestran las características de las películas de InAlN que se controlan mediante los parámetros de depósito, así como las propiedades físicas de interés que se verán afectadas en el proceso.

Tabla 3-2: Parámetros del proceso de depósito de las capas de InAlN y las propiedades físicas a estudiar.

CARACTERÍSTICAS A CONTROLAR	PROPIEDADES FÍSICAS ESTUDIADAS
1. Estequiometría	1. Energía de enlace
2. Espesor	2. Tamaño de Grano
3. Tipo de sustrato	3. Orientación de cristales
	4. Tamaño de cristalito
	5. Coeficiente de absorción
	6. Energía de banda prohibida E_g
	7. Transmitancia y Absorbancia
	8. Morfología y rugosidad
	9. Densidad de portadores libres
	10. Resistividad
	11. Movilidad de portadores

3.4 Técnicas de caracterización empleadas y condiciones de preparación de muestras

Respecto de las condiciones para la preparación de las muestras, así como las especificaciones de las técnicas de caracterización, ambas se mencionan detalladamente en el punto de la metodología de los siguientes capítulos.

4. Estudio de las propiedades del InAlN en función de la fracción molar de indio

4.1 Introducción

Debido a que la aleación de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tiene potenciales aplicaciones en celdas solares, una investigación de las propiedades en su estado amorfo es de significativa importancia. En la presente investigación se usó la técnica de Magnetron Sputtering RF para depositar películas amorfas de InAlN. Se estudiaron las propiedades físicas, estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de la aleación semiconductora InAlN. El objetivo es describir su comportamiento cuando son depositadas sobre sustratos de vidrio, con miras a su futura aplicación en celdas solares de película delgada.

4.2 Metodología

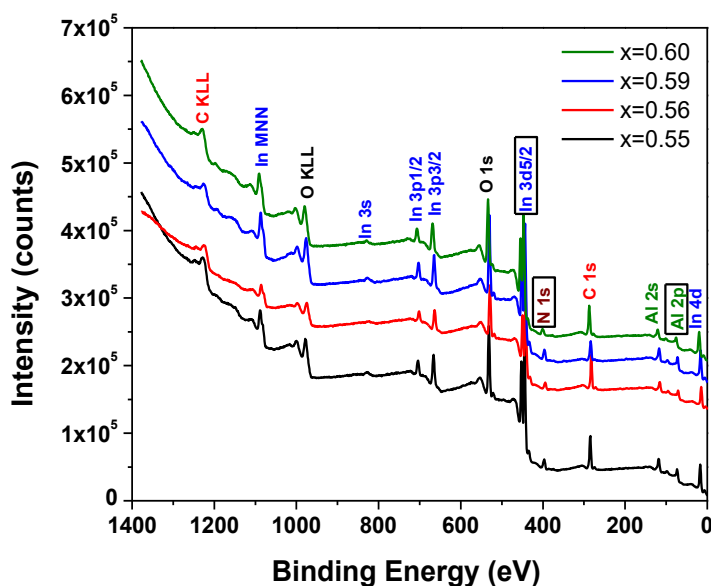
Se crecieron películas delgadas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre sustratos de vidrio usando la técnica de magnetron sputtering reactivo RF. Luego de limpiar las muestras, fueron ubicadas dentro de la cámara de magnetron sputtering, la cual fue sometida hasta un vacío de 10^{-5} Torr. Una mezcla de gas Ar y N_2 fue inyectada a la cámara, a una relación de presiones de 2:3, respectivamente. Se usó un blanco de InAl 50%-50%, y un rango de potencias de trabajo entre 40W y 48W. La presión total de trabajo se mantuvo en 6mTorr, y el sustrato a una temperatura ambiente menor a 50C. El tiempo de depósito fue de 40 min para todas las muestras. El análisis morfológico se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5300, con aumentos de 35.000X. La topografía superficial y rugosidad se estudiaron mediante el microscopio de fuerza atómica Park System modelo XE-70 (AFM). La técnica de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) PHI 548 fue usada para obtener información acerca de los enlaces atómicos y estequiometría presente en la aleación semiconductora $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Las investigaciones estructurales de las películas fueron llevadas a cabo mediante el difractómetro de alta resolución Panalytical X'pert Pro MRD (HDXRD). Las propiedades ópticas fueron caracterizadas mediante la técnica de Espectroscopía del Visible/Ultravioleta (UV-VIS), usando el equipo modelo CINTRA 202. Las propiedades eléctricas fueron evaluadas mediante la técnica de Van der Pauw de Efecto Hall, en el equipo ECOPIA HMS 5000.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La técnica de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) fue usada para obtener información acerca de los enlaces atómicos y estequiometría presente en las muestras sintetizadas. En primera instancia, se procedió a verificar la presencia de los elementos In, Al y N, lo cual se debe manifestar con la presencia de picos en un espectro de energías de enlace características. Para propósitos de este estudio, el pico de un elemento particular se define como el máximo de la salida de datos en conteos *versus* la energía de enlace de cada transición característica, en el espectro completo survey. De acuerdo con esto, se elaboró la figura 4.1, que muestra el espectro survey para todas las muestras con diferentes fracciones molares de Indio “x”. Se observan picos de intensidad considerable ubicados en 531.4, 444.5, 396.6, 284.5, y 73.7 eV; correspondientes a las energías de enlace de O1s, In3d_{5/2}, N1s, C1s y Al2p, respectivamente. Los picos de oxígeno y carbono presentes se deben probablemente a contaminación de la muestra, debido a que para su caracterización se extrajo de la cámara de depósito.

Figura 4-1: Espectro survey XPS para las capas de In_xAl_{1-x}N depositadas sobre sustrato de vidrio para diferentes fracciones molares de Indio “x”. La intensidad espectral se ha desplazado para mejorar la observación.



Las fracciones molares de Indio estimadas (Composición de In) en las muestras de In_xAl_{1-x}N fueron determinadas mediante la ecuación:

$$C_i = \frac{A_i/S_i}{\sum A_i/S_i} \quad (4.1)$$

Donde S es el factor de sensibilidad, A es la integral de cada pico, y C es la concentración atómica de la especie en cuestión.

Una vez se identificó la presencia de In, Al y N en las muestras, se procedió a verificar los tipos de enlace químico presentes. Si las películas contienen la aleación semiconductora $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, entonces se debe evidenciar la presencia de InN y de AlN. Para esto, se grafican espectros de alta resolución en torno un pico específico de cada elemento. Así, se puede descomponer matemáticamente este pico en sub-picos, los cuales a su vez representan el ambiente químico de cada elemento. Cada subpico se define como una o más componentes de un pico, que son matemáticamente generadas para representar distintos estados químicos de cada elemento. Las líneas base fueron establecidas usando un modelo de integral (Shirley). Como energía de enlace de referencia, el pico primario C1s se fijó en 284.5 eV[89]. Las energías de enlace de los demás subpicos fueron ajustadas de acuerdo a la diferencia entre la posición medida y la posición definida del pico de referencia.

En la figura 4.2 se muestran los espectros de alta resolución para las señales de $\text{In}3d_{5/2}$, N1s, y Al2p de la aleación semiconductora $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ correspondiente a $x=0.59$. El pico de la señal N1s que se aprecia en la figura 4.2.a fue deconvolucionado en dos funciones gaussianas. Los sub-picos estuvieron centrados en dos energías de enlace, 396.4 y 399.2 eV, atribuidas a los enlaces N-In y N-Al, respectivamente [90][91]. En la figura 4.2.b se muestra el espectro XPS $\text{In}3d_{5/2}$, el cual fue ajustado mediante tres componentes. Las energías de enlace 445.3, 444.3, y 443.3 eV, fueron asignadas a los enlaces In-O, In-N y In-In, respectivamente[91], según reportes de investigaciones anteriores.

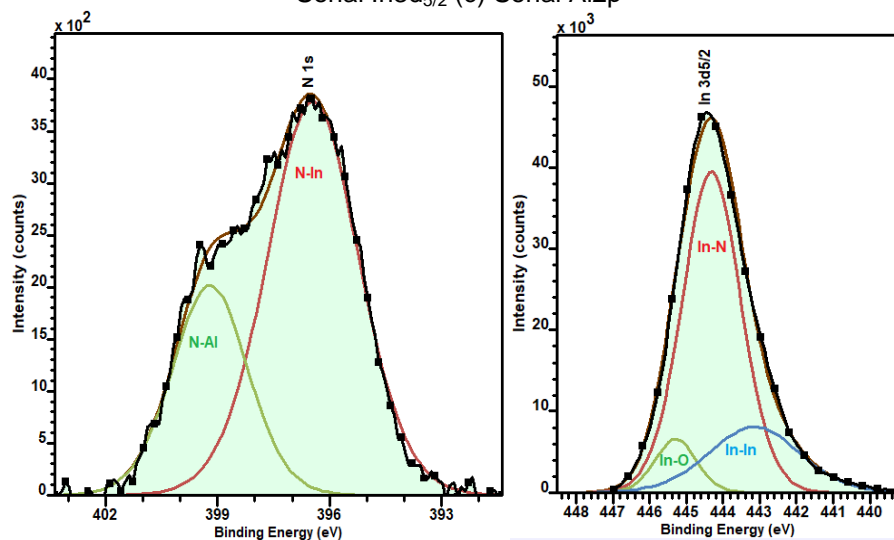
Por otra parte, todos los picos Al2p fueron ajustados como uno o más pares de subpicos de spin-órbita divididos, y con una separación de 0.4 eV[92] entre las componentes $\text{Al}2p_{3/2}$ y $\text{Al}2p_{1/2}$. La relación de áreas de la componente $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ se fijó como 2:1, y la energía de enlace del pico Al2p se reporta como el promedio ponderado del par, el cual está dado por la ecuación:

$$E_{\text{Al}_{-2p}} = \frac{A_{\text{Al}_{-2p3/2}} \cdot E_{\text{Al}_{-2p3/2}} + A_{\text{Al}_{-2p1/2}} \cdot E_{\text{Al}_{-2p1/2}}}{A_{\text{Al}_{-2p3/2}} + A_{\text{Al}_{-2p1/2}}} \quad (4.2)$$

Donde A es el área integrada del subpico y E es la energía de enlace de éste, en eV. En la figura 4.2.c se aprecia el pico correspondiente al nivel Al2p, el cual fue

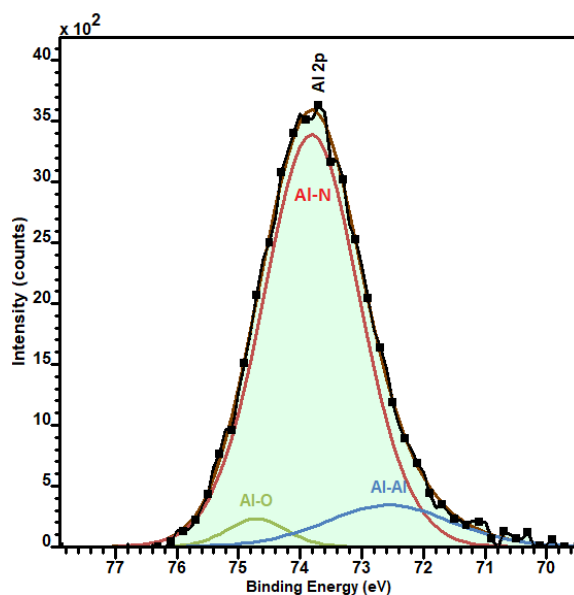
deconvolucionado en tres funciones gaussianas. Dos de los subpicos estuvieron centrados en las energías de enlace: 74.7 y 72.6 eV, las cuales fueron atribuidas a los enlaces Al-O y Al-Al [93][94]. La energía de la tercera componente fue de 73.8 eV, puede ser atribuida al enlace Al-N[95], la cual está dentro de un amplio rango de valores reportados para esta transición: $73.1\text{eV} \leq \text{EB} \leq 74.7\text{eV}$ [96]. En resumen, la presencia de las transiciones correspondientes a las energías de enlace N-In y N-Al en la figura 4.a, In-N en la figura 4.b, y Al-N en la figura 4.c; demuestran la correcta obtención de la aleación semiconductora $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

Figura 4-2: Espectro XPS de alta resolución para la muestra de $\text{In}_{0.59}\text{Al}_{0.41}\text{N}$. (a) Señal N1s, (b) Señal In3d_{5/2} (c) Señal Al2p



(a)

(b)

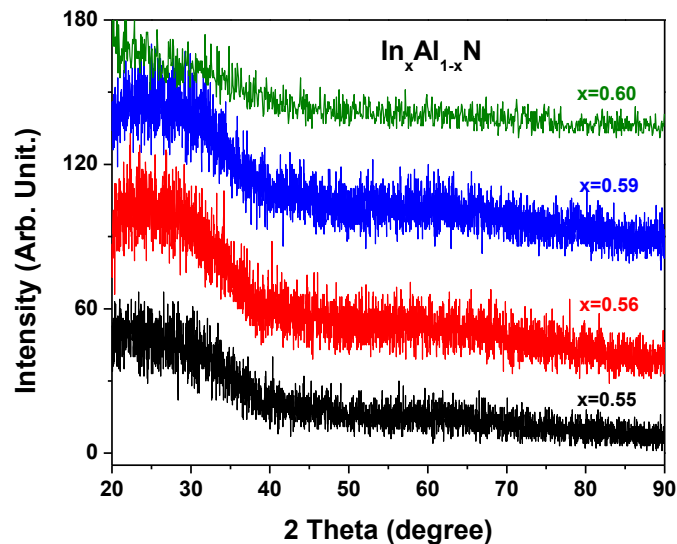


(c)

4.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre vidrio se muestran en la figura 4.3. Como se puede apreciar, las muestras estudiadas en este trabajo son amorfas en estructura, ya que no hay picos de difracción. Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta que el bombardeo energético sobre el sustrato parece estar mayormente limitado. Por lo tanto, a temperatura ambiente, se puede considerar que las películas amorfas solo se obtienen cuando éste bombardeo energético no ocurre. Esta condición se puede obtener si la energía cinética de las partículas es completamente disipada por colisiones dentro del plasma[97]. Por lo tanto se deduce que tanto la presión de trabajo como la distancia muestra-blanco, fueron lo suficientemente altas; y la potencia lo suficientemente baja, como para obtener capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ amorfas. En la presente investigación, se reporta por primera vez el comportamiento amorfo para la aleación semiconductora $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, obtenida mediante sputtering. Sin embargo, la fase amorfa ya se ha discutido en otros materiales de aplicaciones fotovoltaicas. Por ejemplo, en el ITO la amorficidad representa un factor positivo ya que evita el daño por bombardeo energético, disminuye el esfuerzo inducido en las películas, y aumenta el desempeño de su empleo en dispositivos de celda solar tipo CIGS[98].

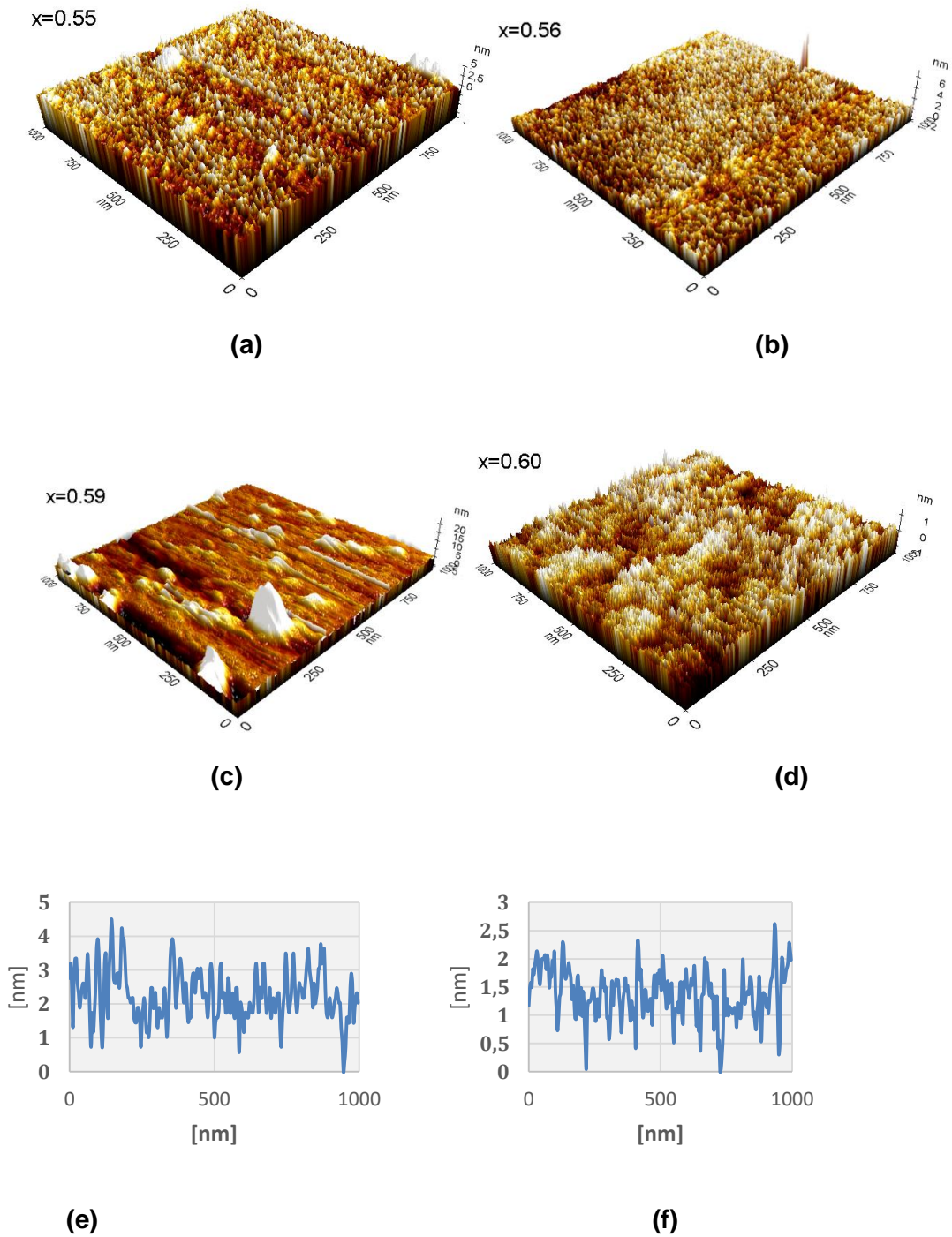
Figura 4-3: Patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre vidrio, en función de la concentración de In.

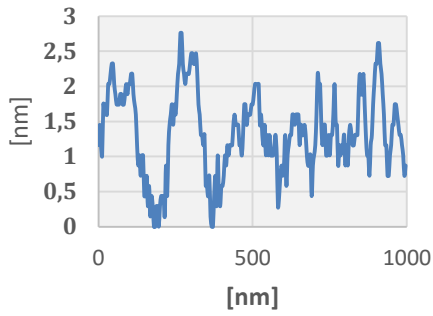


4.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

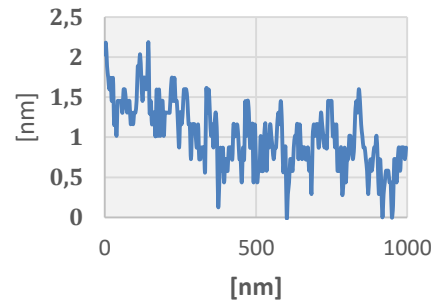
La técnica de AFM fue usada para analizar cuantitativamente la morfología superficial de las capas delgadas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, para diferentes fracciones molares de In. En la figura 4.4 se observan imágenes 3D de las muestras de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, junto con el perfil de altura en función de la distancia para cada muestra.

Figura 4-4: (a) Imágenes 3D de microscopía de fuerza atómica para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x=0.55$, (b) $x=0.56$ (c) $x=0.59$ (d) $x=0.60$. (e) Perfil de altura en función de la distancia correspondiente a las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para $x=0.55$, (f) $x=0.56$ (g) $x=0.59$ (h) $x=0.60$.





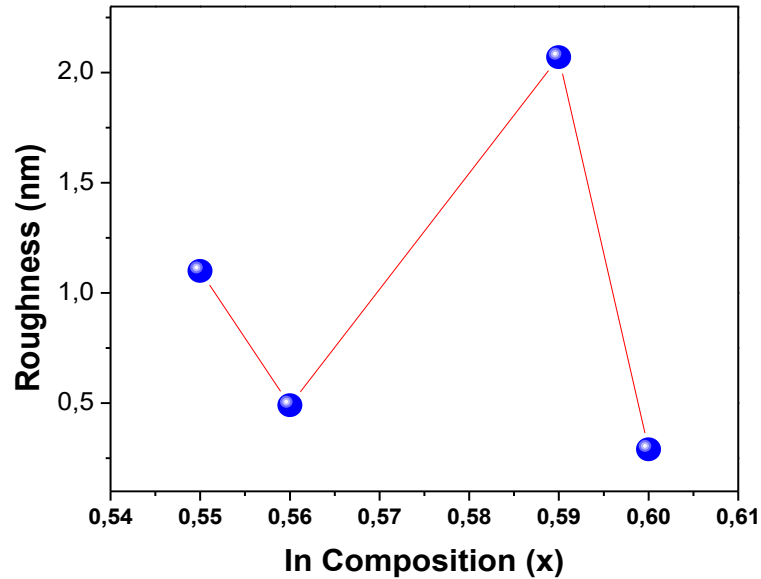
(g)



(h)

Mediante el análisis estadístico de las imágenes anteriores, se construyó la figura 4.5, donde se muestra la rugosidad cuadrática media. En general, las muestras presentan superficies muy suaves, con valores de rugosidad muy bajos, lo cual concuerda con la naturaleza amorfa de las superficies. De hecho, este es el primer estudio que reporta valores de rugosidad menores a 1 nm para la aleación ternaria $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Investigaciones anteriores realizadas sobre películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado concluyen que entre más suave sea la superficie, mejor desempeño tiene como capa absorbente de la celda solar[99]. Por lo tanto, la baja rugosidad podría beneficiar el uso de las capas delgadas obtenidas en celdas solares.

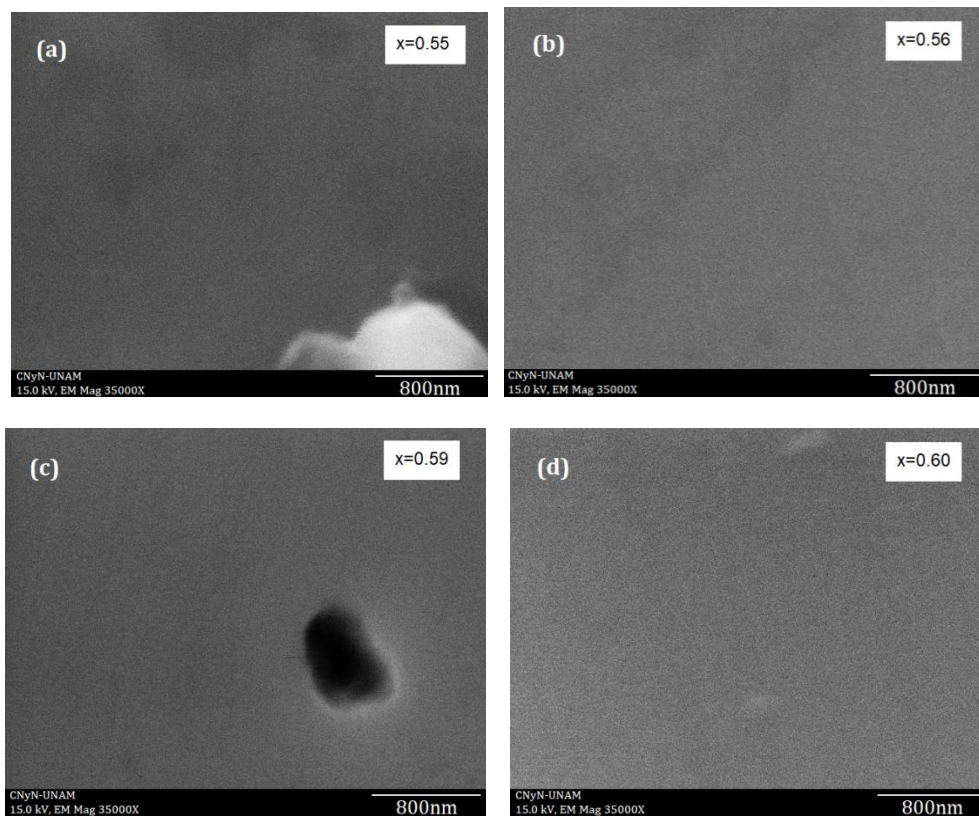
Figura 4-5: Variación de la rugosidad superficial del InAlN en función de la composición de indio



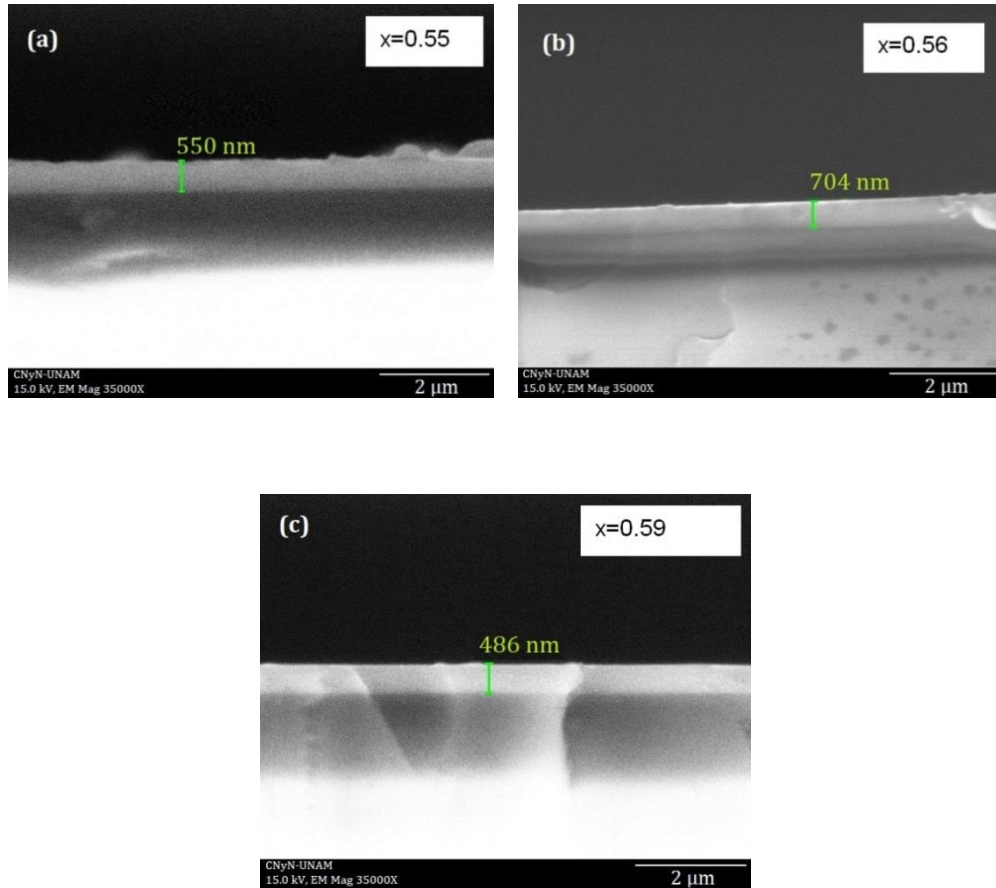
4.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las figuras 4.6a-d muestra imágenes SEM DE LAS películas delgadas de InAlN depositadas sobre vidrio. Las imágenes exhiben una magnificación de 35.000x con el fin de observar la morfología. Las estructuras de color blanco y negro en las figuras a) y c) son defectos o impurezas superficiales de las muestras, se ha tomado como punto de referencia para enfocar cada imagen. En general, se puede apreciar una superficie muy plana en todas las muestras, confirmando los resultados obtenidos mediante AFM. La morfología no varía apreciablemente en función de la concentración de indio, debido a la naturaleza amorfa de las películas.

Figura 4-6: (a-d) Imágenes SEM que muestran la morfología superficial de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, en función de la concentración de In.

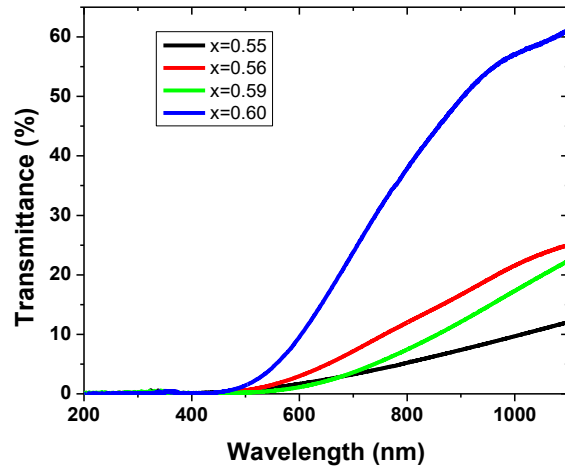


En las figuras 4.7(a-d) muestran la sección transversal de las capas obtenidas. El espesor fue directamente medido usando SEM, y es etiquetado en cada una de las imágenes de sección transversal. Las franjas inferiores corresponden a efecto de carga de la muestra debido a la naturaleza conductora del vidrio.

Figura 4-7: (a-c) Imágenes de sección transversal de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 

4.3.5 Espectroscopía del Visible/Ultravioleta (UV-VIS)

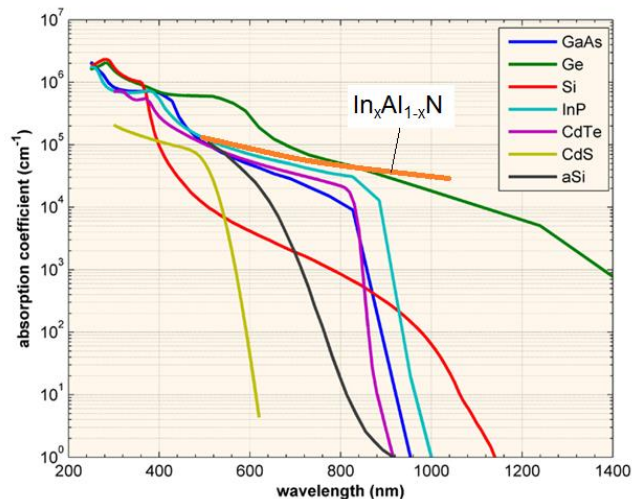
Las propiedades ópticas de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con diferentes composiciones, fueron estudiadas al obtener espectros de transmitancia. La figura 4.8 muestra las curvas de transmitancia en el rango de longitud de onda de 200nm-1100nm, para diferentes fracciones molares de indio. Para $x=0.55$, $x=0.56$ y $x=0.59$ la transmisión óptica tuvo valores máximos comprendidos entre 5% y 12% en la región visible del espectro (400nm-800nm). En contraste, la muestra de $x=0.60$ presentó una transmitancia máxima de 40% en el mismo intervalo de λ . Esto se debe a que la muestra tiene menor espesor, posiblemente porque presentó procesos de re-sputtering. En general, todas las muestras son absorbentes en la región UV del espectro (200nm-400nm).

Figura 4-8: Gráficas de transmitancia de capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para diferentes composiciones de In.

El coeficiente de absorción α fue calculado para cada película a partir de las medidas de transmitancia T y del espesor d , mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (4.3)$$

En la figura 4.9 se ilustra el valor obtenido de α frente a otros materiales semiconductores usados en celdas solares fotovoltaicas. Como se puede apreciar, la aleación ternaria amorfa de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ obtenida en esta investigación presenta coeficientes de absorción mayores a los sistemas CdTe, CdS, InP, GaAs, y Si-a. Este resultado es un avance muy importante, ya que indica que se pueden usar películas de InAlN más delgadas que las actuales en dispositivos fotovoltaicos. Por ejemplo, se podrían emplear espesores aproximadamente 10% menores que los usados en celdas CdTe.

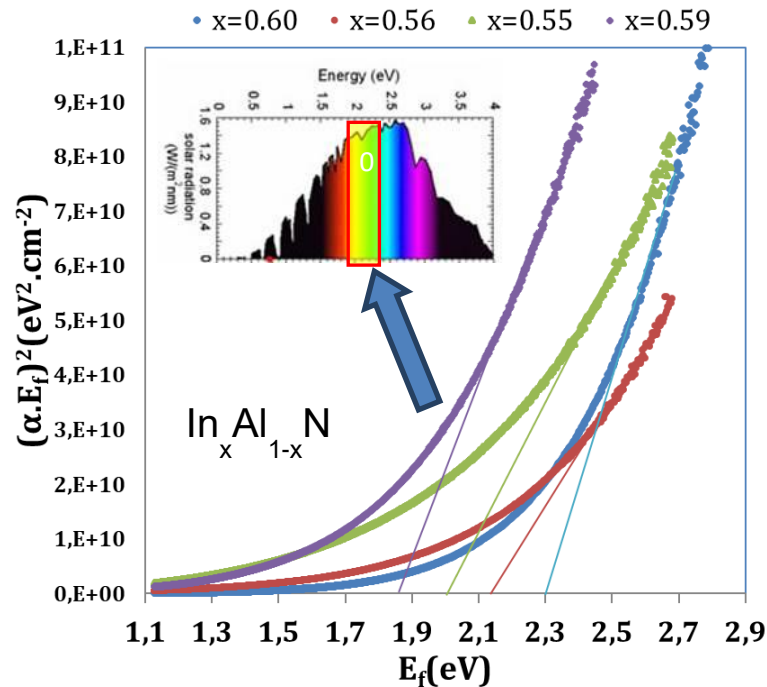
Figura 4-9: Coeficientes de absorción de materiales típicos usados en celdas solares, en comparación con el obtenido en este trabajo para el sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Datos típicos tomados de [100].

En orden de obtener el band gap directo de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, se graficó $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía $(h\nu)$ (Fig 4.10). Se tuvo en cuenta que el cuadrado del coeficiente de absorción de un semiconductor con gap directo es una función de la energía del fotón, según la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.4)$$

Donde A y E_g son una constante de proporcionalidad, y la energía del band gap, respectivamente[101]. Así, los valores de E_g fueron determinados extrapolando la parte lineal de las curvas, hasta el eje horizontal. Este método ha sido empleado anteriormente para medir band gaps de semiconductores amorfos[102]. Cómo se puede ver en la figura 4.10, E_g cambia con la variación de la composición de In . Los valores obtenidos están comprendidos entre 1.9 eV y 2.3eV, que corresponden a la franja naranja-verde del espectro visible. Aunque los valores no varían en el orden establecido teóricamente, la posible razón sería el efecto de corrimiento Burstein-Moss, el cual hace que haya alto grado de dispersión en lo E_g calculados. Estos resultados de energías están entre los valores correspondientes al CdTe (1.6eV) y el CdS (2.4eV), razón por la cual es posible usar la aleación amorfa tanto como capa absorbente, y capa ventana en celdas solares.

Figura 4-10: Gráficos de T_{auc} para las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con diferentes x . La gráfica insertada muestra la parte visible del espectro a la cual corresponden los E_g obtenidos.

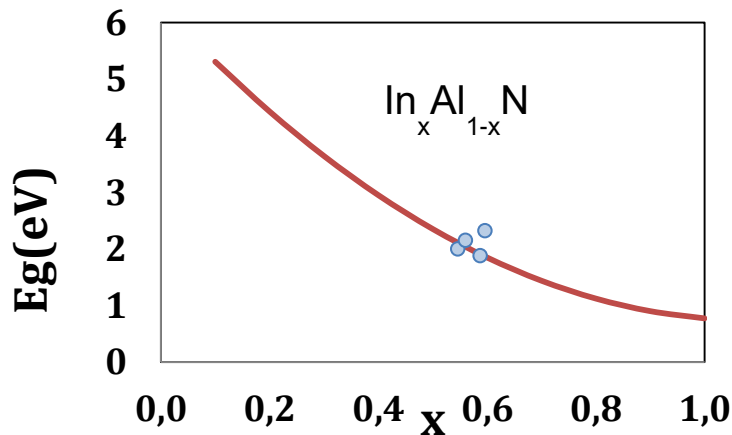


En la figura 4.11 se aprecia un gráfico de los valores de E_g obtenidos vs x . En línea continua se muestra la siguiente ecuación que relaciona el valor teórico de la energía de gap, en función de la concentración estequiométrica de In[103]:

$$E_g^{In_xAl_{1-x}N} = E_g^{AlN} (1-x) + E_g^{InN} x - bx(1-x) \quad (4.5)$$

Donde b es el parámetro de doblamiento, el cual tomó un valor de 4.7eV, de acuerdo con investigaciones anteriores sobre InAlN depositadas con sputtering RF[104] [105]. El parámetro de doblamiento se define como el coeficiente del término cuadrático que mide el grado de desviación de la Ley de Vegard, para el gap de energía prohibida en una aleación de semiconductores. Según Gorzyca, el valor empleado de b representa un caso intermedio en el cual los átomos de In no están ni segregados, ni uniformemente distribuidos[106]. Es interesante notar que los puntos experimentales de E_g caen muy cerca a los valores obtenidos anteriormente para muestras policristalinas. Esto parece indicar de que para el sistema de aleación ternaria de $In_xAl_{1-x}N$, los valores de gap de energía representan poca dependencia de la estructura cristalina.

Figura 4-11: Gráfico de E_g vs la fracción molar de Indio en las capas obtenidas de $In_xAl_{1-x}N$. La línea continua indica los valores experimentales obtenidos para muestras policristalinas, en investigaciones anteriores.

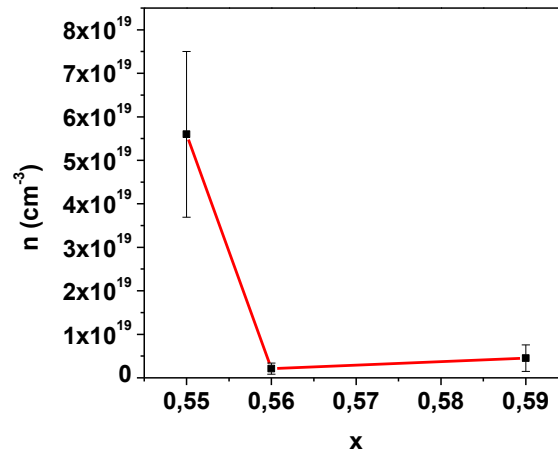


4.3.6 Efecto Hall

Las propiedades eléctricas de las películas de InAlN fueron estudiadas mediante la técnica de Van Der Pauw, y los parámetros de efecto Hall a temperatura ambiente. Para este propósito, se pusieron contactos eléctricos de aleación de In-Sn sobre las muestras. En la figura 4.12 se muestra concentración volumétrica de portadores en función de la concentración de In. En general, n disminuye con el aumento de x . Esto se puede explicar teniendo en cuenta que la densidad de portadores en la banda de conducción N_c para el InN es menor que su correspondiente para el AlN. Los valores de densidad de

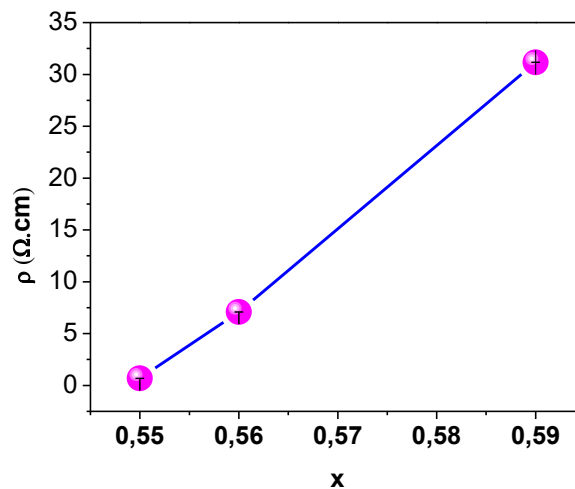
portadores están comprendidos entre $5.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, los cuales se encuentran reportados para películas de InAlN[107]. La concentración de portadores en sistemas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ está relacionada con la proporción InN/AlN, la naturaleza del sustrato, el método de depósito, y su estructura interna[108]. La naturaleza amorfa de las películas analizadas posiblemente presenta enlaces atómicos incompletos, así como impurezas. Estos defectos actúan como trampas de estados electrónicos, los cuales capturan electrones libres y restringen su movimiento, produciendo los bajos valores de concentración de portadores.

Figura 4-12: Densidad de portadores en función de la fracción molar de In.



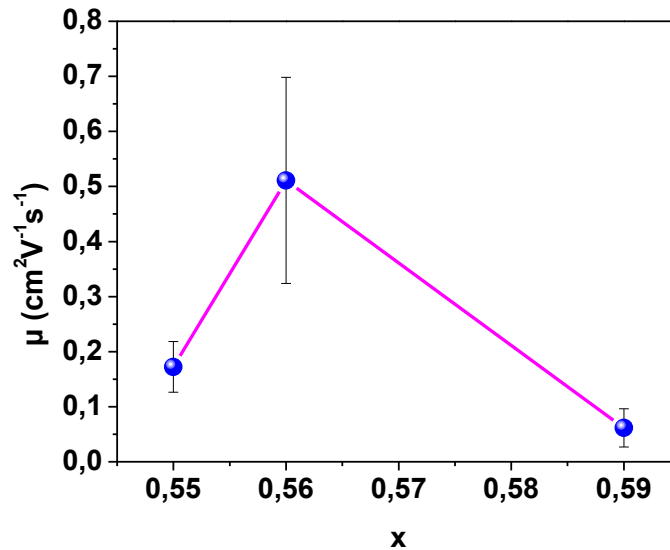
En la figura 4.13 se muestra la resistividad eléctrica en función de la concentración de In. Se puede observar que aumenta al incrementarse x. Esto es coherente con la tendencia decreciente de la concentración de portadores, y se puede explicar con los mismos argumentos.

Figura 4-13: Resistividad en función de la fracción molar de In.



En la figura 4.14 se graficó la movilidad en función de la concentración de In. Los valores obtenidos están entre 6×10^{-2} y $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, los cuales son menores a los obtenidos para muestras cristalinas y policristalinas. Este comportamiento se puede atribuir a la estructura amorfa de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Así, los procesos de dispersión y trampas electrónicas debidos a las impurezas y defectos disminuyen la movilidad de los portadores libres.

Figura 4-14: Movilidad electrónica en función de la fracción molar de In.



4.4 Conclusiones

Se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de películas delgadas de InAlN, crecidas mediante Sputtering reactivo RF. Mediante caracterización estructural y química se evidenció que las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ son amorfas, con $0.55 \leq x \leq 0.60$. Los valores de energía del band gap obtenidos son indicados para el uso de esta aleación semiconductoras como capa absorbente y capa ventana en celdas solares (1.9eV-2.3eV). La dependencia de E_g como función de x están entre los valores reportados en investigaciones previas, para muestras cristalinas, y policristalinas. Los coeficientes de absorción óptica fueron altos, con respecto a los materiales usados actualmente en celdas solares. Esto implica la posibilidad de emplear capas más delgadas en dispositivos fotovoltaicos basados en $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Los valores de densidad de portadores libres y de movilidad electrónica, son menores a los reportados en investigaciones anteriores. Este comportamiento se debe posiblemente a la naturaleza amorfa de las películas analizadas, con posible presencia de enlaces atómicos incompletos, así como impurezas inherentes al proceso de depósito.

5. Estudio de las propiedades del InAlN en función del espesor

5.1 Introducción

A pesar de que las anteriores investigaciones muestran que se ha logrado estudiar las propiedades del nitruro de Indio y Aluminio sobre vidrio, aún no existe un estudio en función del espesor. Tal estudio es de significancia, dadas las potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y electrónicos. El espesor puede llegar a incidir notablemente en las propiedades de ésta aleación ternaria. Por ejemplo, según estudios recientes [109], el $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositado sobre sustratos de silicio varía su cristalinidad y resistividad, dependiendo del espesor de las películas. La presente investigación tiene como principal objetivo estudiar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y eléctricas de capas delgadas de InAlN depositadas sobre vidrio, en función del espesor.

5.2 Metodología

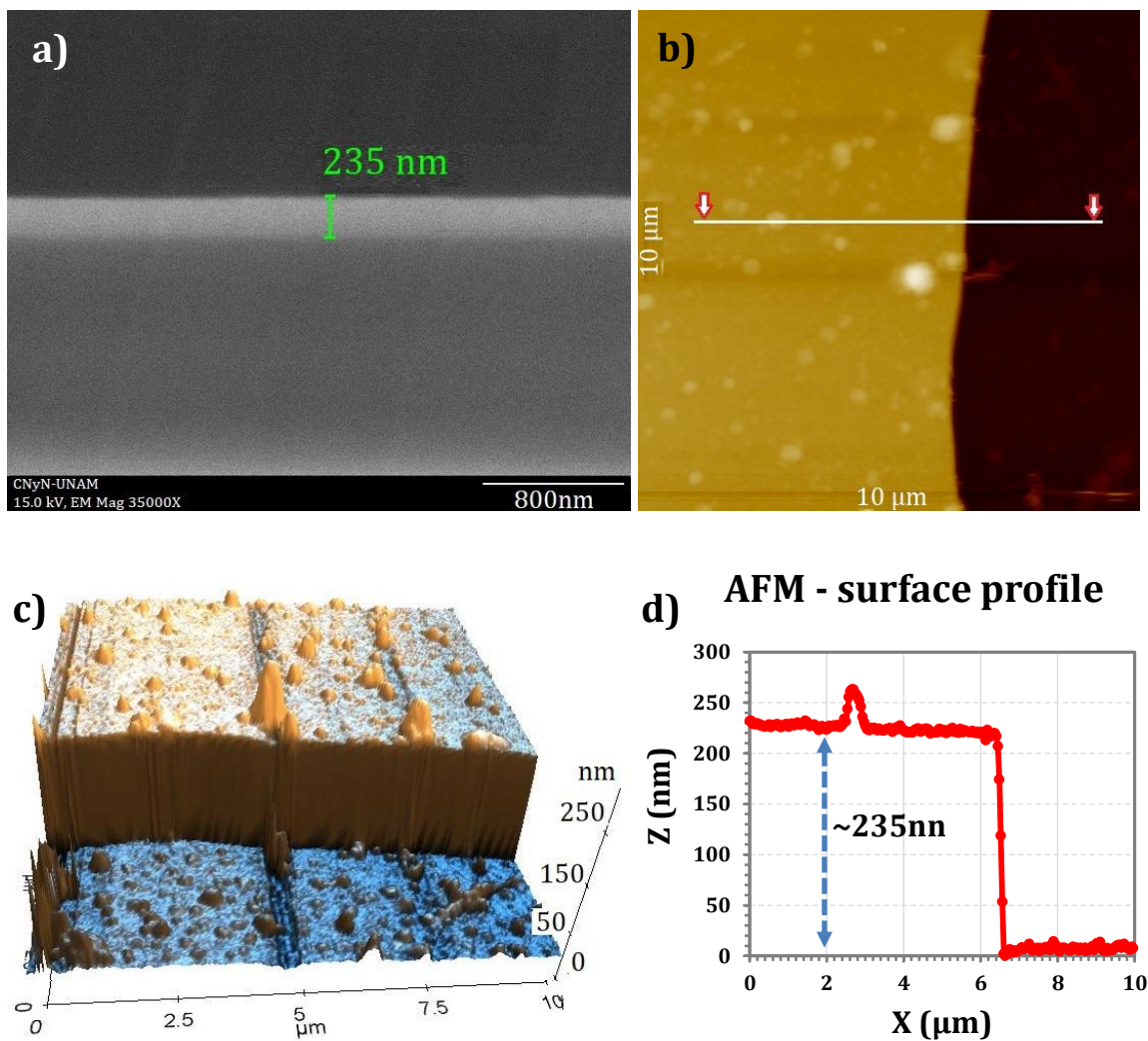
Se crecieron películas delgadas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre sustratos de vidrio usando la técnica de magnetrón sputtering reactivo DC. Luego de limpiar las muestras, fueron ubicadas dentro de la cámara de magnetrón sputtering, la cual fue sometida hasta un vacío de 10^{-6} Torr. Una mezcla de gas Ar y N_2 fue inyectada a la cámara, a una relación de presiones de 1:2, respectivamente. Se usó un blanco de InAl 50%-50%, y una potencia de trabajo de 30W. La presión total de trabajo se mantuvo en 4mTorr, y el sustrato a una temperatura ambiente menor a 50C. El tiempo de depósito fue variado entre 1 min y 20 min, para obtener muestras de diferente espesor. El análisis morfológico se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5300, con aumentos de 35.000X y 40.000X. La topografía superficial y rugosidad se estudiaron mediante el microscopio de fuerza atómica Park System modelo XE-70 (AFM). La técnica de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) PHI 548 fue usada para obtener la estequiometría presente en la aleación semiconductora $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, dando como resultado $x=0.63$. Las investigaciones estructurales de las películas fueron llevadas a cabo mediante el difractómetro de alta resolución Panalitycal X'pert Pro MRD (HDXRD). Las propiedades ópticas fueron caracterizadas mediante la técnica de Espectroscopía del Visible/Ultravioleta (UV-VIS), usando el equipo modelo CINTRA 202. Las propiedades eléctricas fueron evaluadas mediante la técnica de Van der Pauw de Efecto Hall, en el equipo ECOPIA HMS 5000.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Propiedades superficiales

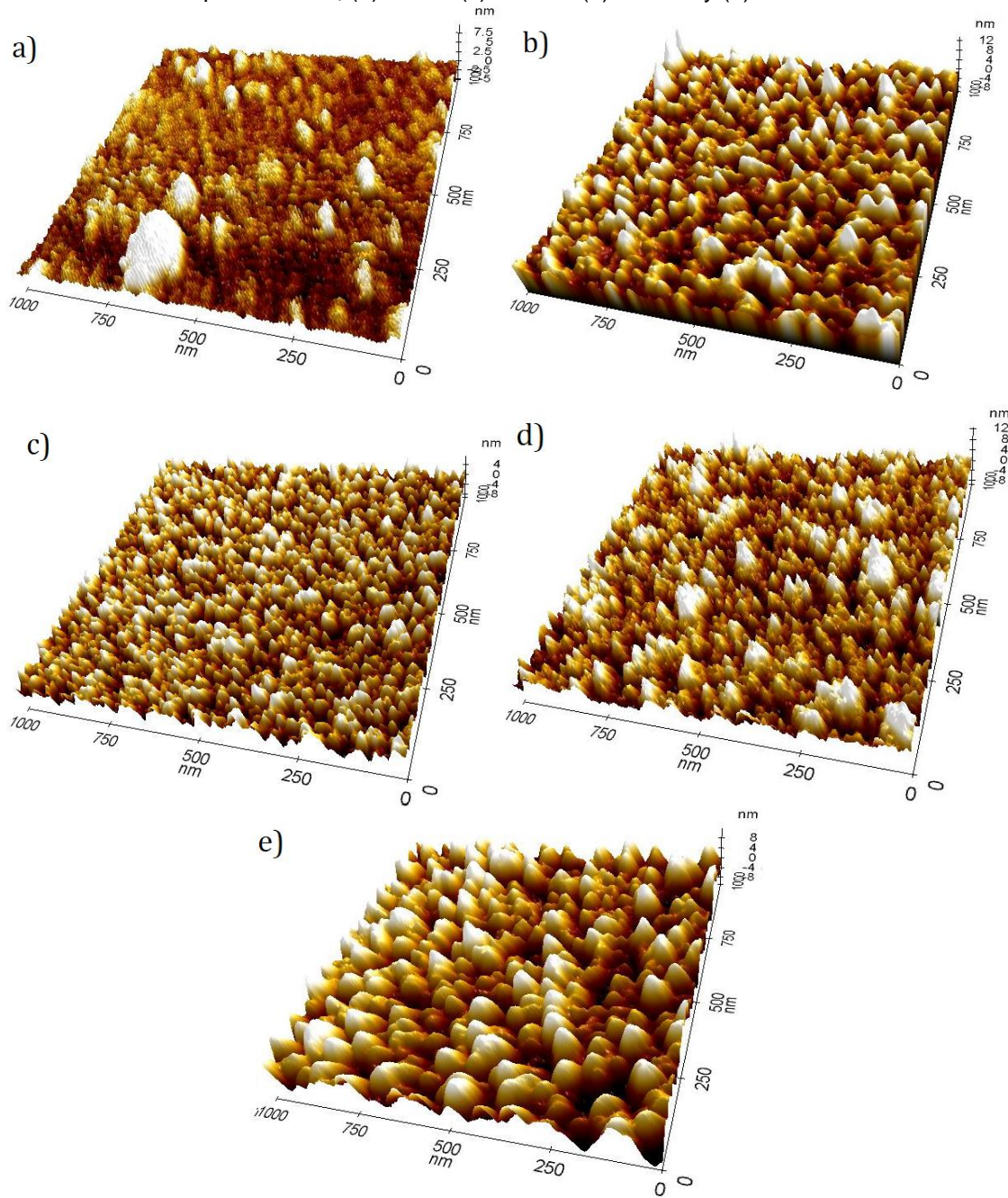
El espesor de las capas fue medido usando imágenes de sección transversal de SEM, junto con perfiles de borde de escalón de AFM. Esto se debe a que para muestras muy delgadas, se obtiene mayor precisión. Los espesores de las capas de InAlN obtenidos fueron 37 nm, 80 nm, 130 nm, 235 nm y 320 nm, para tiempos de depósito de 1 min, 5 min, 10 min, 15 min y 20 min, respectivamente. La figura 5.1 muestra la imagen SEM de sección transversal junto a la vista 2D y 3D del escalón AFM con su perfil, para la muestra de 235 nm.

Figura 5-1: Medición del espesor para la película de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ de 235 nm. (a) Imagen SEM de sección transversal. (b-c) Imagen AFM 2D y 3D del escalón. (d) Medición del espesor mediante la vista de perfil de la línea blanca.



Las características micro estructurales de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ se observan en la figura 5.2, mediante imágenes AFM en 3D de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, para diferentes espesores.

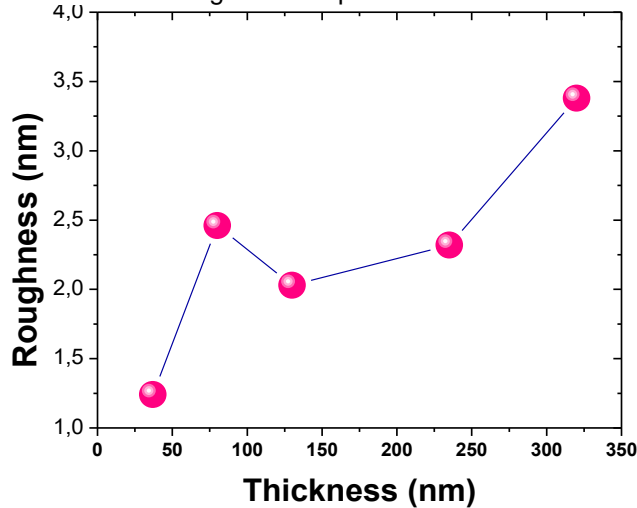
Figura 5-2: (a) Imágenes 3D de microscopía de fuerza atómica para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ de espesor 37 nm, (b) 80 nm (c) 130 nm (d) 235 nm y (e) 320 nm.



Mediante el análisis estadístico de las imágenes anteriores, se construyó la figura 5.3, donde se muestra la rugosidad cuadrática media. Cuando el espesor es de 37 nm, el valor de rugosidad es 1.2 nm, correspondiente a la figura 5.2.a donde se evidencian pocos granos sobre una superficie plana. Al aumentar el espesor a 80 nm, la superficie

se cubre completamente de granos de forma irregular orientados aleatoriamente (Fig 5.2.b), lo cual hace que la rugosidad aumente a 2.5 nm. Sin embargo, al incrementarse nuevamente el espesor hasta 130 nm la rugosidad disminuye a 2.0 nm. En la figura 5.2.c. se puede apreciar que la razón de esto es que la muestra presenta una superficie granular compacta, posiblemente debido a la reestructuración de los ad-átomos. Para los espesores de 235 nm y 320 nm la rugosidad aumenta más notoriamente, tomando valores de 2.3 nm y 3.4 nm, respectivamente. En la figura 5.2.d se muestra la película de 235 nm con granos de forma alargada, y en la figura 5.2.e. la capa de 320 nm con granos más gruesos, altamente orientados.

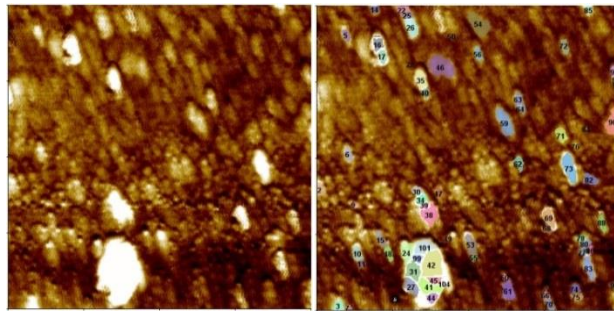
Figura 5-3: Variación de la rugosidad superficial del InAlN en función del espesor.



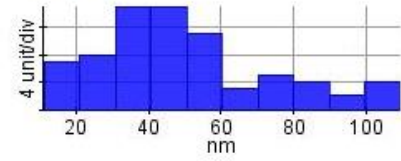
En la figura 5.4 se muestran figuras AFM 2D, junto con el la medición del tamaño de granos para cada película de InAlN. En la figura 5.5 se muestran los resultados numéricos. En general, el comportamiento del tamaño de grano en función del espesor es muy similar al registrado para la rugosidad, excepto para la capa de 37 nm. La explicación para esto radica en el hecho de que mientras la rugosidad se mide estadísticamente sobre la totalidad de la superficie, el tamaño de grano se mide localmente, en aquellas regiones donde aparecen los granos. Por esta razón el valor de la rugosidad se ve influenciado por la gran parte de la superficie plana de la figura 5.4.a. Esto también se evidencia en el histograma de distribución de frecuencias, en el cual se puede observar que la variación en el tamaño no es uniforme, como en las demás películas. En la figura 5.4.a se puede apreciar que para la película de 37 nm apenas hay pocas islas y sitios de nucleación, con tamaño promedio de grano igual a 49 nm, lo cual implica que el proceso de crecimiento de la película está en sus fases iniciales.

Figura 5-4: Medición del tamaño de grano de las capas de InAlN mediante imágenes AFM en 2D de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ en función del espesor. (a) 37 nm, (b) 80 nm (c) 130 nm (d) 235 nm y (e) 320 nm.

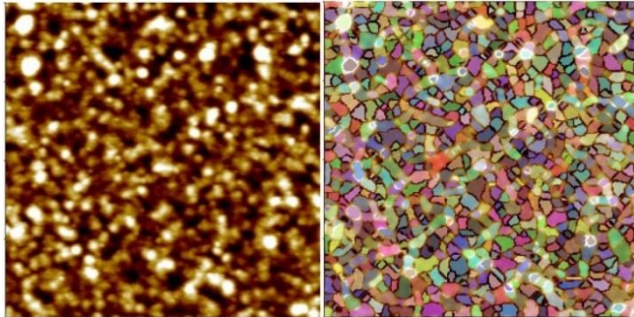
a)



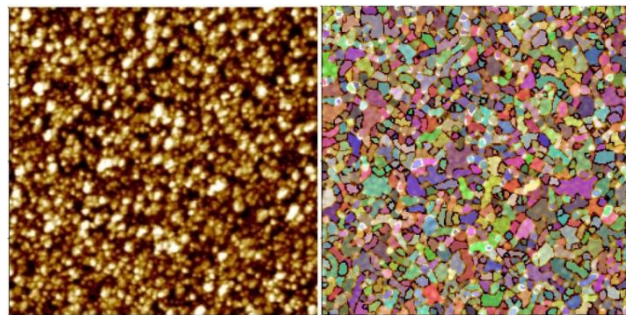
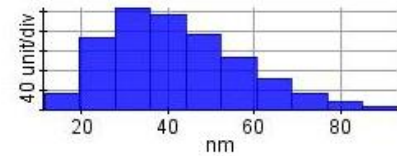
Length Histogram



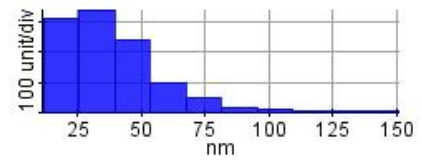
b)



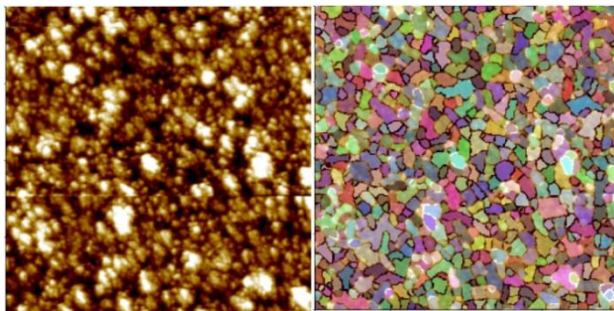
Length Histogram



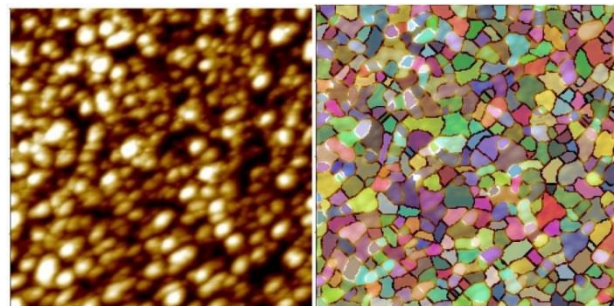
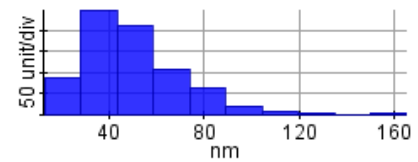
Length Histogram



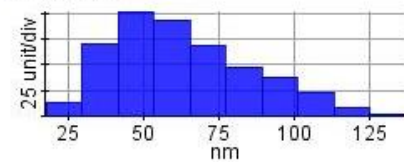
c)



Length Histogram

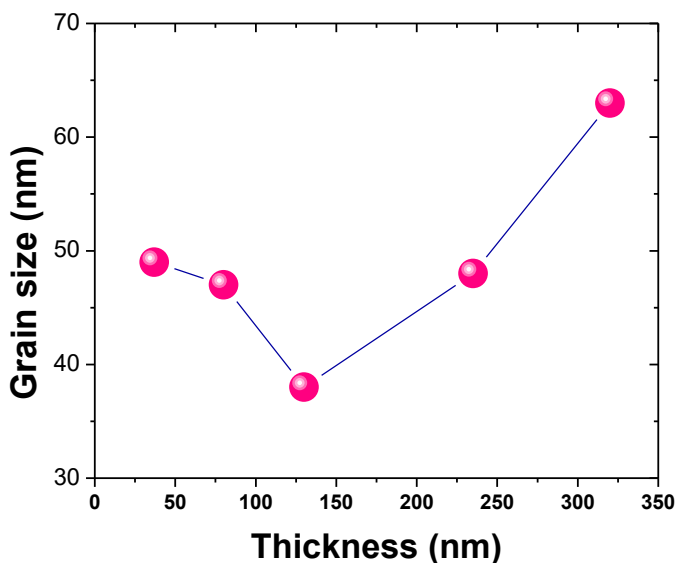


Length Histogram



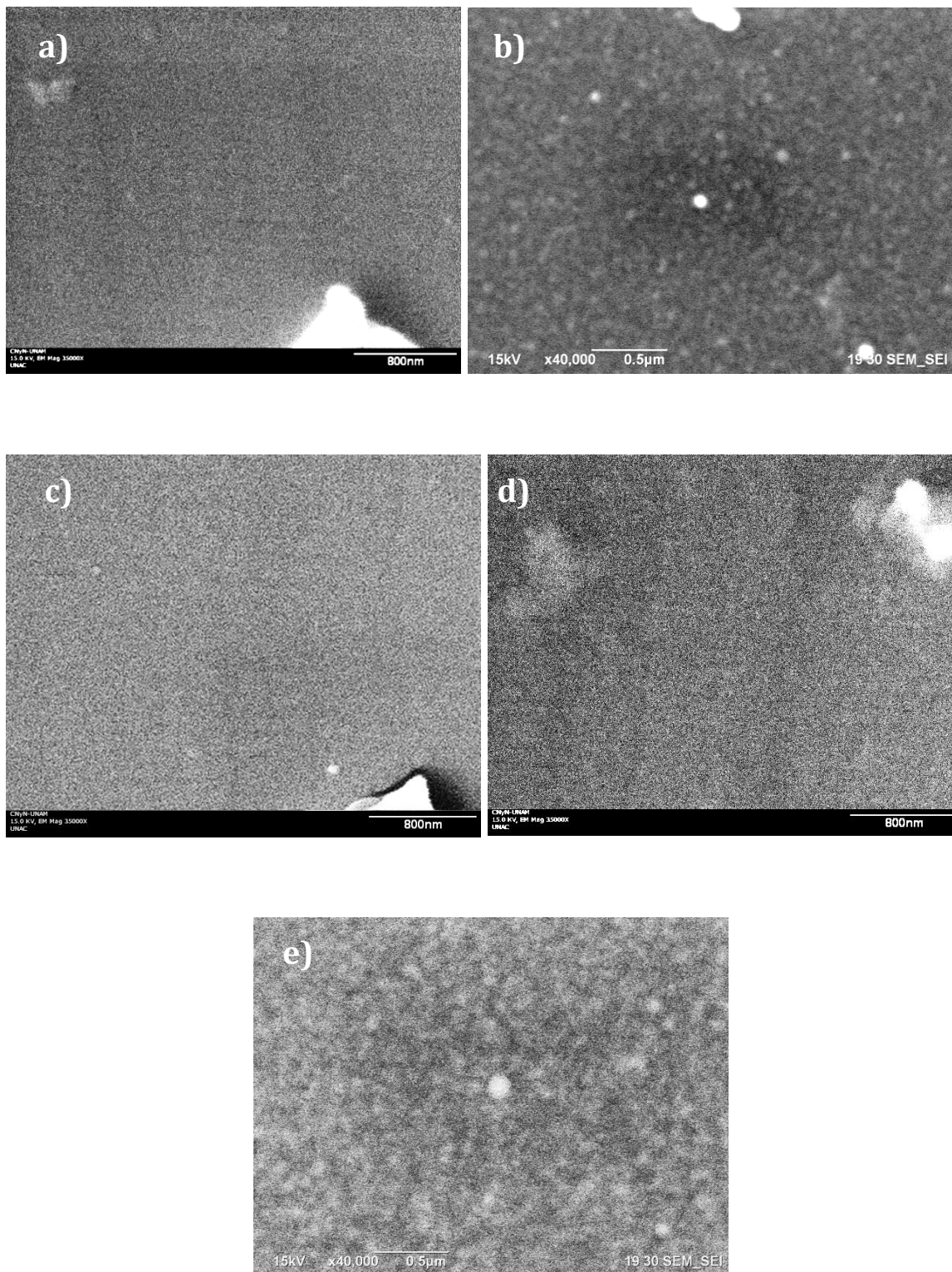
El hecho de que la técnica de AFM no detecte más granos podría deberse a que el espesor de la capa es menor al tamaño de grano promedio, y a que el proceso de nucleación y coalescencia esta apenas iniciando. Cuando el espesor aumenta a 80 nm toda la superficie se cubre de granos, cuyo tamaño disminuye levemente a 47 nm (Fig 5.4.b.). Al aumentar aún más el espesor hasta 130 nm el tamaño de grano disminuye hasta un valor mínimo de 38 nm, y la superficie es granular compacta. Este comportamiento es posiblemente debido al crecimiento de granos pequeños sobre otros de mayor tamaño (Fig 5.4.c). Si el espesor se incrementa hasta 235 nm (Fig 5.4.d) y luego hasta 320 nm (Fig 5.4.e), se tiene que el tamaño de grano aumenta en función del grosor, lo cual indica un mejoramiento en la calidad estructural de las películas.

Figura 5-5: Variación del tamaño de grano del InAIN en función del espesor.



Las figuras 5.6 a-d muestra imágenes SEM de las películas delgadas de InAIN depositadas sobre vidrio, en función del espesor. Las imágenes exhiben una magnificación de 35.000x y 40.000x con el fin de observar la morfología. Las estructuras de color blanco en las figuras son defectos o impurezas superficiales de las muestras, se ha tomado como punto de referencia para enfocar cada imagen. En general, se puede apreciar que las películas de 37 nm (fig 5.6.a) y 130 nm (fig 5.6c) tienen las superficies más planas, confirmando los resultados obtenidos mediante AFM. La morfología varía apreciablemente en función del espesor de las capas, debido a la naturaleza policristalina de las películas y a la restructuración de los granos.

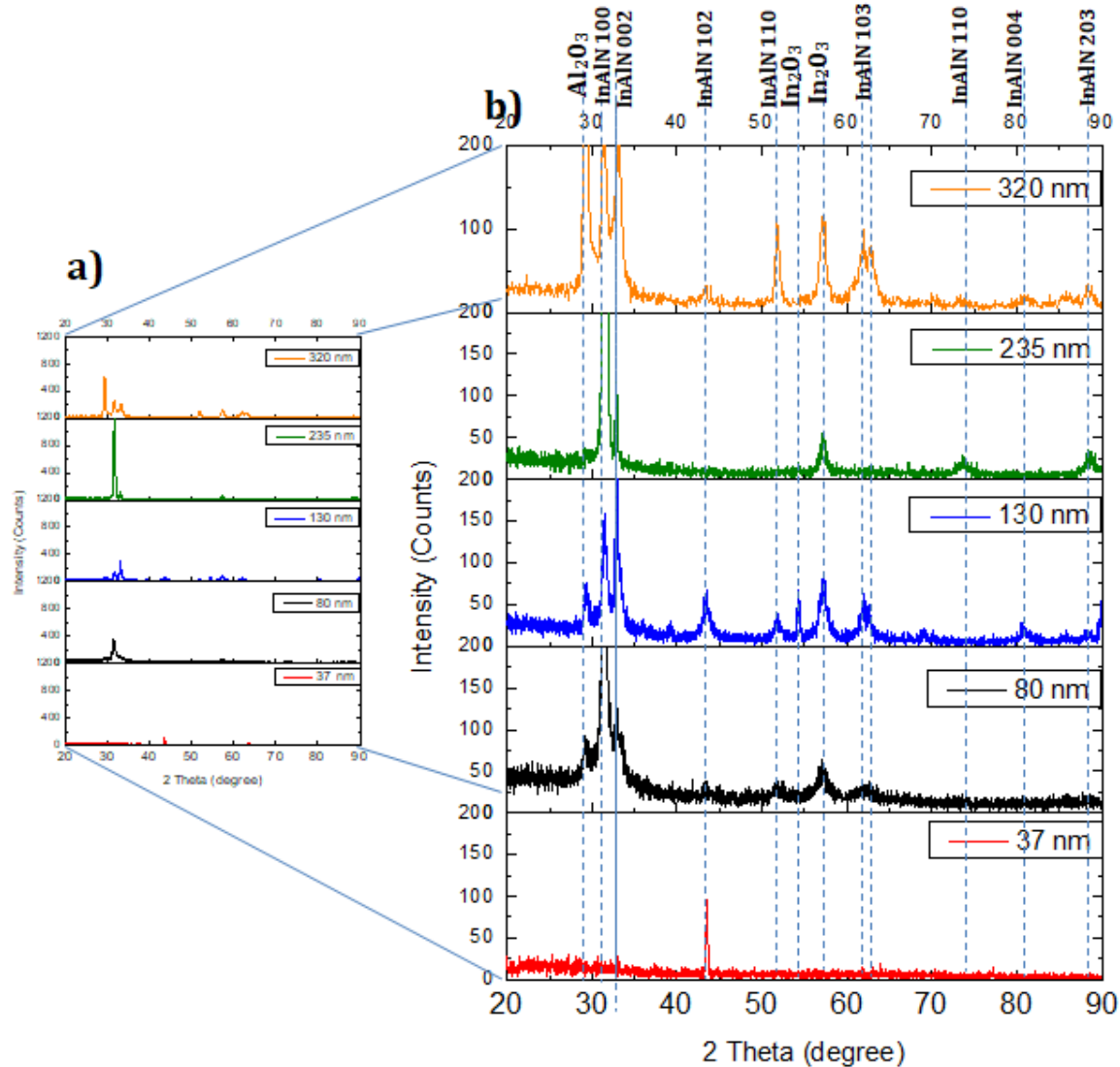
Figura 5-6: (a-e) Imágenes SEM que muestran la morfología superficial de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, en función del espesor. (a) 37 nm, (b) 80 nm (c) 130 nm (d) 235 nm y (e) 320 nm.



5.3.2 Propiedades estructurales

Los patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre vidrio se muestran en la figura 5.7.

Figura 5-7: Patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre vidrio, en función del espesor. Escalas de intensidad con (a) 1200 conteos. (b) 200 conteos.



Para efectos de comparación en las intensidades de los picos de difracción, en la figura 5.7.a. se muestra las escalas a 1200 conteos, mientras que la figura 5.7.b. considera 200 conteos. Como se puede apreciar, las muestras estudiadas son policristalinas en estructura. El patrón de XRD para la película de 37 nm de espesor que registra un pequeño pico de InAlN correspondiente a la dirección (102). Esto muestra que a espesores del orden del tamaño de grano el material se orienta en una sola dirección, la cual puede ser detectada por el equipo. Cuando el espesor aumenta a 80 nm se observan picos de difracción de InAlN correspondientes a los planos (100), (002), (110) y

(103). También se evidencian picos en los ángulos 29.2° y 57.2° , atribuidos a los óxidos Al_2O_3 e In_2O_3 , y que se explican por contaminación de las muestras. Al incrementarse el espesor hasta 130 nm, se mantienen las orientaciones correspondientes al caso anterior, pero con dos picos más de InAlN en los planos (004) y (102). La película de 235 nm es la que tiene mayor calidad estructural, debido a que presenta el pico de mayor intensidad, igual 1282 conteos. Este valor se da para la familia de planos (100), y es más de 10 veces intenso que el máximo de intensidad del segundo pico, correspondiente a la dirección (002). Este hecho implica un mejoramiento significativo de la calidad estructural del material. Al aumentar de nuevo el espesor hasta 320 nm, la película vuelve a manifestar su comportamiento policristalino similar al que tenía la capa de 130 nm, y los cristales pierden su alta preferencia de orientación.

El tamaño de cristalito D de las películas de InAlN fue calculado mediante la ecuación de Scherer, expresión usada en investigaciones anteriores para este material [109], [110]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{w \cos \theta} \quad (5.1)$$

Donde w representa el ancho a la altura media de los picos de difracción FWHM, λ la longitud de onda de los rayos x, y θ el ángulo de difracción. En orden de evaluar el micro-esfuerzo ' ε ' y la densidad de dislocaciones ' δ ' en cada una de las direcciones se usaron las siguientes expresiones [110], [111]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (5.2)$$

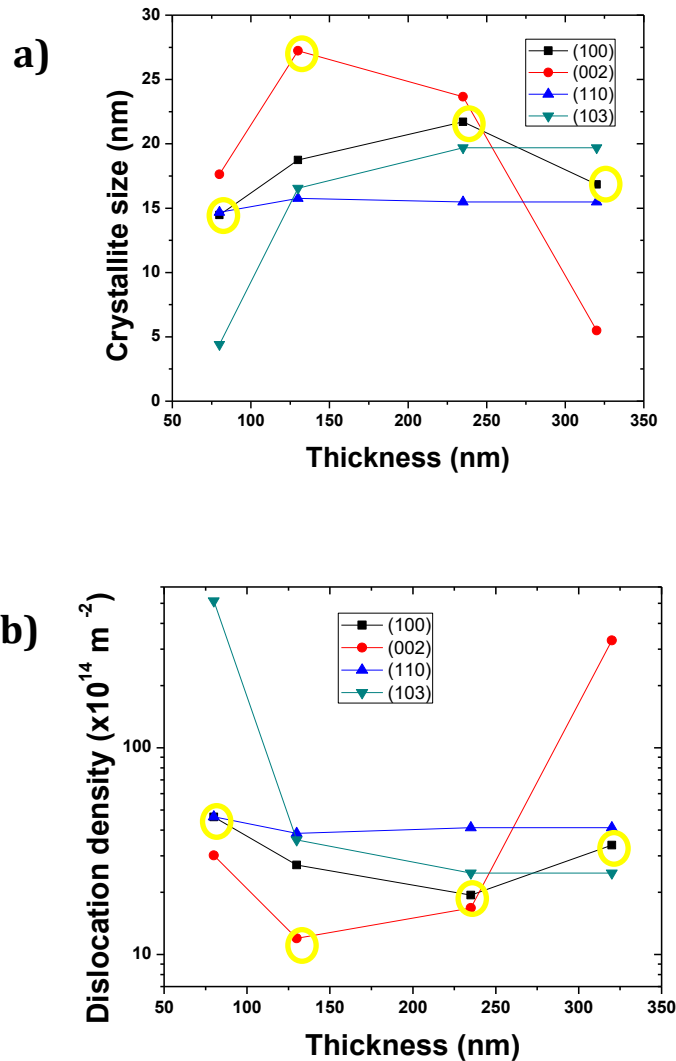
$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (5.3)$$

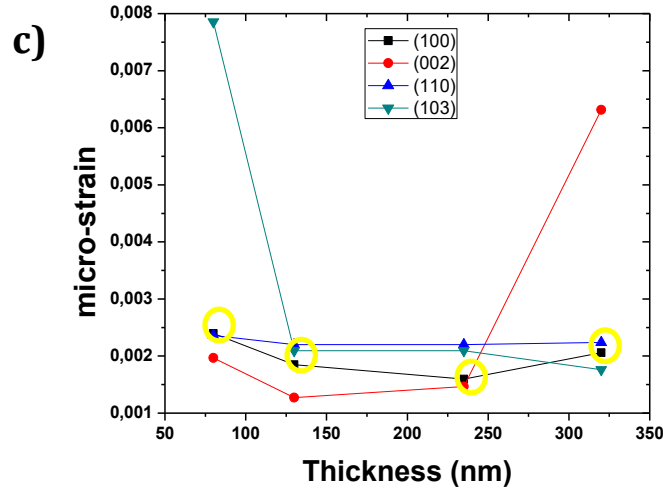
Donde n es un factor constante que es igual a 1 cuando la densidad de dislocaciones es mínima. En la figura 5.8 se muestran las gráficas del tamaño de cristalito, el micro-esfuerzo, y la densidad de dislocaciones en función del espesor. En círculos amarillos están resaltados los puntos que corresponden a los planos con mayor intensidad en los picos de difracción. Se puede apreciar que cuando el espesor aumenta desde 80 nm hasta 130 nm, el tamaño de cristalito en la orientación preferencial (100) aumenta desde 15 nm, hasta 27 nm en la dirección preferencial (002). Por consiguiente hay una disminución en la densidad de dislocaciones y en el micro-esfuerzo. Esta parece ser la razón por la cual la muestra de 130 nm es la que presenta menor rugosidad, menor tamaño de grano, y superficie granular compacta característica de la dirección planar (002) de la estructura tipo wurzita.

Al aumentar de nuevo el espesor hasta 235 nm el tamaño de cristalito disminuye en la dirección preferencial (002), y aumenta en la orientación preferencial (100). En esta dirección el tamaño de cristalito es 22 nm, valor que es menor a 27 nm, indicando una disminución. Esto indica de nuevo una reorganización de los cristalitas, con un aumento

en la densidad de dislocaciones, y la cantidad de defectos globales. Sin embargo, el micro-esfuerzo disminuye debido a que la muestra de 235 nm es la que tiene mayor calidad estructural, con una enorme cantidad de cristalitas orientadas en la dirección (100). Cuando el espesor se incrementa hasta 320 nm el tamaño de cristallito disminuye de nuevo hasta 17 nm, y la dirección preferencial (100) pierde protagonismo. Consecuentemente, la densidad de dislocaciones y el micro-esfuerzo aumentan, indicando que aumenta la aleatoriedad en la distribución de los cristalitas.

Figura 5-8: Cambios en parámetros estructurales de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre vidrio, en función del espesor. (a) Tamaño de cristallito (b) Densidad de dislocaciones (c) Micro-tension

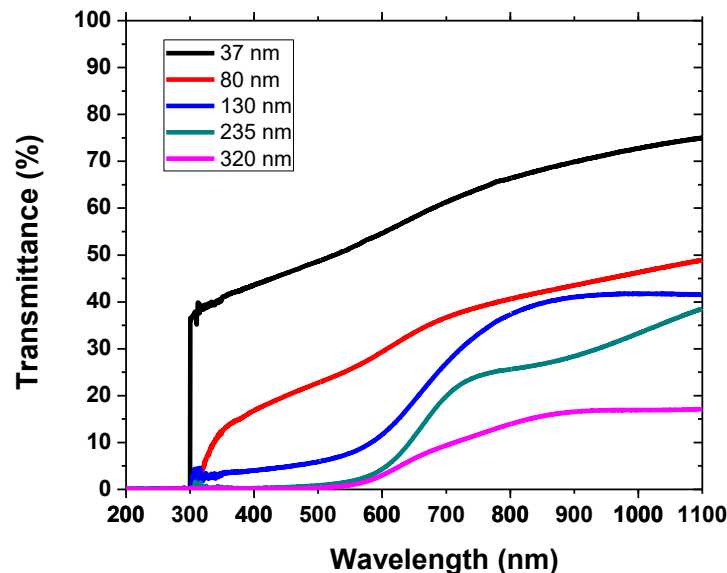




5.3.3 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con diferentes espesores, fueron estudiadas al obtener espectros de transmitancia. La figura 5.9 muestra las curvas de transmitancia en el rango de longitud de onda de 200nm-1100nm, para diferentes espesores. Para las capas de 80 nm, 130 nm, 235 nm y 320 nm; la transmisión óptica tuvo valores máximos comprendidos entre 14% y 40% en la región visible del espectro (400nm-800nm). En contraste, la muestra de 37 nm de espesor presentó una transmitancia máxima de 66% en el mismo intervalo de λ . Esto se debe a que la muestra tiene un espesor muy pequeño.

Figura 5-9: Gráficas de transmitancia de capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ para diferentes espesores de In.



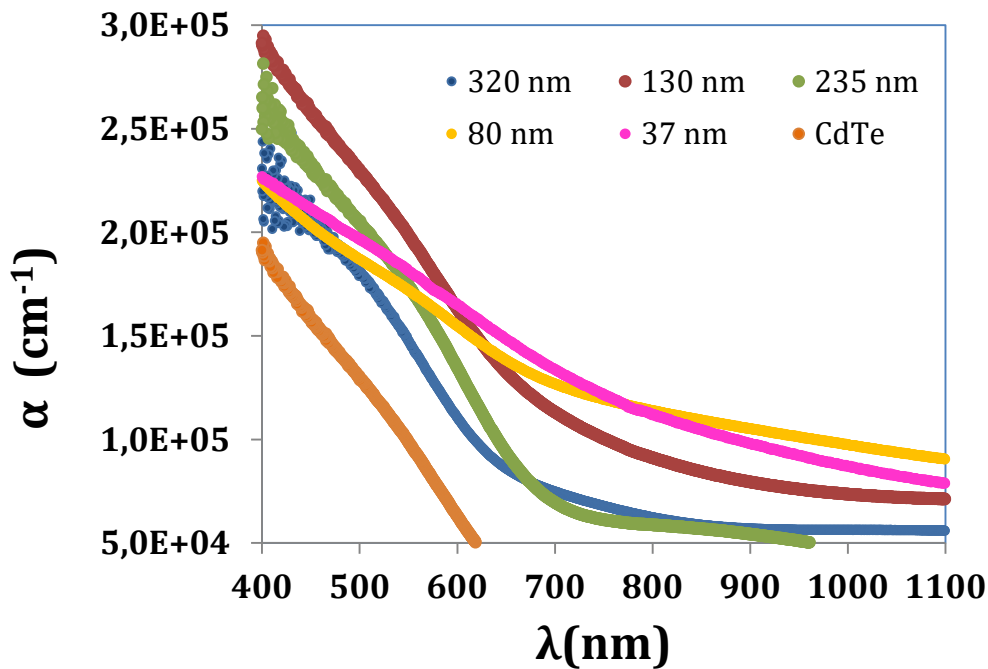
Las películas de 37nm y 80 nm presentan puntos de inflexión en las curvas y no se aprecia muy bien el gap de energía en la región visible del espectro. La transmitancia cae a cero para longitudes de onda cercanas a 300 nm. Lo anterior se evidencia en que la forma de la curvas son muy aproximadas a la función de transmitancia característica del vidrio. En general, todas las muestras son absorbentes en la región UV del espectro (200nm-300nm).

El coeficiente de absorción α fue calculado para cada película a partir de las medidas de transmitancia T y del espesor d , mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (5.4)$$

En la figura 5.10 se ilustra el valor obtenido de α en comparación con el CdTe, semiconductor usados en celdas solares fotovoltaicas de capa delgada. Como se puede apreciar, la aleación ternaria amorfa de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ obtenida en esta investigación presenta un coeficiente de absorción mayor al CdTe. En general, en el rango visible los valores de α superan también a los sistemas CdS, InP, GaAs, y Si-a. Este resultado es un avance muy importante, ya que indica que se pueden usar películas de InAlN más delgadas que las actuales en celdas solares de película delgada. Por ejemplo, se podrían emplear espesores aproximadamente 20% menores que los usados en celdas CdTe.

Figura 5-10: Coeficientes de absorción obtenidos para el sistema $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. A modo de comparación se muestra la curva del CdTe, material usado en celdas solares de capa delgada [100].

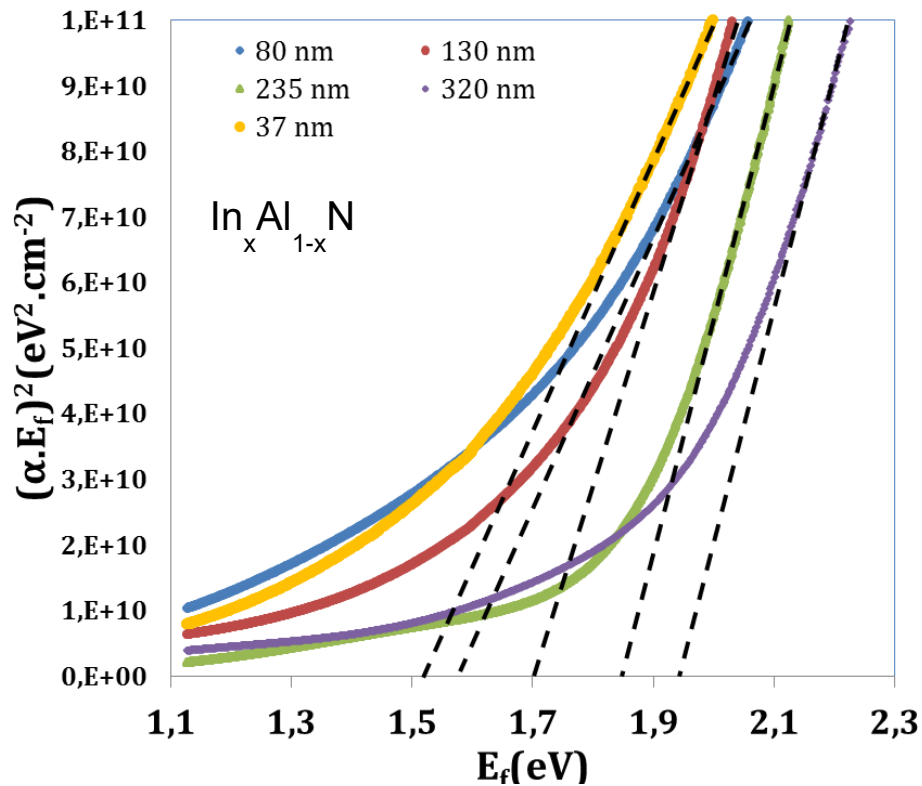


En orden de obtener el band gap directo de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, se graficó $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía ($h\nu$) (Fig 5.11). Para esto se tuvo en cuenta la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5.5)$$

Donde A y E_g son una constante de proporcionalidad, y la energía del band gap, respectivamente[101]. Así, los valores de E_g fueron determinados extrapolando la parte lineal de las curvas, hasta el eje horizontal [102]. Como se puede ver en la figura 5.11, E_g cambia en función del espesor. Los valores obtenidos están comprendidos entre 1.5 eV y 1.9 eV, que corresponden a la franja rojo-amarillo del espectro visible. Estos resultados de energías están entre los valores correspondientes al GaAs (1.4eV) y el CdS(2.4eV), razón por la cual es posible usar la aleación policristalina de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tanto como capa absorbente, como capa ventana en celdas solares.

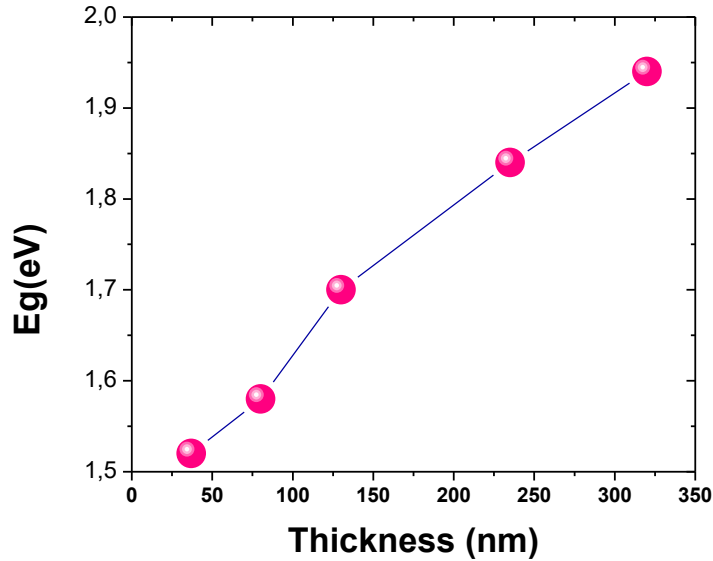
Figura 5-11: Gráficos de Tauc para las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con diferentes espesores.



En la figura 5.12 se aprecia un gráfico de los valores de E_g obtenidos vs el espesor. Se puede apreciar que el band gap aumenta al incrementarse el espesor. Comportamientos similares han sido reportados anteriormente para películas de óxido de vanadio, en el mismo rango de espesores [112]. La explicación para esto es que el esfuerzo residual o

micro esfuerzo cambia con el espesor de la película, hasta llegar a un valor constante por arriba de un espesor crítico.

Figura 5-12: Gráfico de E_g vs el espesor para las capas obtenidas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.



Este resultado es muy importante, ya que implica que cuando se trabaja con espesores menores a 320 nm, no se puede aplicar la ley de Vegard modificada para calcular la energía de gap. Esta usualmente se da en función de la concentración estequiométrica x de InN en la aleación[103]:

$$E_g^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} = E_g^{\text{AlN}}(1-x) + E_g^{\text{InN}}x - bx(1-x) \quad (5.6)$$

Donde b es el parámetro de doblamiento, con un valor de 4.7eV para capas depositadas con sputtering RF[104] [105]; mientras que E_g^{AlN} y E_g^{InN} toman los valores de 6.28 eV y 0.77 eV, respectivamente. En lugar de la mencionada ley proponemos aplicar la siguiente relación que es más general, y donde se evidencia que el gap de energía es función tanto de la estequiometría como del espesor (Coeficiente de determinación $R^2=0.98$):

$$E_g(t, x) = E_g^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} + 0.0015 \cdot t - 0.235 \quad 37\text{nm} \leq t \leq 320\text{nm} \quad (5.7)$$

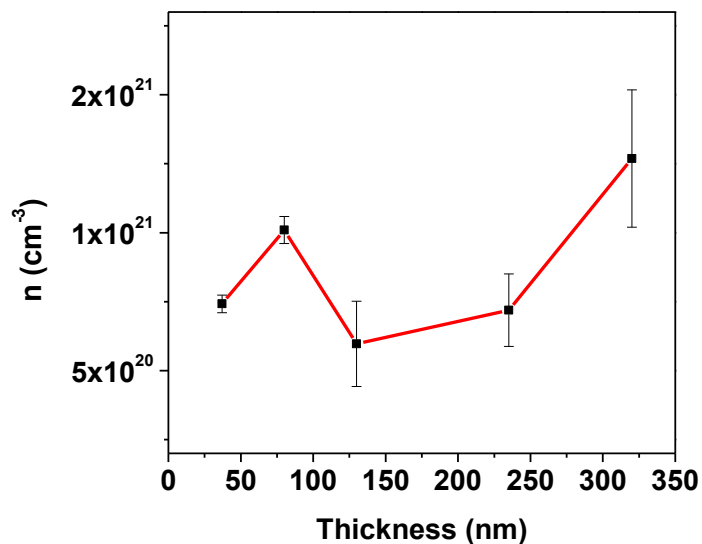
Donde t representa el espesor de la película en nm, y E_g la energía del gap en eV. Sin embargo, es importante aclarar que la anterior ecuación sólo se puede usar en para muestras que:

- Hayan sido depositadas por el método de Magnetron Sputtering DC
- Cuyo sustrato sea vidrio
- En las cuales la temperatura de crecimiento sea aproximadamente 50 C.

5.3.4 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de las películas de InAlN fueron estudiadas mediante la técnica de Van Der Pauw, y los parámetros de efecto Hall a temperatura ambiente. Para este propósito, se pusieron contactos eléctricos de aleación de In-Sn sobre las muestras. En la figura 5.13 se muestra concentración volumétrica de portadores en función de la concentración de In. Se puede apreciar que n aumenta cuando el espesor aumenta de 37 nm a 80 nm, para luego disminuir hasta un valor mínimo para la capa de 130 nm. Para los espesores de 235 nm y 320 nm, la densidad de portadores aumenta con el espesor. Este comportamiento es bastante parecido al tamaño de grano, por lo cual se podría atribuir a que los defectos son trampas para los electrones libres. Los valores de densidad de portadores están comprendidos entre $7.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, los cuales se encuentran reportados para películas de InAlN[107]. Es importante notar que estos valores densidad de portadores son dos ordenes de magnitud superiores a los obtenidos para películas amorfas de InAlN [113].

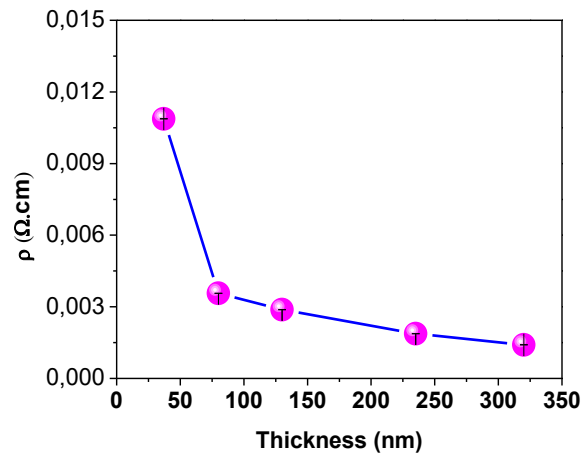
Figura 5-13: Densidad de portadores en función del espesor.



La concentración de portadores en sistemas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ está relacionada con la proporción InN/AlN, la naturaleza del sustrato, el método de depósito, y su estructura interna[108]. La naturaleza policristalina de las películas analizadas posiblemente presenta enlaces atómicos incompletos, defectos de fronteras de grano, dislocaciones, e impurezas.

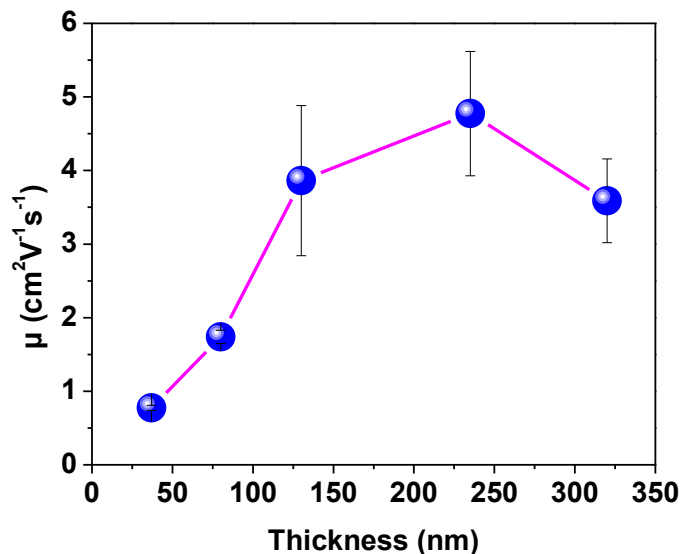
En la figura 5.14 se muestra la resistividad eléctrica en función del espesor. Se puede observar que disminuye cuando el espesor aumenta. Esto es coherente con la tendencia creciente de la concentración de portadores.

Figura 5-14: Resistividad en función del espesor.



En la figura 5.15 se graficó la movilidad en función del espesor. Los valores obtenidos están entre 0.8 y 4.8 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, los cuales son mayores en un orden de magnitud a los obtenidos para muestras amorfas.

Figura 5-15: Movilidad electrónica en función del espesor.



En general, la movilidad aumenta con el espesor, excepto para la película más gruesa, donde se observa una leve disminución. Este comportamiento se puede atribuir a la estructura policristalina de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Así, cuando el espesor pasa de 235 nm a 320 nm, los procesos de dispersión y trampas electrónicas debidos a las impurezas y bordes de grano disminuyen la movilidad de los portadores libres.

5.4 Conclusiones

Se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de películas delgadas de InAlN, crecidas mediante Sputtering reactivo DC. El análisis estructural y morfológico muestra películas policristalinas, cuyo tamaño de grano, y rugosidad varían en función del espesor. Los valores de energía del band gap obtenidos se podrían usar en la capa absorbente y capa ventana en celdas solares (1.5eV-1.9eV). Así mismo, se reporta por primera vez una variación fuerte de E_g en función del espesor de las películas, lo cual implica que la ley de Vegard no se puede aplicar en este rango de espesores. Para esta finalidad, se propone una relación matemática para calcular E_g en función de la fracción molar y el espesor. Los coeficientes de absorción óptica fueron altos, con respecto a los materiales usados actualmente en celdas solares. Esto implica la posibilidad de emplear capas más delgadas en dispositivos fotovoltaicos basados en $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

6. Estudio de las propiedades del InAlN en función del tipo de sustrato

6.1 Introducción

Con el fin de estudiar como varían las propiedades de la aleación ternaria $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ cuando se cambia el sustrato sobre el cual se deposita el material, se procedió a realizar el crecimiento sobre sustratos de Silicio tipo p (100), ITO/PET, e ITO/Vidrio. La razón por la cual se puso una capa intermedia de ITO en los sustratos de PET y Vidrio, radica en que posiblemente en condiciones reales de operación de una celda solar de capa delgada tipo InAlN, el ITO cumpliría el papel de Oxido transparente conductor (TCO). Este TCO se ubicaría entre la capa ventana y el sustrato transparente. Por otra parte, en el caso de una celda solar hetero-union, InAlN-n se ubicaría sobre el material Si-p, con la finalidad de formar la juntura p-n. Por lo tanto, el presente estudio nos permitirá estudiar un subsistema de tres escenarios diferentes en los cuales el InAlN formaría parte de la capa ventana en tres diferentes tipos de celda solar. Se hace claridad en que en aún no se ha reportado a nivel mundial tal estudio del InAlN sobre sustratos transparentes conductores, por lo cual este aporte es de significativa importancia.

La presente investigación tiene como principal objetivo estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de capas delgadas de InAlN depositadas sobre sustratos tipo Si-p (100), ITO/PET, e ITO/Vidrio.

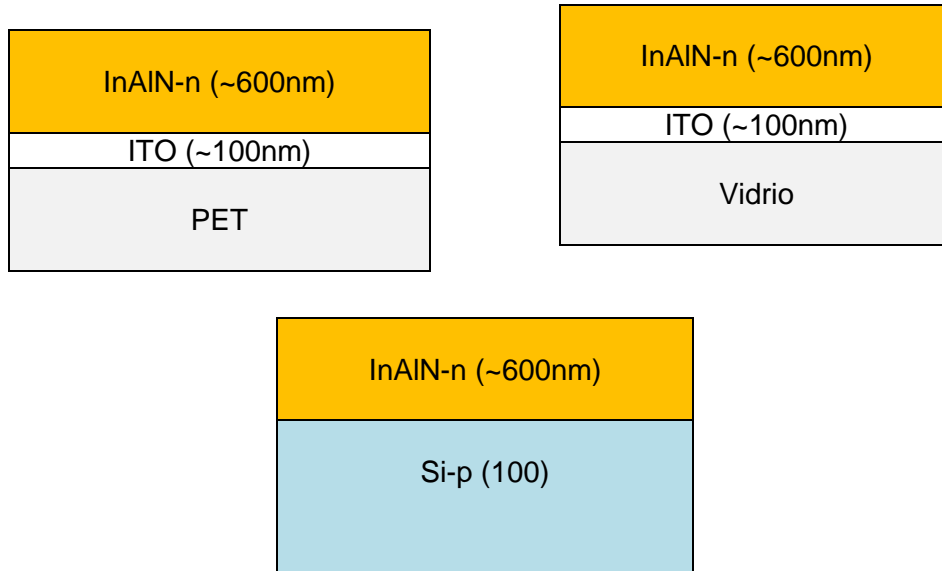
6.2 Metodología

Se crecieron películas delgadas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre sustratos tipo Si-p (100), ITO/PET, e ITO/Vidrio, usando la técnica de magnetrón sputtering reactivo DC. Las capas de InAlN se depositaron como se explica a continuación. Se limpiaron los sustratos, y luego fueron ubicados dentro de la cámara de magnetrón sputtering, la cual fue sometida hasta un vacío de 10^{-6} Torr. Una mezcla de gas Ar y N_2 fue inyectada a la cámara, a una relación de presiones de 1:2, respectivamente. Se usó un blanco de InAl 50%-50%, y una potencia de trabajo de 30W. La presión total de trabajo se mantuvo en 4mTorr, y cada sustrato a una temperatura ambiente menor a 50C. El tiempo de depósito se mantuvo en 55 min, para obtener muestras de espesor aproximado de 600 nm. El análisis morfológico se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5300, con aumentos de 40.000X. La topografía superficial y rugosidad se estudiaron mediante el microscopio de fuerza atómica Park System modelo XE-70 (AFM). La técnica de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) PHI 548 fue usada para

obtener la estequiometría presente en la aleación semiconductora $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, dando como resultado $x=0.63$. Las investigaciones estructurales de las películas fueron llevadas a cabo mediante el difractor de alta resolución Panalytical X'pert Pro MRD (HDXRD). Las propiedades eléctricas fueron evaluadas mediante la técnica de Van der Pauw de Efecto Hall, en el equipo ECOPIA HMS 5000.

A continuación se ilustra en la figura 6.1 los tres subsistemas a estudiar.

Figura 6-1: Subsistemas construidos para estudiar las propiedades de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ al variar el sustrato.



6.3 Resultados y discusión

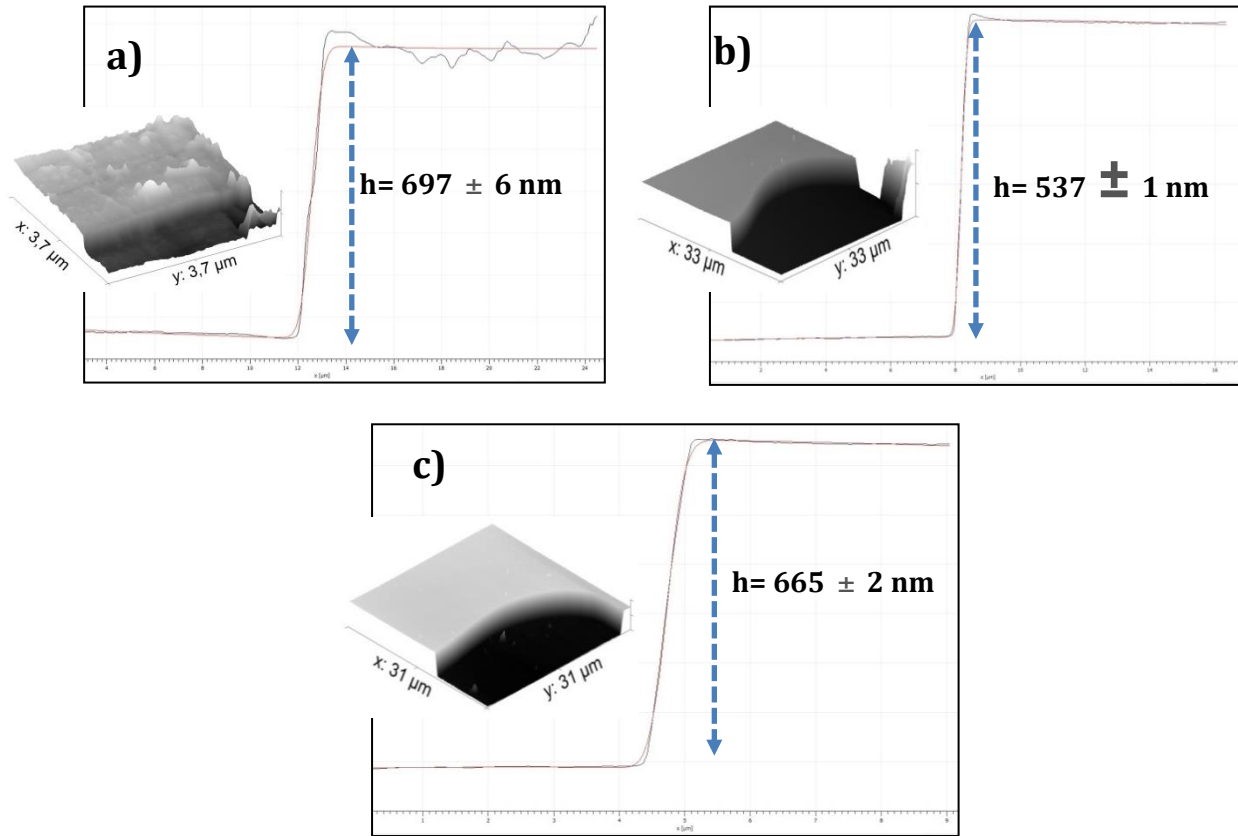
6.3.1 Propiedades superficiales

El espesor de las capas fue medido usando perfiles de borde de escalón de AFM. Los escalones se ajustaron mediante la función de escalón curvado, prolongada horizontalmente sobre el eje de las x a distancias desde $10 \mu\text{m}$ hasta $24 \mu\text{m}$:

$$f(x) = y_0 + \frac{h}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{\xi}{w}\right) + \alpha\xi + \beta\xi^2, \quad \xi = x - x_0 \quad (6.1)$$

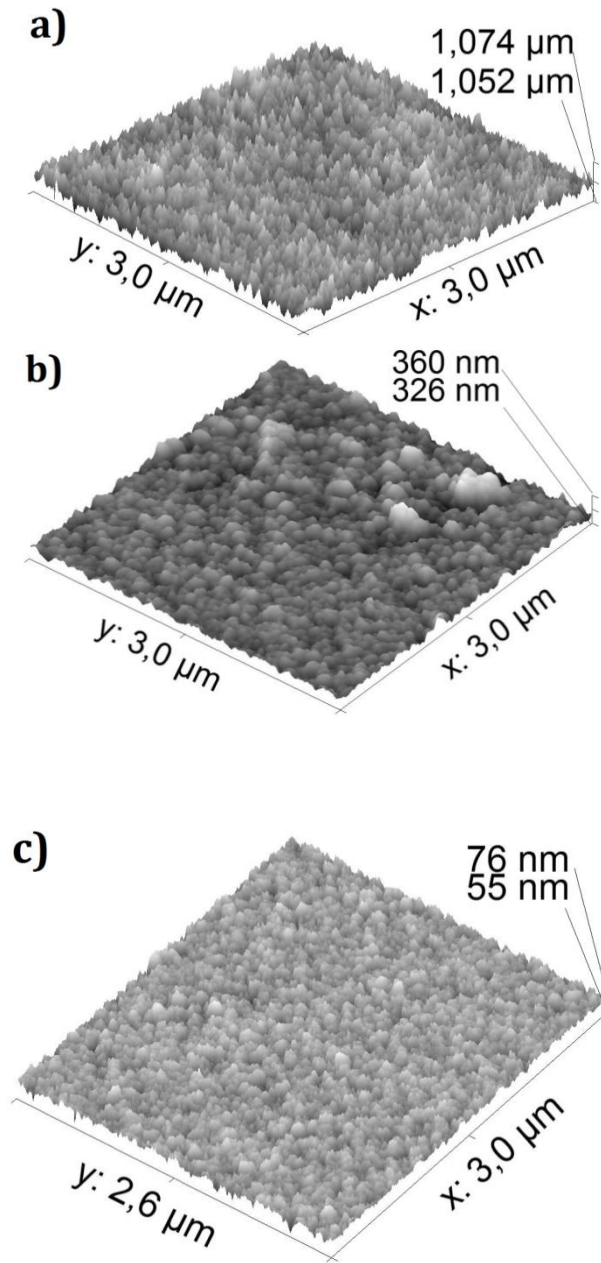
Donde (x_0, y_0) es la coordenada aproximada del centro del escalón; α y β son parámetros de ajuste, y h la altura del escalón. La función erf representa la función error. Los espesores aproximados obtenidos fueron respectivamente 697 nm , 537 nm , y 665 nm ; para las capas de InAlN depositadas sobre sustratos tipo ITO/PET, ITO/Vidrio y Si-p (100). La figura 6.2 muestra las imágenes escalón AFM con su perfil, para cada muestra.

Figura 6-2: Medición del espesor para la película de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre diferentes sustratos. Se muestran imágenes AFM 3D del escalón, junto con su vista de perfil. Sustratos tipo (a) ITO/PET (b) ITO/Vidrio (c) Si-p (100).

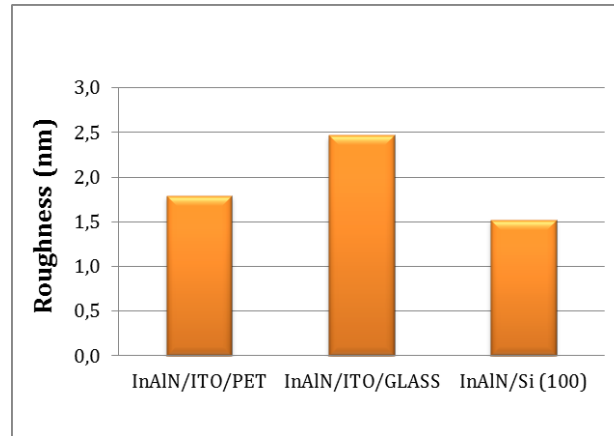


Las características micro estructurales de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ se observan en la figura 6.3, mediante imágenes AFM en 3D de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, para los diferentes sustratos. Mediante el análisis estadístico de las imágenes anteriores, se construyó la figura 6.4, donde se muestra la rugosidad cuadrática media. Para las capas de InAlN depositadas sobre sustratos tipo ITO/PET, el valor de rugosidad es 1.8 nm, correspondiente a la figura 6.3.a donde se evidencian granos de forma alargada. En el caso de la película en el sustrato ITO/Vidrio, la superficie muestra granos más grandes de forma redondeada (Fig 6.3.b), lo cual hace que la rugosidad aumente a 2.5 nm. En contraste, la capa sobre el sustrato Si-p (100) tiene una rugosidad disminuye a 1.5 nm. En la figura 6.3.c. se puede apreciar que la razón de esto es que la muestra presenta la superficie más uniforme, posiblemente debido a que los ad-átomos se acomodan mejor por la naturaleza cristalina del sustrato.

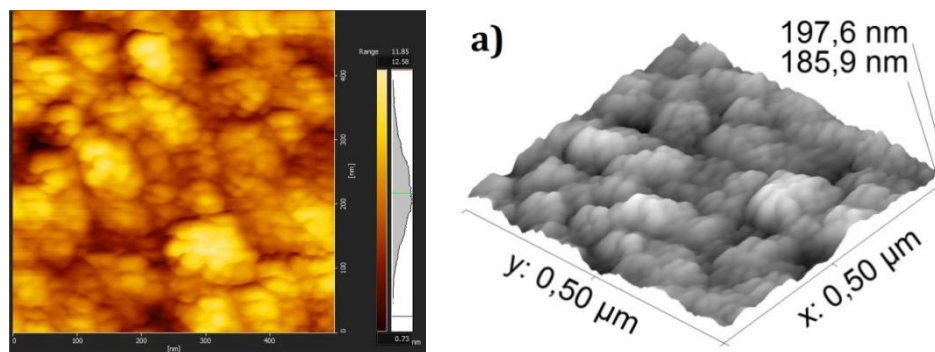
Figura 6-3: (a) Imágenes 3D de microscopía de fuerza atómica para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ sobre diferentes sustratos. Sustratos tipo (a) ITO/PET (b) ITO/Vidrio (c) Si-p (100).



Entre los tres tipos de películas, la depositada sobre el sustrato ITO/Vidrio es la que presenta el valor de rugosidad más favorable, ya que permitiría que la luz que llega a esa capa en la hipotética celda solar, sería capturada más fácilmente. Por lo tanto, se disminuirían las pérdidas por reflexión angular, según las ecuaciones de Fresnel.

Figura 6-4: Variación de la rugosidad superficial del InAlN sobre diferentes sustratos.

En la figura 6.5 se muestran figuras AFM 2D, junto imágenes AFM en 3D de $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ para cada película de InAlN. En la figura 6.6 se consignan los resultados de la medición del tamaño de grano en cada caso. En la figura 6.5.a se puede apreciar que la película depositada sobre el sustrato ITO/Vidrio es la que presenta el mayor tamaño de grano, igual a 35 nm, lo cual concuerda con el análisis de rugosidad. Para las capas de InAlN depositadas sobre sustratos tipo ITO/PET, muestra granos cuyo tamaño es 17 nm. Estos granos a su vez son nano partículas que conforman granos más grandes, parecidos a racimos (Fig 6.5.a.). La capa sobre el sustrato Si-p (100) tiene granos de tamaño 27 nm, y la superficie es granular compacta. Este comportamiento es posiblemente debido al crecimiento de granos tratando de seguir el orden cristalino del sustrato (Fig 6.5.c).

Figura 6-5: Apreciación cualitativa del tamaño de grano de las capas de InAlN sobre diferentes sustratos, mediante imágenes AFM en 2D y 3D de $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$. (a) ITO/PET (b) ITO/Vidrio (c) Si-p (100).

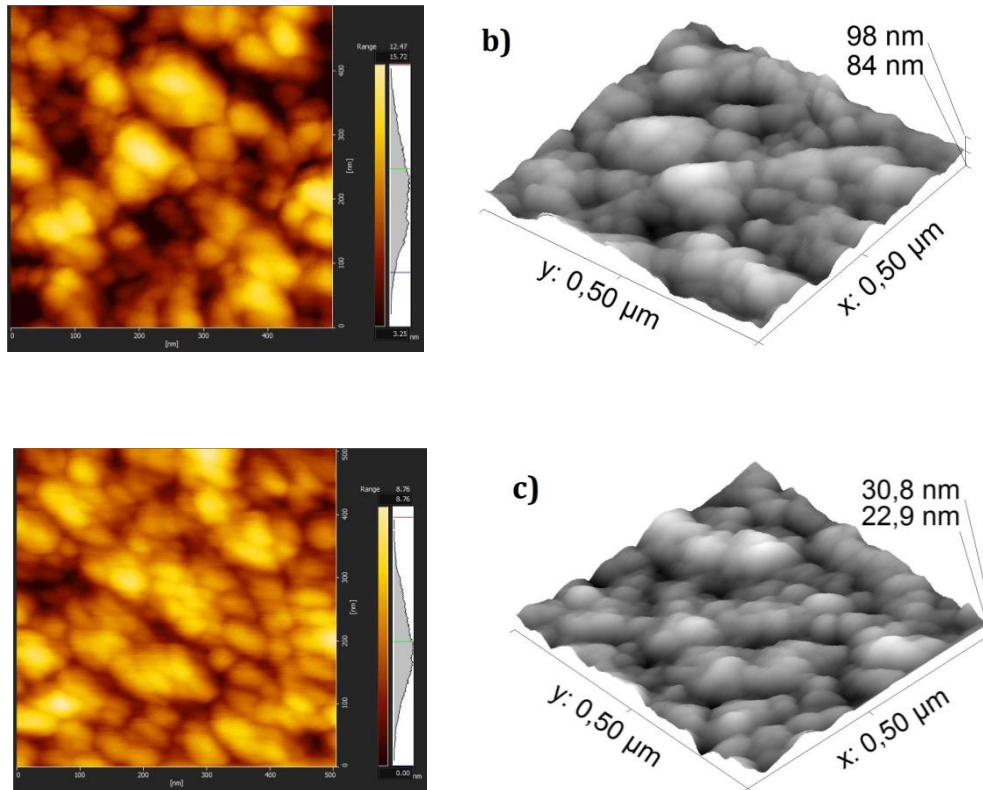
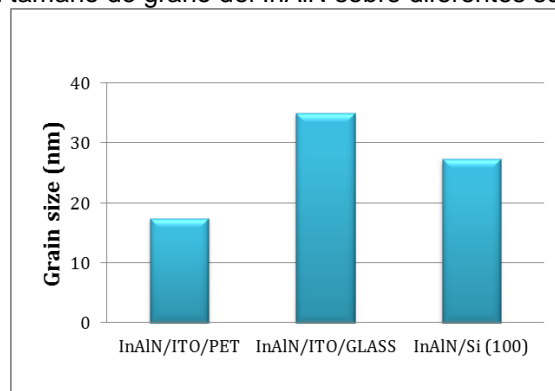
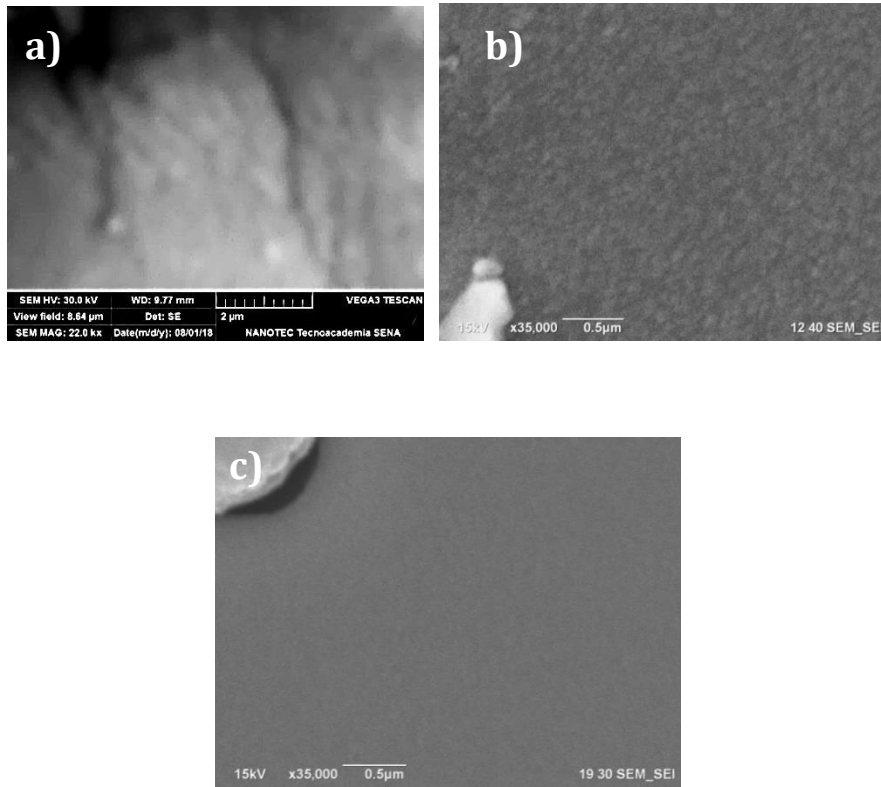


Figura 6-6: Variación del tamaño de grano del InAlN sobre diferentes sustratos.



Las figuras 6.7 a-c muestra imágenes SEM de las películas delgadas de InAlN depositadas sobre vidrio, en función del espesor. En general, se puede apreciar que la película depositada sobre ITO/PET (fig 6.6.a) exhibe una superficie irregular, lo que se explica por la naturaleza polimérica del sustrato. La capa depositada sobre ITO/Vidrio muestra una superficie homogénea donde se aprecian granos del material. En contraste con las dos anteriores imágenes, la capa depositada sobre Si-p (100) tiene la superficie más planas, lo cual es completamente lógico dada la naturaleza cristalina del sustrato. La morfología varía apreciablemente en función del sustrato, lo cual podría incidir de forma apreciable en las propiedades eléctricas y estructurales.

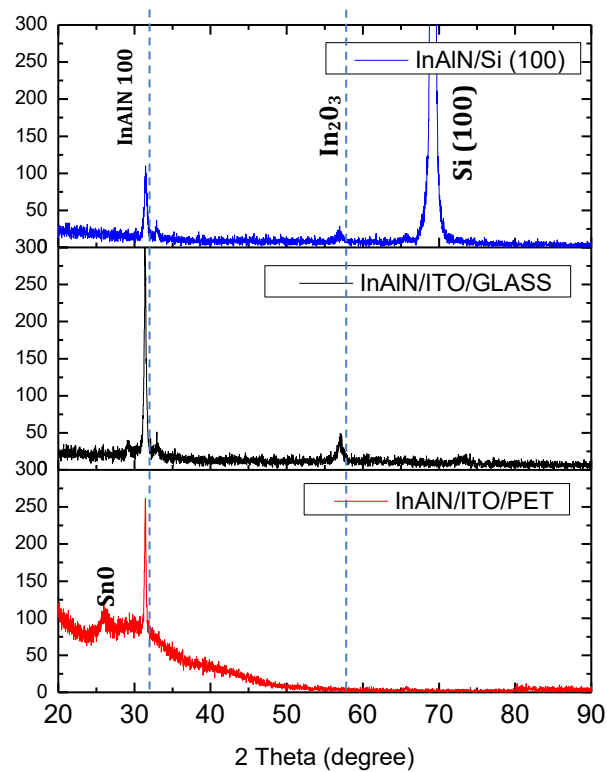
Figura 6-7: (a-c) Imágenes SEM que muestran la morfología superficial de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, depositadas sobre diferentes sustratos. (a) ITO/PET (b) ITO/Vidrio (c) Si-p (100).



6.3.2 Propiedades estructurales

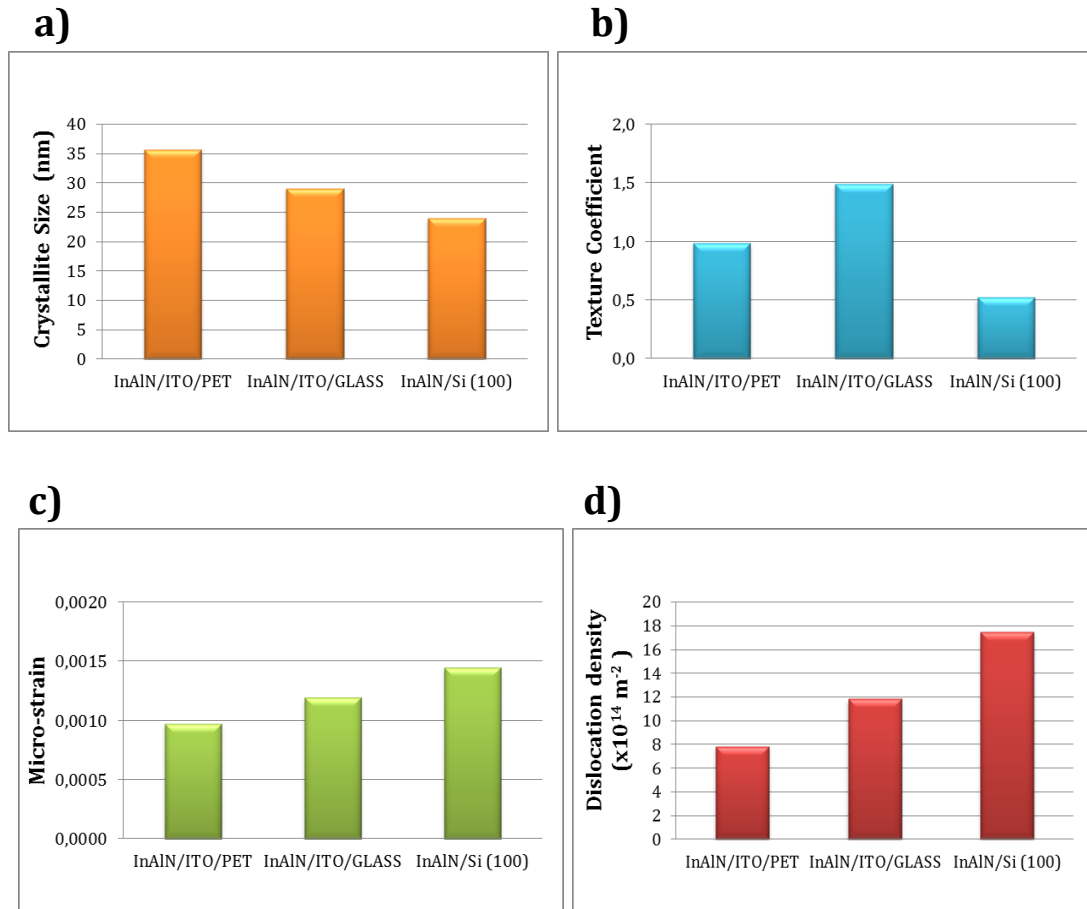
Los patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ depositadas sobre diferentes sustratos se muestran en la figura 6.8. Como se puede apreciar, las muestras estudiadas tienen un alto grado de cristalinidad, con orientación preferencial en los planos (100). El patrón de XRD para la depositada sobre ITO/PET registra un pico de InAlN correspondiente a la dirección (100), junto con un pequeño pico correspondiente a óxido de estaño, y que puede ser atribuido a la capa de ITO sobre la cual se encuentra el InAlN. Cuando el sustrato se cambia a ITO/Vidrio, se observa que el pico de difracción de InAlN (100) aumenta en intensidad y disminuye en ancho, implicando un mejoramiento de orientación preferencial. También aparecen unos pequeños picos correspondientes al plano (002) y al In_2O_3 , este último que se explica por contaminación de la muestra. Por último, en la película depositada sobre Si-p (100), se mantienen las orientaciones correspondientes al caso anterior, pero el pico de InAlN (100) disminuye su intensidad. También aparece un gran pico atribuido al sustrato. Como conclusión, la película depositada sobre ITO/Vidrio es la que tiene mayor calidad estructural, debido a que presenta el pico de mayor intensidad, y bajo FWHM.

Figura 6-8: Patrones de difracción de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, depositadas sobre diferentes sustratos.



El tamaño de cristalito D de las películas de InAlN fue calculado mediante la ecuación de Scherer [109], [110]. También se determinó el micro-esfuerzo ϵ' y la densidad de dislocaciones δ' mediante las relaciones dadas en [14] y [15]. En la figura 6.9 se muestran las gráficas del tamaño de cristalito, el micro-esfuerzo, la densidad de dislocaciones, y el coeficiente de textura cristalina del InAlN crecido en los diferentes sustratos. Se puede apreciar que depositada sobre ITO/PET presenta el mayor tamaño de cristalito. Sin embargo, la depositada sobre ITO/Vidrio tiene el mayor coeficiente de textura cristalina, lo que indica que aunque los cristalitos son un poco menores en tamaño, hay una mayor fracción volumétrica de estos. La película depositada sobre Si-p (100) es la que tiene menor tamaño de cristalito, mayor densidad de dislocaciones y en el micro-esfuerzo. A primera vista esto parece ilógico, ya que el sustrato es completamente cristalino. Pero esto podría ser explicado en el hecho de que el ITO trata de crecer de forma ordenada y policristalina. Teniendo en cuenta que el parámetro de red del silicio es mucho mayor que el del InAlN, hay un fuerte desacople, lo que induce mayor esfuerzo en las películas.

Figura 6-9: Cambios en parámetros estructurales de las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, depositadas sobre diferentes sustratos. (a) tamaño de cristalito (b) coeficiente de textura cristalina (c) micro-esfuerzo (d) densidad de dislocaciones .

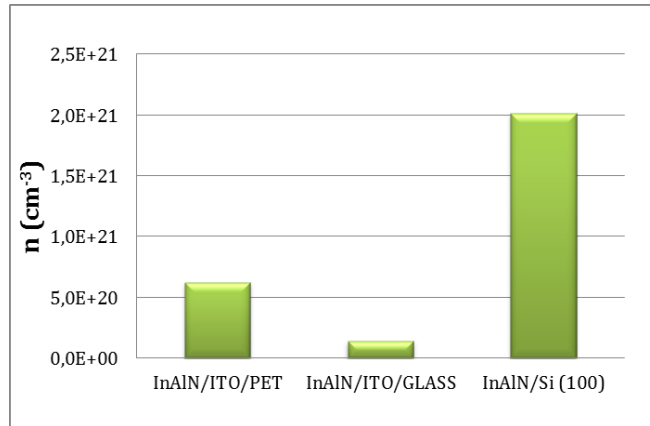


6.3.3 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de las películas de InAlN fueron estudiadas mediante la técnica de Van Der Pauw, y los parámetros de efecto Hall a temperatura ambiente. Para este propósito, se pusieron contactos eléctricos de aleación de In-Sn sobre las muestras. En la figura 6.10 se muestra concentración volumétrica de portadores para cada sustrato. Se puede apreciar que n es máximo para las capas depositadas sobre Si-p(100), y que es mínima para la muestra depositada sobre ITO/Vidrio. Los valores de densidad de portadores están comprendidos entre $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $2.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, y concuerdan con investigaciones previas [107]. Se puede evidenciar que la concentración de portadores en sistemas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ está fuertemente relacionada a la naturaleza del sustrato, y a la estructura interna [108].

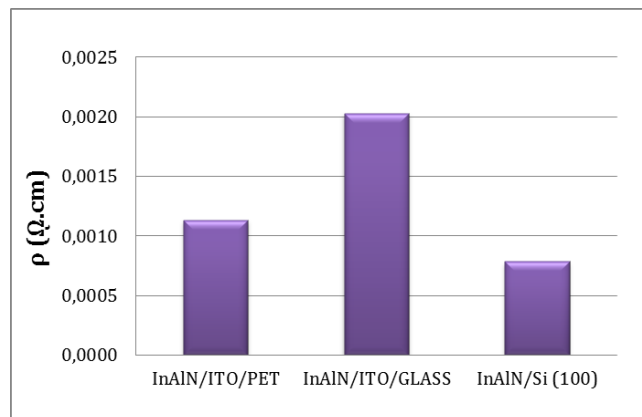
Aunque la muestra depositada sobre silicio (100) tiene menor tamaño de cristalito, es la que contiene mayor concentración de electrones, lo cual a primera vista parece contradictorio. Sin embargo, esto se aclara en el hecho de que ésta muestra también posee la mayor densidad de dislocaciones. Por lo tanto, la alta cantidad de defectos nativos donadores produce mayor cantidad de electrones libres, ya que el CNL está por encima de la banda de conducción.

Figura 6-10: Densidad de portadores para en InAlN crecido sobre cada sustrato.



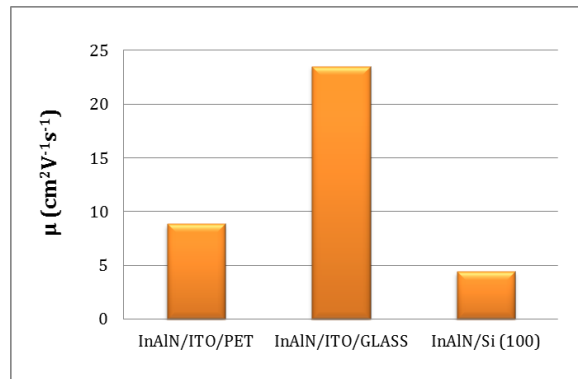
En la figura 6.11 se muestra la resistividad eléctrica. Se puede observar que el menor valor lo presenta la capa depositada sobre Si-p(100), ya que es la que tiene mayor concentración de portadores. Es de notar que esta muestra tiene la menor resistividad observada no solamente en la presente investigación, sino en las muestras amorfas y poli-cristalinas de los dos capítulos anteriores.

Figura 6-11: Resistividad eléctrica según el sustrato.



En la figura 6.12 se graficó la movilidad de portadores. Los valores obtenidos están entre 4.4 y 23.5 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, los cuales son mayores en un orden de magnitud a los obtenidos para muestras poli-cristalinas, y dos órdenes de magnitud en comparación con las películas de InAlN amorfas. Este comportamiento se puede atribuir a la estructura altamente preferencial de todas las películas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ en la dirección (100). La movilidad es máxima para la película depositada sobre ITO/Vidrio, lo que concuerda con el resultado del análisis de los patrones de XRD, al tener la mayor calidad estructural. Por el contrario, la muestra depositada sobre Si-p(100) presenta la menor movilidad, lo que se explica en el hecho de su alta densidad de dislocaciones. Para esta muestra las trampas electrónicas debidas a los defectos disminuyen la movilidad de los portadores libres.

Figura 6-12: Movilidad electrónica para en InAlN crecido sobre cada sustrato.



6.4 Conclusiones

Se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas, y eléctricas de películas delgadas de InAlN, crecidas en diferentes sustratos mediante Sputtering reactivo DC. El análisis estructural y morfológico muestra películas cristalinas, cuyo tamaño de grano, y rugosidad varían en función del sustrato usado. La movilidad es máxima para la película depositada sobre ITO/Vidrio, lo que concuerda con el resultado del análisis de los patrones de XRD, al tener la mayor calidad estructural.

7. Construcción de un dispositivo de celda solar heterounión InAl-n/Si-p

7.1 Introducción

En esta fase de esta investigación, se pretendió construir un dispositivo de celda solar heterounión ITO/InAl-n/Si-p/Au. Se escoge realizar esta estructura debido a que la máxima eficiencia reportada para celdas heterounión InAl-n/Si-p es de alrededor del 1%, reportada en [38]. En tal investigación se seleccionó un espesor cercano a 100 nm, pero con un contacto eléctrico frontal semitransparente de $Ni_{0.99}Ti_{0.01}$. El objetivo principal fue evaluar el desempeño de un dispositivo similar, pero usando ITO en su contacto frontal. A nivel mundial todavía no existen celdas solares de este tipo. Por lo anterior, el objetivo de esta etapa fue obtener respuesta fotovoltaica por parte de la celda solar, más que obtener una eficiencia determinada, ya que para esto se deben realizar estudios experimentales y teóricos profundos, orientados a optimizar el dispositivo.

7.2 Condiciones de depósito

Con el fin de adecuar el equipo sputtering DC y los parámetros experimentales para producir depósitos de InAlN, se procedió a buscar las condiciones que producen capas semiconductoras. Se encontró que en las condiciones de la tabla 7.1 se produjeron películas homogéneas, y propiedades físicas adecuadas para el dispositivo.

Tabla 7-1: Condiciones experimentales que producen capas semiconductoras homogéneas de InAlN.

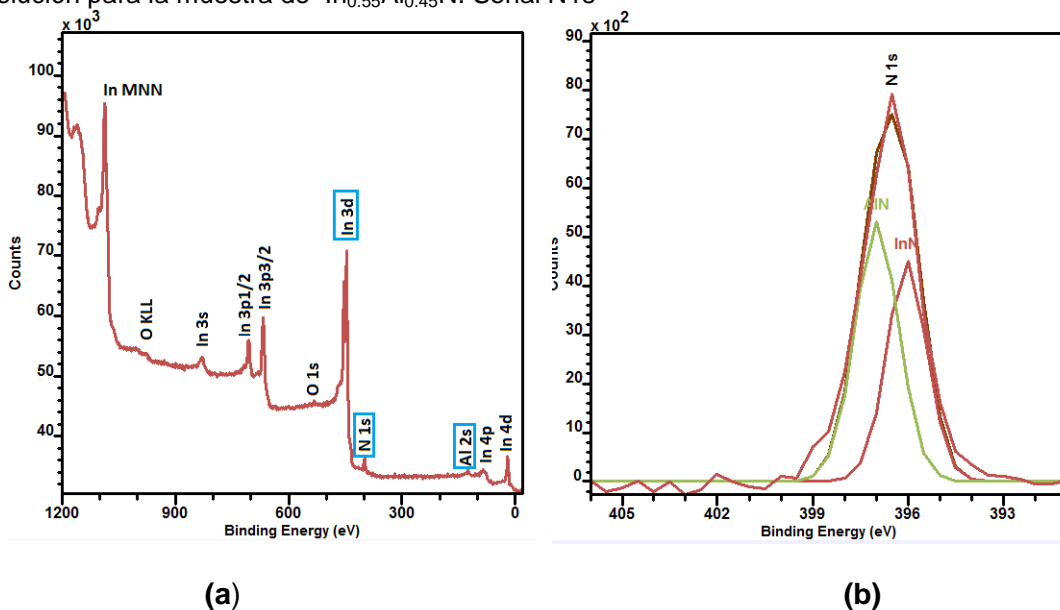
Potencia de trabajo (W)	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de N ₂ (sccm)	Sustrato	Presión de trabajo (mTorr)	Distancia blanco-sustrato (cm)	Presión base (torr)
[20,30]	5	10	Vidrio	[4,10]	15	3×10^{-6}

Como ilustración, a continuación se muestran los resultados para la muestra de 100 nm de espesor, depositada a una potencia de 22W, y presión de trabajo de 4 mTorr, la cual formará parte del dispositivo.

7.3 Caracterización química

Para analizar los elementos químicos presentes, así como el ambiente químico, se realizaron análisis de XPS. En la figura 7.1.a se aprecia el espectro obtenido, en función de la energía de enlace, donde se muestra la presencia de los elementos In, Al y N. Con el fin de verificar el ambiente químico, se realizó un espectro XPS de alta resolución para el nivel N1s. Los compuestos presentes son el AlN y el InN, con energías de enlace 397 eV y 396eV, respectivamente. Al realizar la cuantificación elemental se obtuvo una estequiometría de $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$. Se seleccionó $x=0.55$ debido a que esta capa presenta mayor coeficiente de absorción (figura 4.8.), 10 veces más concentración de portadores libres (figura 4.12.), 10 veces menos resistividad (figura 4.13.), y la movilidad es comparable (3 veces menos) a la óptima (figura 4.14.).

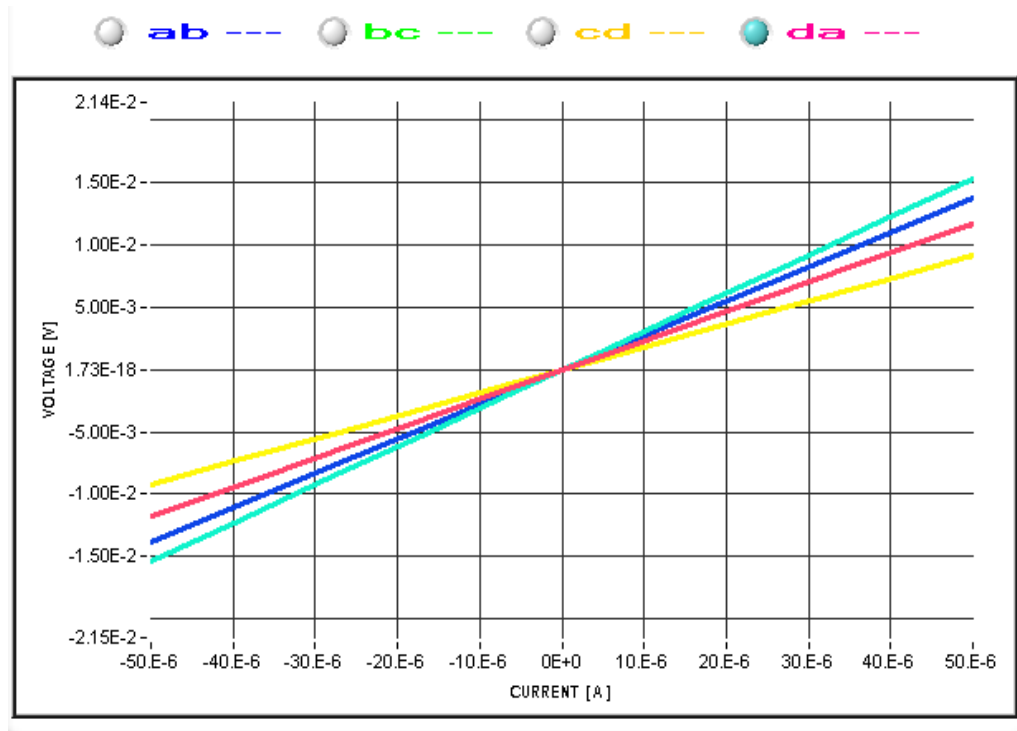
Figura 7-1: (a) Espectro survey XPS para las capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. (b). Espectro XPS de alta resolución para la muestra de $\text{In}_{0.55}\text{Al}_{0.45}\text{N}$. Señal N1s



7.4 Caracterización eléctrica

Con el fin de conocer las propiedades eléctricas de las muestras se realizó caracterización mediante la técnica de Efecto Hall. Para esto se puso contactos eléctricos de In-Sn la muestra.

Figura 7-2: Curvas Corriente - Voltaje, obtenidas para verificar contacto óhmico entre los contactos y la muestra.



La figura 7.2 evidencia que los contactos usados son óhmicos, y adecuados para realizar las medidas. Con base en esto, se obtuvo la concentración de portadores fue de -6×10^{20} electrones/cm³, donde el signo se refiere a que el material tiene conductividad tipo n. Este hecho confirma lo encontrado en todas las investigaciones anteriores. La conductividad fue de $3.47 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, valor que es muy significativo ya que una baja resistividad del semiconductor disminuye la resistencia en serie final de la celda solar. El mayor valor de movilidad de los portadores mayoritarios fue de $5.3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, la cual es más grande que en el silicio amorfo.

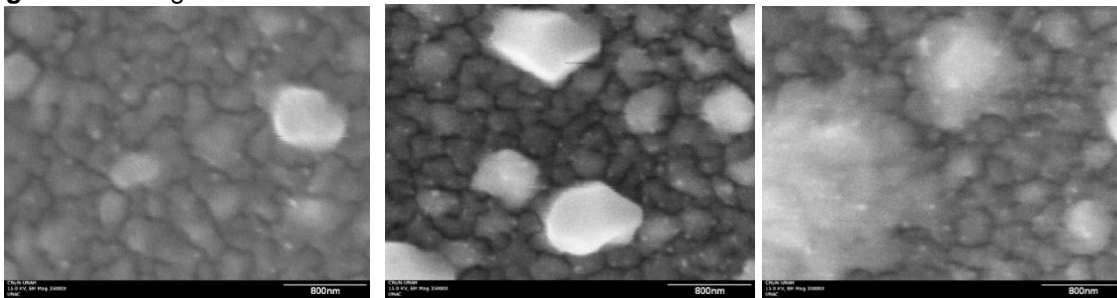
7.5 Diseño del contacto eléctrico posterior

Dado que la celda solar debe tener un contacto eléctrico metálico en la parte trasera, se postuló que la aleación metálica de InAl podía cumplir esa función. Para esto, se desarrolló el siguiente diseño experimental, con el fin de estudiar las propiedades morfológicas en función de la potencia.

Tabla 7-2: Diseño experimental para contacto eléctrico posterior

Muestra	Potencia de trabajo (W)	Flujo Ar (sccm)	Tiempo de depósito (min)	Presión de trabajo (Torr)
M7E	30	5	5	4×10^{-3}
M8E	45	5	5	4×10^{-3}
M9E	60	5	5	4×10^{-3}
M10E	15	5	5	4×10^{-3}
M11E	20	5	5	4×10^{-3}
M12E	25	5	5	4×10^{-3}
M13E	22	5	5	4×10^{-3}

En la figura 7.3 se observan las imágenes SEM de las muestras analizadas. Se puede apreciar que para potencias mayores o iguales a 30 W hay segregación de los elementos, lo que se representa en una distribución no uniforme de tamaños de partículas. Por lo tanto, en el rango de 15W a 25W se pueden sintetizar los contactos.

Figura 7-3: Imágenes SEM de las muestras analizadas.

a. M7E

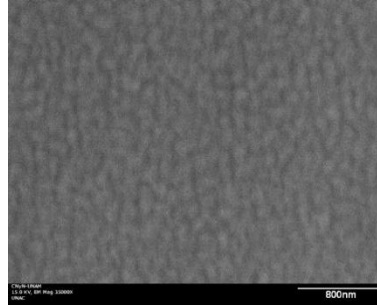
b. M8E

c. M9E

d. M10E

e. M11E

f. M12E



f. M12E

7.6 Diseño del contacto eléctrico frontal

El contacto eléctrico frontal debe ser un material conductor transparente, es decir, que tenga alta transmitancia de la luz visible. Para esto se propuso usar ITO. Las condiciones experimentales encontradas para sintetizarlo se listan en la tabla 7.3.

Tabla 7-3: Condiciones experimentales encontradas para sintetizar el contacto frontal

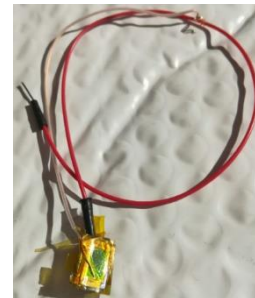
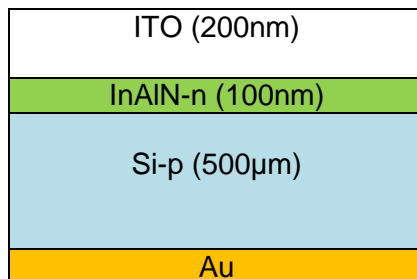
Muestra	Potencia de trabajo (W)	Flujo Ar (sccm)	Tiempo de depósito (min)	Presión de trabajo (Torr)
M36E	50	5	30	$8,27 \times 10^{-3}$

Al medir la resistividad mediante la técnica de efecto Hall, se obtuvo $2.5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, razón por la cual se procedió a realizar recocido a 300 grados centígrados por 30 minutos. Con este procedimiento, la resistividad bajó hasta $5.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, por lo cual se considera apto para el dispositivo.

7.7 Construcción de la celda solar heterounión InAl-Si

El dispositivo fotovoltaico construido se muestra en la figura 7.4.

Figura 7-4: Dispositivo fotovoltaico construido (a) Esquema (b) Foto

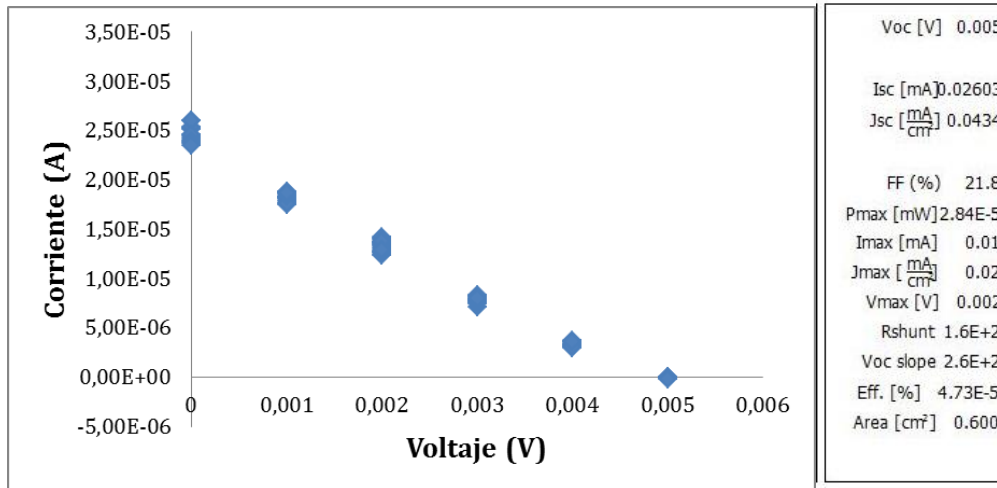


a

b

Al probar el dispositivo con un multímetro, en condiciones de sol a brillo medio, arroja un voltaje de 3.47 mV. También se evidenció comportamiento fotovoltaico cualitativo, al hacer sombra sobre su superficie repetidas veces, y observar como el voltaje caía hasta cero, y aumentaba. El dispositivo luego se envió a la Universidad de Texas para su caracterización, y la curva I-V obtenida se muestra en la figura 7.5.

Figura 7-5: Curva característica I-V obtenida para el dispositivo fotovoltaico. En la parte derecha se listan los parámetros correspondientes.



Como se puede apreciar, el dispositivo sí tiene respuesta fotovoltaica, aunque la eficiencia obtenida fue muy baja. Las razones para esto pueden radicar en la alta resistencia en serie, baja resistencia en paralelo, falta de pasivación de la superficie del silicio, alta resistencia eléctrica entre los contactos anterior y posterior del dispositivo, defectos en los materiales que constituyen el dispositivo (bordes de grano, dislocaciones, impurezas, etc).

En el siguiente capítulo, se usa el software simulador de celdas solares wxAMPS, con el fin de saber cuál sería el espesor óptimo de la capa de InAlN, y así maximizar la eficiencia de la celda solar en el futuro. Para esto se usaron los datos de las propiedades del InAlN obtenidas en la presente investigación.

7.8 Conclusión

Se logró construir una celda solar básica heterounión Si-p/InAlN-n, evidenciando que presenta el efecto fotovoltaico. Esto confirma que el InAlN tiene potenciales aplicaciones en celdas solares, para lo cual es necesario investigaciones futuras que permitan optimizar el dispositivo.

8. Conclusiones y recomendaciones

- Se estudiaron las propiedades químicas, físicas, estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de la aleación semiconductora InAlN, con posibles aplicaciones en celdas solares. El principal aporte radica en el hecho de usar diversas estrategias para obtener la aleación semiconductora mediante la técnica de sputtering, usando un solo blanco. Esto constituye un aporte significativo para la futura producción de celdas solares a bajo costo.
- Se logró obtener el material tanto por magnetrón Sputtering RF como por Sputtering DC; mediante el uso de un único blanco de InAl, y a temperatura ambiente. Así mismo, se logró sintetizar películas amorfas, policristalinas, y altamente cristalinas; lo cual permite alto grado de versatilidad en la metodología propuesta.
- Para realizar el estudio sistemático de las propiedades del material, se variaron principalmente tres parámetros en las capas de InAlN: La fracción molar x de InN en la aleación $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, el espesor, y por último el tipo de sustrato sobre el cual se depositan las capas. Como aspectos interesantes se destacan varios asuntos. El primero es la obtención de band-gaps (E_g) adecuados para emplear el material InAlN en la capa absorbente y la capa ventana de celdas solares. En segundo lugar, valores de coeficientes ópticos de absorción por encima de los asociados a materiales fotovoltaicos convencionales, lo cual permitiría usar espesores activos menores a los actuales. En tercer lugar, se reporta por primera vez la posibilidad de variar el E_g variando el espesor de la película, lo cual permitiría en un futuro usarse como factor beneficioso en celdas solares multiunión.

- Se construyó un dispositivo básico de celda solar heterounión tipo InAlN-n/Si-p. La posterior caracterización de la celda permitió evidenciar comportamiento fotovoltaico, y así conformar que la aleación $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ tiene potencial para su uso en celdas solares. Se usó el software simulador de celdas solares wxAMPS, con el fin de saber cuál sería el espesor óptimo de la capa de InAlN, con el fin de maximizar la eficiencia de la celda solar en el futuro. Para esto se usaron los datos de las propiedades del InAlN obtenidas en la presente investigación. El resultado evidencia que la máxima eficiencia de este dispositivo sería 19 %, cuando el espesor de la capa InAlN es de 600 nm. Sin embargo, se aclara que esta eficiencia sólo se obtendrá después de que a nivel mundial se logre madurar en el presente campo de investigación, tal como ha sucedido con las tecnologías fotovoltaicas actuales.

9. Difusión de los resultados de investigación

De la presente investigación se han derivado publicaciones, entre las cuales se encuentran:

“Structural, morphological, electrical and optical properties of amorphous InxAl1-xN thin films for photovoltaic applications”

Journal of Non-Crystalline Solids

Volume 499, 1 November 2018, Pages 328-336

“Effect of thickness on physical properties of InxAl1-xN thin films sputtered on glass for optoelectronic applications”

En proceso de publicación

“Effect of substrate on physical properties of InxAl1-xN thin films for optoelectronic applications”

En proceso de publicación

“THE PROMISE OF InAlN-n/Si-p HETEROJUNCTION SOLAR CELLS: A STUDY BY SIMULATION”

En proceso de publicación

“Design and construction of a heterojunction InAl-n/Si-p solar cell device”

En proceso de publicación

“Research and perspectives of novel InAIN/Si heterojunction solar cells”, poster.

Evento: SPI-Solar Power International and Energy Storage International Conferences

Solar Energy Industries Association (SEIA), Las Vegas-USA, año 2017

“Capas delgadas de InAIN para su posible uso en celdas solares”, ponente.

Evento: III Simposio de Nanociencias y Nanomateriales

Centro de Nanociencias y Nanotecnología - UNAM, México, año 2017

“La importancia futura de la energía solar para la industria y tecnología: una proyección nanotecnológica desde la Tecnoacademia”, ponente.

Evento: XIV Feria Tecnológica SENA

Universidad de Caldas, Manizales, año 2015

10. Referencias

- [1] M. C. Beard, J. M. Luther, y A. J. Nozik, «The promise and challenge of nanostructured solar cells», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, n.º 12, pp. 951-954, dic. 2014.
- [2] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. van Swaaij, y M. Zeman, *Solar Energy Physics of photovoltaic conversion technologies and systems*. UIT Cambridge.
- [3] Photon Consulting, «Data from Photon Consulting's Demand subscription». 2014.
- [4] International Renewable Energy Agency (IRENA), «RENEWABLE ENERGY TECHNOLOGIES: COST ANALYSIS SERIES, Volume 1: Power Sector, Solar Photovoltaics». 2012.
- [5] W. Shockley y H. J. Queisser, «Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells», *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n.º 3, pp. 510-519, mar. 1961.
- [6] G. Conibeer, «Third generation photovoltaics», en *Electronics System-Integration Technology Conference, 2008. ESTC 2008. 2nd*, 2008, pp. 45-50.
- [7] «NREL: National Center for Photovoltaics Home Page». [En línea]. Disponible en: <http://www.nrel.gov/ncpv/>. [Accedido: 22-nov-2015].
- [8] R.-H. Horng, M.-C. Tseng, S.-Y. Lien, R.-H. Horng, M.-C. Tseng, y S.-Y. Lien, «Reliability Analysis of III-V Solar Cells Grown on Recycled GaAs Substrates and an Electroplated Nickel Substrate, Reliability Analysis of III-V Solar Cells Grown on Recycled GaAs Substrates and an Electroplated Nickel Substrate», *Int. J. Photoenergy Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, 2013, p. e108696, dic. 2013.
- [9] J. Wu *et al.*, «Superior radiation resistance of In_{1-x}Ga_xN alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system», *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n.º 10, pp. 6477-6482, nov. 2003.
- [10] C. Yang *et al.*, «Photovoltaic effects in InGaN structures with p-n junctions», *Phys. Status Solidi A*, vol. 204, n.º 12, pp. 4288-4291, dic. 2007.
- [11] A. Bhuiyan, K. Sugita, A. Hashimoto, y A. Yamamoto, «InGaN Solar Cells: Present State of the Art and Important Challenges», *IEEE J. Photovolt.*, vol. 2, n.º 3, pp. 276-293, jul. 2012.
- [12] R. E. Jones *et al.*, «High efficiency InAlN-based solar cells», en *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08*, 2008, pp. 1-4.
- [13] «Quality High Purity Metals & High Purity Tellurium Manufacturer». [En línea]. Disponible en: <http://www.highpurity-metals.com/>. [Accedido: 12-sep-2019].
- [14] K. Kubota, Y. Kobayashi, y K. Fujimoto, «Preparation and properties of III-V nitride thin films», *J. Appl. Phys.*, vol. 66, n.º 7, pp. 2984-2988, oct. 1989.
- [15] T. Peng *et al.*, «Band gap bowing and refractive index spectra of polycrystalline Al_xIn_{1-x}N films deposited by sputtering», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n.º 17, pp. 2439-2441, oct. 1997.

-
- [16] J. Piprek, T. Peng, G. Qui, y J. O. Olowolafe, «Energy gap bowing and refractive index spectrum of AlInN and AlGaN», en *1997 IEEE International Symposium on Compound Semiconductors*, 1998, pp. 227-230.
- [17] J. Wu *et al.*, «Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys», *Solid State Commun.*, vol. 127, n.º 6, pp. 411-414, ago. 2003.
- [18] S. X. Li *et al.*, «Effects of hydrostatic pressure on optical properties of InN and In-rich group III-nitride alloys», *Phys. Status Solidi B*, vol. 241, n.º 14, pp. 3107-3112, nov. 2004.
- [19] R. Goldhahn *et al.*, «Detailed analysis of the dielectric function for wurtzite InN and In-rich InAlN alloys», *Phys. Status Solidi A*, vol. 203, n.º 1, pp. 42-49, ene. 2006.
- [20] W. Terashima, S.-B. Che, Y. Ishitani, y A. Yoshikawa, «Growth and Characterization of AlInN Ternary Alloys in Whole Composition Range and Fabrication of InN/AlInN Multiple Quantum Wells by RF Molecular Beam Epitaxy», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, n.º 6L, p. L539, jun. 2006.
- [21] R. J. Jr. Broesler, «Characterization of Novel Semiconductor Alloys for Band Gap Engineering», University of California, Berkeley, 2010.
- [22] T. Aschenbrenner *et al.*, «Optical and structural characterization of AlInN layers for optoelectronic applications», *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n.º 6, p. 063533, sep. 2010.
- [23] M. Androulidaki *et al.*, «Energy gaps and bowing parameters of InAlGaIn ternary and quaternary alloys», *Phys. Status Solidi C*, vol. 3, n.º 6, pp. 1866-1869, jun. 2006.
- [24] Q. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, y H. Ogawa, «Structural and Optical Properties of AlInN Films Grown on Sapphire Substrates», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, n.º 1S, p. 612, ene. 2008.
- [25] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, y A. Yamamoto, «Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties», *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n.º 5, pp. 2779-2808, ago. 2003.
- [26] L. F. J. Piper, T. D. Veal, C. F. McConville, H. Lu, y W. J. Schaff, «Origin of the n-type conductivity of InN: The role of positively charged dislocations», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n.º 25, p. 252109, jun. 2006.
- [27] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, y J. Pollmann, «Native defects and impurities in InN: First-principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials», *Phys. Rev. B*, vol. 61, n.º 12, pp. R7846-R7849, mar. 2000.
- [28] E. A. Davis, S. F. J. Cox, R. L. Lichti, y C. G. Van de Walle, «Shallow donor state of hydrogen in indium nitride», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n.º 4, pp. 592-594, ene. 2003.
- [29] X. M. Duan y C. Stampfl, «Defect complexes and cluster doping of InN: First-principles investigations», *Phys. Rev. B*, vol. 79, n.º 3, p. 035207, ene. 2009.

- [30] D. C. Look, H. Lu, W. J. Schaff, J. Jasinski, y Z. Liliental-Weber, «Donor and acceptor concentrations in degenerate InN», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n.º 2, pp. 258-260, ene. 2002.
- [31] H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, y C. E. Stutz, «Surface charge accumulation of InN films grown by molecular-beam epitaxy», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n.º 11, pp. 1736-1738, mar. 2003.
- [32] H. Wang *et al.*, «Investigation on the structural origin of n-type conductivity in InN films», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n.º 13, p. 135403, jun. 2008.
- [33] M. Xie, «Structural and elastic properties of InN and InAlN with different surface orientations and doping», 2012.
- [34] J. Wu, «When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives», *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n.º 1, p. 011101, jul. 2009.
- [35] T.-S. Yeh, J.-M. Wu, y W.-H. Lan, «Electrical properties and optical bandgaps of AlInN films by reactive sputtering», *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n.º 24, pp. 5308-5311, dic. 2008.
- [36] H. He *et al.*, «Structure and optical properties of InN and InAlN films grown by rf magnetron sputtering», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 21, n.º 7, pp. 676-681, sep. 2009.
- [37] H. He *et al.*, «Band gap energy and bowing parameter of In-rich InAlN films grown by magnetron sputtering», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n.º 6, pp. 1812-1816, ene. 2010.
- [38] H. F. Liu, C. C. Tan, G. K. Dalapati, y D. Z. Chi, «Magnetron-sputter deposition of high-indium-content n-AlInN thin film on p-Si(001) substrate for photovoltaic applications», *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n.º 6, p. 063114, sep. 2012.
- [39] 吕默 M. L., C. Dong, y 王一丁 Y. W., «Proposal and achievement of a relatively Al-rich interlayer for In-rich Al_xIn_{1-x}N films deposition», *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, vol. 28, n.º 5, pp. 868-875, oct. 2013.
- [40] X. Chen *et al.*, «Characterization of MG-doped InGaN and InAlN alloys grown by MBE for solar applications», en *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08*, 2008, pp. 1-6.
- [41] K. D. Matthews, X. Chen, D. Hao, W. J. Schaff, y L. F. Eastman, «MBE growth and characterization of Mg-doped InGaN and InAlN», *Phys. Status Solidi C*, vol. 5, n.º 6, pp. 1863-1865, may 2008.
- [42] R. E. Jones *et al.*, «Properties of native point defects in In_{1-x}Al_xN alloys», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n.º 9, p. 095406, may 2009.
- [43] S. Kim *et al.*, «Carrier transport properties of Mg-doped InAlN films», *Electron. Lett.*, vol. 48, n.º 20, pp. 1306-1308, sep. 2012.
- [44] V. Cimalla *et al.*, «Correlation between strain, optical and electrical properties of InN grown by MBE», *Phys. Status Solidi C*, vol. 0, n.º 7, pp. 2818-2821, 2003.
- [45] «Mesoscopic Electronics in Solid State Nanostructures, 3rd Edition», *Wiley.com*. [En línea]. Disponible en: <https://www.wiley.com/en-us/Mesoscopic+Electronics+in+Solid+State+Nanostructures%2C+3rd+Edition> n-p-9783527409327. [Accedido: 15-abr-2019].

- [46] W. Shockley, «On the Surface States Associated with a Periodic Potential», *Phys. Rev.*, vol. 56, n.º 4, pp. 317-323, ago. 1939.
- [47] V. N. Brudnyi, «BN, AlN, GaN, InN: Charge Neutrality Level, Surface, Interfaces, Doping», *Russ. Phys. J.*, vol. 59, n.º 12, pp. 2186-2190, abr. 2017.
- [48] P. D. C. King *et al.*, «Determination of the branch-point energy of InN: Chemical trends in common-cation and common-anion semiconductors», *Phys. Rev. B*, vol. 77, n.º 4, p. 045316, ene. 2008.
- [49] C. G. V. de Walle y J. Neugebauer, «Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions», *Nature*, vol. 423, n.º 6940, p. 626, jun. 2003.
- [50] Q. Guo, A. Okada, H. Kidera, M. Nishio, y H. Ogawa, «Growth of AlInN on (111)GaAs Substrates», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, n.º 11B, p. L1143, nov. 2000.
- [51] Q. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, y H. Ogawa, «Optical Bandgap Energy of Wurtzite In-Rich AlInN Alloys», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n.º 2B, p. L141, feb. 2003.
- [52] T. Seppänen, P. O. Å. Persson, L. Hultman, J. Birch, y G. Z. Radnóczy, «Magnetron sputter epitaxy of wurtzite Al_{1-x}In_xN(0.1<x<0.9) by dual reactive dc magnetron sputter deposition», *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n.º 8, p. 083503, abr. 2005.
- [53] C. J. Dong *et al.*, «Growth of well-oriented Al_xIn_{1-x}N films by sputtering at low temperature», *J. Alloys Compd.*, vol. 479, n.º 1-2, pp. 812-815, jun. 2009.
- [54] Y.-H. Wu *et al.*, «Indium-rich InAlN films on GaN/sapphire by molecular beam epitaxy», *Mater. Res. Express*, vol. 1, n.º 1, p. 015904, mar. 2014.
- [55] M. T. Hardy, D. F. Storm, N. Nepal, D. S. Katzer, B. P. Downey, y D. J. Meyer, «Indium incorporation dynamics in N-polar InAlN thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on freestanding GaN substrates», *J. Cryst. Growth*.
- [56] S. Y. Huang *et al.*, «Separated Al_xIn_{1-x}N quantum dots grown by plasma-reactive co-sputtering», *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 31, n.º 2, pp. 200-203, mar. 2006.
- [57] W.-C. Chen, Y.-H. Wu, C.-Y. Peng, C.-N. Hsiao, y L. Chang, «Effect of In/Al ratios on structural and optical properties of InAlN films grown on Si(100) by RF-MOMBE», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, n.º 1, p. 204, 2014.
- [58] N. Afzal, M. Devarajan, y K. Ibrahim, «Effects of indium mole fraction on the physical characteristics of magnetron sputtered In_xAl_{1-x}N films», *J. Alloys Compd.*, vol. 652, pp. 407-414, dic. 2015.
- [59] M. Alizadeh *et al.*, «Structural ordering, morphology and optical properties of amorphous Al_xIn_{1-x}N thin films grown by plasma-assisted dual source reactive evaporation», *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 741-747, may 2015.
- [60] T.-T. Kang, M. Yamamoto, M. Tanaka, A. Hashimoto, y A. Yamamoto, «Effect of gas flow on the growth of In-rich AlInN films by metal-organic chemical vapor deposition», *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n.º 5, p. 053525, sep. 2009.

- [61] C. Hums *et al.*, «Metal-organic vapor phase epitaxy and properties of AlInN in the whole compositional range», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n.º 2, p. 022105, ene. 2007.
- [62] C. Hums *et al.*, «MOVPE Growth and Characterization of AlInN FET Structures on Si(111)», en *Symposium C – Advances in GaN, GaAs, SiC and Related Alloys on Silicon Substrates*, 2008, vol. 1068.
- [63] A. Yamamoto, K. Sugita, A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, y N. Narita, «Metal-organic vapor-phase epitaxial growth of InGaN and InAlN for multi-junction tandem solar cells», *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 2, n.º 2, pp. 1-9, abr. 2013.
- [64] Q.-F. Han, C.-H. Duan, G.-P. Du, y W.-Z. Shi, «Structural and electrical properties of Al_xIn_{1-x}N (0.10 ≤ x ≤ 0.94) films grown on sapphire substrates», *J. Mater. Res.*, vol. 25, n.º 09, pp. 1842–1846, 2010.
- [65] Y. Houchin, A. Hashimoto, y A. Yamamoto, «Atmospheric-pressure MOVPE growth of In-rich InAlN», *Phys. Status Solidi C*, vol. 5, n.º 6, pp. 1571-1574, may 2008.
- [66] S. Fernández-Garrido, Ž. Gačević, y E. Calleja, «A comprehensive diagram to grow InAlN alloys by plasma-assisted molecular beam epitaxy», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n.º 19, p. 191907, nov. 2008.
- [67] M. Katsikini *et al.*, «Effect of composition on the bonding environment of In in InAlN and InGaN epilayers», *Phys. Status Solidi A*, vol. 205, n.º 11, pp. 2593-2597, nov. 2008.
- [68] M. Katsikini, J. Arvanitidis, D. Christofilos, S. Ves, A. Adikimenakis, y A. Georgakilas, «Raman scattering of In_xAl_{1-x}N alloys with 0.2 < x < 0.9», *Phys. Status Solidi C*, vol. 7, n.º 1, pp. 76-79, ene. 2010.
- [69] P. D. C. King, T. D. Veal, W. J. Schaff, y C. F. McConville, «Surface electronic properties of Mg-doped InAlN alloys», *Phys. Status Solidi B*, vol. 246, n.º 6, pp. 1169-1172, jun. 2009.
- [70] Q. Han, C. Duan, G. Du, W. Shi, y L. Ji, «Magnetron Sputter Epitaxy and Characterization of Wurtzite AlInN on Si(111) Substrates», *J. Electron. Mater.*, vol. 39, n.º 5, pp. 489-493, feb. 2010.
- [71] S. Dasgupta, Nidhi, S. Choi, F. Wu, J. S. Speck, y U. K. Mishra, «Growth, Structural, and Electrical Characterizations of N-Polar InAlN by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy», *Appl. Phys. Express*, vol. 4, n.º 4, p. 045502, abr. 2011.
- [72] C.-L. Hsiao *et al.*, «Spontaneous Formation of AlInN Core–Shell Nanorod Arrays by Ultrahigh-Vacuum Magnetron Sputter Epitaxy», *Appl. Phys. Express*, vol. 4, n.º 11, p. 115002, nov. 2011.
- [73] R.-S. Chen, C.-C. Tang, C.-L. Hsiao, P. O. Holtz, y J. Birch, «Electronic transport properties in aluminum indium nitride nanorods grown by magnetron sputter epitaxy», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, Part B, pp. 625-628, nov. 2013.
- [74] S. Zhang, B. Liu, J. Y. Yin, H. H. Sun, Z. H. Feng, y L. C. Zhao, «Growth mechanism of vertical compositional inhomogeneities in AlInN films», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, n.º 7, p. 075405, feb. 2011.

- [75] Y. Lijun, W. Tongbo, Y. Jianchang, L. Zhe, W. Junxi, y L. Jinmin, «MOCVD epitaxy of InAlN on different templates», *J. Semicond.*, vol. 32, n.º 9, p. 093001, sep. 2011.
- [76] S. Schulz, M. A. Caro, L.-T. Tan, P. J. Parbrook, R. W. Martin, y E. P. O'Reilly, «Composition dependent band gap and band edge bowing in AlInN: A combined theoretical and experimental study», *Appl. Phys. Express*, vol. 6, n.º 12, p. 121001, dic. 2013.
- [77] L. Bo *et al.*, «Unstrained InAlN/GaN heterostructures grown on sapphire substrates by MOCVD», *J. Semicond.*, vol. 35, n.º 11, p. 113005, nov. 2014.
- [78] Q. X. Guo, Y. Okazaki, Y. Kume, T. Tanaka, M. Nishio, y H. Ogawa, «Reactive sputter deposition of AlInN thin films», *J. Cryst. Growth*, vol. 300, n.º 1, pp. 151-154, mar. 2007.
- [79] L. F. Jiang, W. Z. Shen, y Q. X. Guo, «Temperature dependence of the optical properties of AlInN», *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n.º 1, p. 013515, jul. 2009.
- [80] L. F. Jiang, J. F. Kong, W. Z. Shen, y Q. X. Guo, «Temperature dependence of Raman scattering in AlInN», *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n.º 11, p. 113514, jun. 2011.
- [81] H. F. Liu, S. B. Dolmanan, S. Tripathy, G. K. Dalapati, C. C. Tan, y D. Z. Chi, «Effects of AlN thickness on structural and transport properties of In-rich n-AlInN/AlN/p-Si(0 0 1) heterojunctions grown by magnetron sputtering», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n.º 9, p. 095106, mar. 2013.
- [82] N. Afzal, M. Devarajan, y K. Ibrahim, «Growth of polycrystalline indium aluminum nitride thin films on silicon (111) substrates», *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, pp. 975-984, nov. 2014.
- [83] N. Afzal, M. Devarajan, y K. Ibrahim, «Synthesis of aluminium indium nitride (AlInN) thin films by stacked elemental layers method», *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, vol. 67, n.º 01, jul. 2014.
- [84] N. Afzal, M. Devarajan, S. Subramani, y K. Ibrahim, «Structural and surface analysis of AlInN thin films synthesized by elemental stacks annealing», *Mater. Res. Express*, vol. 1, n.º 2, p. 026403, abr. 2014.
- [85] C. Besleaga *et al.*, «Physical properties of Al_xIn_{1-x}N thin film alloys sputtered at low temperature», *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n.º 15, p. 153509, oct. 2014.
- [86] «Reactive_S.jpg (Imagen JPEG, 421 x 273 píxeles)». [En línea]. Disponible en: <http://cfile8.uf.tistory.com/image/1850E2394E57863E13F222>. [Accedido: 30-nov-2015].
- [87] «working-principle-sputtering.png (Imagen PNG, 872 x 544 píxeles)». [En línea]. Disponible en: <http://www.polifab.polimi.it/wp-content/uploads/2015/06/working-principle-sputtering.png>. [Accedido: 30-nov-2015].
- [88] R. Messier, A. P. Giri, y R. A. Roy, «Revised structure zone model for thin film physical structure», *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 2, n.º 2, pp. 500-503, abr. 1984.

- [89] J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [90] J. A. Pérez Taborda, J. C. Caicedo, M. Grisales, W. Saldarriaga, y H. Riascos, «Deposition pressure effect on chemical, morphological and optical properties of binary Al-nitrides», *Opt. Laser Technol.*, vol. 69, n.º Supplement C, pp. 92-103, jun. 2015.
- [91] M. Alizadeh *et al.*, «Photoelectrochemical behavior of Al_xIn_{1-x}N thin films grown by plasma-assisted dual source reactive evaporation», *J. Alloys Compd.*, vol. Complete, n.º 670, pp. 229-238, 2016.
- [92] «CRC Handbook of Chemistry and Physics 76th Edition», *CRC Press*, 08-jun-1995. [En línea]. Disponible en: <https://www.crcpress.com/CRC-Handbook-of-Chemistry-and-Physics-76th-Edition/Lide/p/book/9780849304767>. [Accedido: 20-nov-2017].
- [93] L. Rosenberger, R. Baird, E. McCullen, G. Auner, y G. Shreve, «XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy», *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, n.º 9, pp. 1254-1261, sep. 2008.
- [94] «Thermo Scientific XPS». [En línea]. Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/aluminum.php>. [Accedido: 22-nov-2017].
- [95] D. Manova, V. Dimitrova, W. Fukarek, y D. Karpuzov, «Investigation of d.c.-reactive magnetron-sputtered AlN thin films by electron microprobe analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and polarised infra-red reflection», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 106, n.º 2-3, pp. 205-208, ago. 1998.
- [96] A. Mahmood *et al.*, «Optical and surface analysis of DC-reactive sputtered AlN films», *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, n.º 8, pp. 1315-1321, ago. 2003.
- [97] C.-H. Chung *et al.*, «Radio frequency magnetron sputter-deposited indium tin oxide for use as a cathode in transparent organic light-emitting diode», *Thin Solid Films*, vol. 491, n.º 1, pp. 294-297, nov. 2005.
- [98] T. Aviles *et al.*, «Recent developments in amorphous sputtered ITO thin films acting as transparent front contact layer of CIGS solar cells for energy autonomous wireless microsystems», *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 001235-001237, jun. 2011.
- [99] Y. A. Kryukov, N. J. Podraza, R. W. Collins, y J. G. Amar, «Experimental and theoretical study of the evolution of surface roughness in amorphous silicon films grown by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition», *Phys. Rev. B*, vol. 80, n.º 8, p. 085403, ago. 2009.
- [100] «Absorption Coefficient | PVEducation». [En línea]. Disponible en: <http://www.pveducation.org/pvc/drom/absorption-coefficient>. [Accedido: 27-nov-2017].
- [101] T. Peng *et al.*, «Band gap bowing and refractive index spectra of polycrystalline Al_xIn_{1-x}N films deposited by sputtering», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n.º 17, pp. 2439-2441, oct. 1997.
- [102] R. Weingärtner, J. Guerra, O. Erlenbach, G. Gálvez de la Puente, F. De Zela, y A. Winnacker, «Bandgap engineering of the amorphous wide bandgap semiconductor (SiC) 1-x (AlN) x doped with terbium and its optical

- emission properties», *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.*, vol. 174, pp. 114-118, oct. 2010.
- [103] W. Walukiewicz *et al.*, «Optical properties and electronic structure of InN and In-rich group III-nitride alloys», *J. Cryst. Growth*, vol. 269, pp. 119-127, ago. 2004.
- [104] C. Besleaga *et al.*, «Physical properties of Al_xIn_{1-x}N thin film alloys sputtered at low temperature», *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n.º 15, p. 153509, oct. 2014.
- [105] R. J. Broesler, «Characterization of Novel Semiconductor Alloys for Band Gap Engineering - eScholarship», UC Berkeley, 2010.
- [106] I. Gorczyca, S. P. Łepkowski, T. Suski, N. E. Christensen, y A. Svane, «Influence of indium clustering on the band structure of semiconducting ternary and quaternary nitride alloys», *Phys. Rev. B*, vol. 80, n.º 7, p. 075202, ago. 2009.
- [107] T.-S. Yeh, J.-M. Wu, y W.-H. Lan, «Electrical properties and optical bandgaps of AlInN films by reactive sputtering», *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n.º 24, pp. 5308-5311, dic. 2008.
- [108] M. Lü, C. Dong, y Y. Wang, «Proposal and achievement of a relatively Al-rich interlayer for In-rich Al_xIn_{1-x}N films deposition», *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, vol. 28, n.º 5, pp. 868-875, oct. 2013.
- [109] N. Afzal, M. Devarajan, y K. Ibrahim, «Effect of film thickness on the surface, structural and electrical properties of InAlN films prepared by reactive co-sputtering», *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 43, pp. 96-103, mar. 2016.
- [110] N. Afzal, M. Devarajan, y K. Ibrahim, «Effects of indium mole fraction on the physical characteristics of magnetron sputtered In_xAl_{1-x}N films», *J. Alloys Compd.*, vol. 652, pp. 407-414, dic. 2015.
- [111] R. Sathyamoorthy, C. Sharmila, K. Natarajan, y S. Velumani, «Influence of annealing on structural and optical properties of Zn₃P₂ thin films», *Mater. Charact.*, vol. 58, n.º 8, pp. 745-749, ago. 2007.
- [112] S. Dhawan, A. G. Vedeshwar, y R. P. Tandon, «Correlation of optical energy gap with the nearest neighbour short range order in amorphous V₂O₅ films», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, n.º 21, p. 215404, 2011.
- [113] L. F. Mulcué Nieto *et al.*, «Structural, morphological, electrical and optical properties of amorphous In_xAl_{1-x}N thin films for photovoltaic applications», *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 499, pp. 328-336, nov. 2018.

11. Anexo: Publicaciones y eventos

failure and safety risks. Module accelerated sequential aging tests (MAST) have been developed in lab by correlating the field failure modes and mechanisms to lab test results. MASTs can be a good lab test method to evaluate the reliability of module and guide material selection for module design.

3.2.2 RESEARCH AND PERSPECTIVES OF NOVEL INALN/SI HETEROJUNCTION SOLAR CELLS

L. F. Mulcúe Nieto, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín
W. Saldarriaga, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín
W. de la Cruz, Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM
E. Restrepo, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
N. Sanchez, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Tecno Academia SENA seccional Caldas
S. Mendoza, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
N. Duarte, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

OBJECTIVE

The Nitride of Indium and Aluminum (InAlN) was postulated as an excellent candidate to produce solar cells in the year 2008. In the present research InAlN thin layers were studied and simulated for its possible use in novel InAlN/Si heterojunction solar cells. The objective of this research is to demonstrate the technical feasibility of InAlN-based solar cells to academy and industry.

METHODS

In the experimental part, thin layers of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ were deposited on glass by RF Sputtering Magnetron. The deposition parameters were: power between 40W and 48W, the working pressure of 6×10^{-3} Torr, the deposition time of 40 minutes and the substrate temperature of 50 °C. The optical, chemical, structural, morphological, and electrical properties were characterized by the UV-VIS spectrophotometry, XRD, XPS, SEM, AFM, and Hall Effect techniques. In addition, the AMPS software was used to predict the behavior of

a InAlN/Si heterojunction solar cell. At this stage the short-circuit current I_{sc} , open-circuit voltage V_{oc} , fill factor FF, and device efficiency η were obtained.

RESULTS

The band gap energy of the InAlN layers had values between 1.9 eV and 2.3 eV, that correspond to the solar visible spectrum. XRD graphs showed an amorphous structure in all the films. The thickness of the films were approximately 500 nm. By simulating, the InAlN/Si heterojunction solar cell had a η of 5.2%. This means that the basic device works as a solar cell. The possible physical design parameters that could be adjusted to increase efficiency were discussed.

CONCLUSION

Amorphous $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ layers were obtained with $0.55 \leq x \leq 0.60$

- » Eg values are indicated for use in solar cells (1.9eV and 2.3eV).
- » The values of Eg as a function of x are between the reported values in previous research.
- » The absorption coefficients were high, with respect to the materials used in current solar cells.
- » The experimental and theoretical research of InAlN layers allowed concluding that this material can be used to develop novel InAlN/Si heterojunction solar cells.
- » The obtained efficiency of the device was 5.2%, and confirms that this material is a good candidate for novel solar cells.
- » These results are very important, in order to highlight the promising future of this technology, and to increase the interest to photovoltaics manufacturers.

3.2.3 ANTIMONY FREE SOLAR GLASS

Ramaswami Velayudhanpillai,
Wholetime Director,
Borosil Glass Works Limited

OBJECTIVE

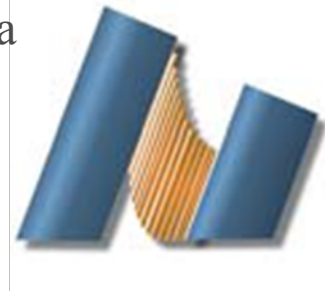
To successfully manufacture solar glass without Antimony.

METHODS

Solar glass manufacturers manipulate the iron content so that most of the iron is converted to ferric. This is done by minimizing the redox ratio of ferrous to ferric by addition of certain minor elements such as cerium, antimony and



Centro de Nanociencias y Nanotecnología



Ensenada, Baja California a 08 de Mayo de 2017

Estimado(a) L. F. Mulcúe Nieto,

Me es grato comunicarle que el siguiente trabajo ha sido aceptado para su presentación en la modalidad de **PONENCIA ORAL** en el marco del **III Simposio de Nanociencias y Nanomateriales**:

Título del trabajo: Capas delgadas de InAlN para su posible uso en celdas solares

Autores: L. F. Mulcúe Nieto, W. de la Cruz, W. Saldarriaga E. Restrepo, N. Sanchez, S. Mendoza, N. Duarte

Número de registro: IND020

Como es de su conocimiento el simposio se llevará a cabo en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México en Ensenada, Baja California del 13 al 16 de junio del presente año.

Favor de verificar en la sección “Programa” de la página de internet: <https://www.cnyn.unam.mx/simposio/> la fecha y hora de su presentación. Le pedimos por favor que al inicio de su sesión entregue a los miembros del comité organizador una copia de su presentación en formato power point o similar.

Cualquier duda o comentario, favor de enviar un correo a la siguiente dirección electrónica: simposio@cnyn.unam.mx

ATENTAMENTE



**COMITÉ ORGANIZADOR
III SIMPOSIO DE NANOCIENCIAS Y NANOMATERIALES
13 al 16 de Junio de 2017
Ensenada, B.C.**



XIV
JORNADAS DE INGENIERÍA
TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN

Manizales, 19 de Octubre del 2015.

Señor:

Luis Fernando Mulcúe Nieto

Reciba un cordial saludo:

Tenemos el gusto de confirmar su participación en las Jornadas de Ingeniería, Innovación y Tecnología a realizarse del 20 al 22 de Octubre del 2015 entre Universidad de Caldas y la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, con las siguientes actividades:

Nombre: LA IMPORTANCIA FUTURA DE LA ENERGÍA SOLAR PARA LA INDUSTRIA Y TECNOLOGÍA

Fecha: Miércoles 21 de octubre

Lugar: Carlos Nader.

Aforo: 100 personas.

Hora: 8:30 AM - 9:30 AM

Agradecemos de antemano hacer parte de este evento. Puede ver la programación en jornadas-ingenieria.gitir.co

Cordialmente.

Daniel Esteban García Gaviria
Comité Organizador Jornadas de Ingeniería, Tecnología e Innovación.
3184004431



FACULTAD DE
INGENIERÍAS





Structural, morphological, electrical and optical properties of amorphous $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ thin films for photovoltaic applications

L.F. Mulcué Nieto^{a,b,*}, W. Saldarriaga^a, W. de la Cruz^c, E. Restrepo^d,
Carlos Daniel Acosta-Medina^d, N. Sanchez^e, S. Mendoza^d, N. Duarte^d, Llanos Mora-López^f

^a Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Calle 59 A N 63-20, Medellín, Antioquia, Colombia

^b Universidad Autónoma de Manizales, Antigua Estación de Ferrocarril, Manizales, Caldas, Colombia

^c Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM, Carretera Tijuana-Ensenada Km. 107, C.P. 22860, Ensenada, B.C., Mexico

^d Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Carrera 27 # 64-60, Manizales, Caldas, Colombia

^e Grupo de investigación EAYER, Centro de automatización Industrial, SENA Regional Caldas, Manizales, Caldas, Colombia

^f Departamento de Lenguajes y Ciencias de la Computación, ETSI Informática, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

InAlN
Indium and aluminum nitride
Thin film solar cells
Group III nitrides
Amorphous semiconductors

ABSTRACT

The indium and aluminum nitride ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$) semiconductor material was postulated in 2008 as an excellent candidate to produce solar cells. In this research, amorphous layers of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.55 \leq x \leq 0.60$) were synthesized using the RF sputtering magnetron technique, and then studied for their possible use in photovoltaic applications. Physical, structural, morphological, optical, and electrical properties were studied. The amorphousness was checked by XRD diffractograms. Samples have very smooth surfaces, with very low roughness values, according to AFM and SEM techniques.

Electrical properties of the InAlN films were studied using Van Der Pauw technique and Hall Effect parameters. The volumetric carrier concentration decreases when InN fraction mole increases. The mobility values range between 6×10^{-2} and $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which are lower than those obtained for crystalline and polycrystalline samples. The obtained band gap values could be used in both the absorbing layer and the window layer in solar cells (1.9 eV–2.3 eV). Interestingly, this figures of E_g are very close to the previously obtained values for polycrystalline samples. The optical absorption coefficients were high compared to the materials currently used in solar cells ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$). This implies the possibility of using thinner layers in photovoltaic devices based on $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

1. Introduction

III-nitrides are interesting materials [1], and the Indium and Aluminum nitride ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$) ternary alloy arouses increasing interest in the industry due to its potential applications in optoelectronic and photovoltaic devices [2]. Sputtering technique is very promising for developing InAlN-type thin layers for future applications to solar cells, due to its low cost and high industrial scalability. In addition, latest researches have shown that this technique has a great advantage over epitaxial techniques, due to high concentrations of In can be managed without showing segregation [3]. Therefore, some research groups worldwide have obtained InAlN through RF Magnetron Sputtering, Asians standing out. In the first years (1989–2008), studies were oriented to possible applications in laser devices. In more recent times, it has been directed towards the possible application in multi-junction solar cells.

In 2009, Dong et al. [4] grew $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ layers on sapphire, Si (111), and glass substrates using AlN as buffer layer. They used a single InAl target, and claim that it is possible to grow this material with crystalline structure, suitable electrical properties, and at low cost through RF Sputtering. That same year, Jiang et al. [5] studied the optical properties of $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.4$ y 1) layers as a function of temperature. In 2011, the this group [6] used similar growth conditions, obtaining $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.53$) layers.

In 2010, He et al. [7, 8] analyzed the structural, morphological and optical properties of 200 nm layers type $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0.7 \leq x \leq 1$) on quartz glass substrates. They showed that when substrate temperature exceeds 500°C there is In segregation. It was deduced that carrier density is between 10^{20} cm^{-3} and 10^{21} cm^{-3} .

In 2012 Liu et al. [9] developed $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.72$) layers on substrates of p-type Si(001), and sapphire. They used a single InAl

* Corresponding author at: Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Calle 59 A N 63-20, Medellín, Antioquia, Colombia.

E-mail address: lfmulcuen@unal.edu.co (L.F. Mulcué Nieto).

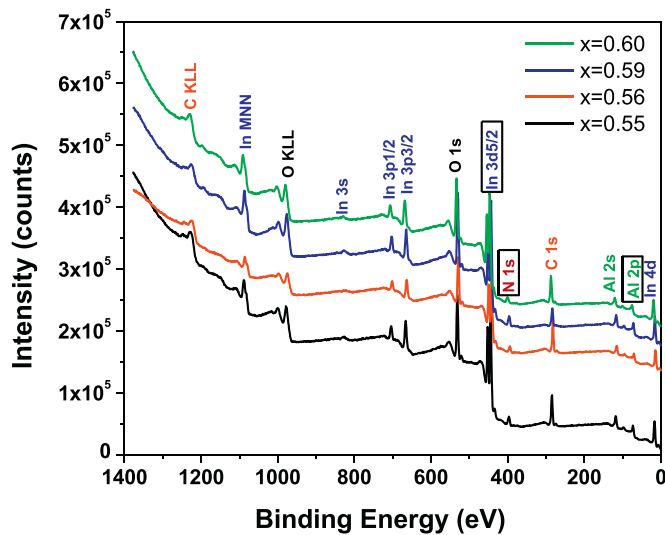


Fig. 1. XPS Survey spectrum for $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ layers, deposited on glass substrate for different Indium molar fractions “ x ”. The spectral intensity has been shifted to improve the observation.

target at a power of 100 W for 120 min, obtaining a thickness of 90 nm. Using the Hall Effect, they determined n-type conductivity, with a carrier concentration of $4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Similarly, Lu [10] et al. obtained $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.76$) using Si (111) and sapphire (0001) substrates. They implemented an Al-rich bilayer buffer InAlN/AlN type, highlighting the fact that this configuration significantly improves the structural quality of the film. The band gap Energy reported was 1.2 eV. N-type conductivity was determined by Hall Effect, with a carrier concentration of 10^{19} cm^{-3} .

In 2014, Besleaga et al. [11] reported $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) layers on glass, and other flexibles substrates. In order to vary the concentration they only modified the deposit atmosphere composition, maintaining a single InAl target, with the substrate at room temperature.

Because of the $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloy has potential applications in solar cells, a research of the properties in its amorphous state has significant importance. In the present work the RF Magnetron Sputtering technique was used to deposit amorphous InAlN films. The physical, structural, morphological, optical, and electrical properties of the semiconductor alloy InAlN were studied. The objective is to describe their behavior when they are deposited on glass substrates, with a view to their future application in thin film solar cells.

2. Methodology

Thin films of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ were grown on glass substrates using the reactive RF Magnetron Sputtering technique. Water and soap were first used, followed by drying, and finally acetone and alcohol to clean the samples. After cleaning the samples, they were placed inside the magnetron sputtering chamber, which was subjected to a vacuum of 10^{-5} Torr. A mixture of gas Ar and N_2 was injected into the chamber at a pressure ratio of 2:3, respectively. A 50%–50% In–Al target, 99.99% purity, and 1 in. diameter was used. The target-substrate distance was 5 cm. The working power had range between 40 W and 48 W. Morphological analysis was performed using the JEOL JSM-5300 scanning electron microscope (SEM), at a magnification of $35,000 \times$. Surface topography and roughness were studied using the XE-70 Park

System atomic force microscope (AFM). PHI 548 X-ray photoelectron spectroscopy technique (XPS) was used to obtain information about the atomic bonds and stoichiometry present in the semiconductor alloy $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Structural investigations of the films were carried out using the Panalytical X'pert Pro MRD high resolution diffractometer (HDXRD). Optical properties were characterized by means of the Ultraviolet/Visible Spectroscopy technique (UV-VIS), using a CINTRA 202 equipment. Electrical properties were evaluated using the Van der Pauw technique of Hall Effect, in an ECOPIA HMS 5000 equipment.

3. Results and discussion

3.1. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique was used to obtain information about the atomic bonds and stoichiometry present in the semiconductor alloy $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. For this study, the peak of a particular element is defined as the data output in counts versus the binding energy of each characteristic transition in the full survey spectrum. A subpeak is defined as one or more components of a peak, which are mathematically generated to represent different chemical states of each element. The baselines were established using an integral model (Shirley). As reference binding energy, the primary peak C1s was set at 284.5 eV [12]. Binding energies of the other sub peaks were adjusted according to the difference between the measured position and defined position of the reference peak.

Fig. 1 shows the complete survey spectrum for all samples with different Indium molar fractions “ x ”. The spectrum shows peaks of considerable intensity located at 531.4, 444.5, 396.6, 284.5, and 73.7 eV; corresponding to O1s, In3d_{5/2}, N1s, C1s and Al2p binding energies, respectively. Oxygen and carbon peaks are probably due to contamination of the sample.

The estimated molar fractions of Indium (Composition of In) in the samples of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ were determined by the equation:

$$C_i = \frac{A_i/S_i}{\sum A_i/S_i} \quad (1)$$

Where S is the sensitivity factor, A is the integral of each peak, and C is the atomic concentration of the element in question.

Fig. 2 shows the high-resolution spectra for the In3d_{5/2}, N1s, and Al2p signals for the $\text{In}_{0.59}\text{Al}_{0.41}\text{N}$ semiconductor alloy. The peak of the N1s signal shown in Fig. 2.a was deconvoluted in two Gaussian functions. Sub peaks were centered on two binding energies, 396.4 and 399.2 eV, attributed to the N–In and N–Al bonds, respectively [13, 14]. Fig. 2.b shows the In3d_{5/2} XPS spectrum, which was adjusted by three components. The binding energies 445.3, 444.3, and 443.3 eV, were assigned to the In–O, In–N, and In–In bonds, respectively, according to previous research reports [14].

All Al2p peaks were adjusted as one or more pairs of divided spin-orbit sub peaks, and with a separation of 0.4 eV between the Al2p_{3/2} and Al2p_{1/2} components [15]. The area ratio of components 2p_{3/2} and 2p_{1/2} was set as 2:1, and the binding energy of the Al2p peak is reported as the weighted pair average, which is given by the equation:

$$E_{\text{Al-2p}} = \frac{A_{\text{Al-2p}^{3/2}} \times E_{\text{Al-2p}^{3/2}} + A_{\text{Al-2p}^{1/2}} \times E_{\text{Al-2p}^{1/2}}}{A_{\text{Al-2p}^{3/2}} + A_{\text{Al-2p}^{1/2}}} \quad (2)$$

Where A is the integrated area of the sub peak and E is its link energy in eV.

Fig. 2.c shows the peak corresponding to the Al2p level, which was deconvoluted in three Gaussian functions. Two of the sub peaks were

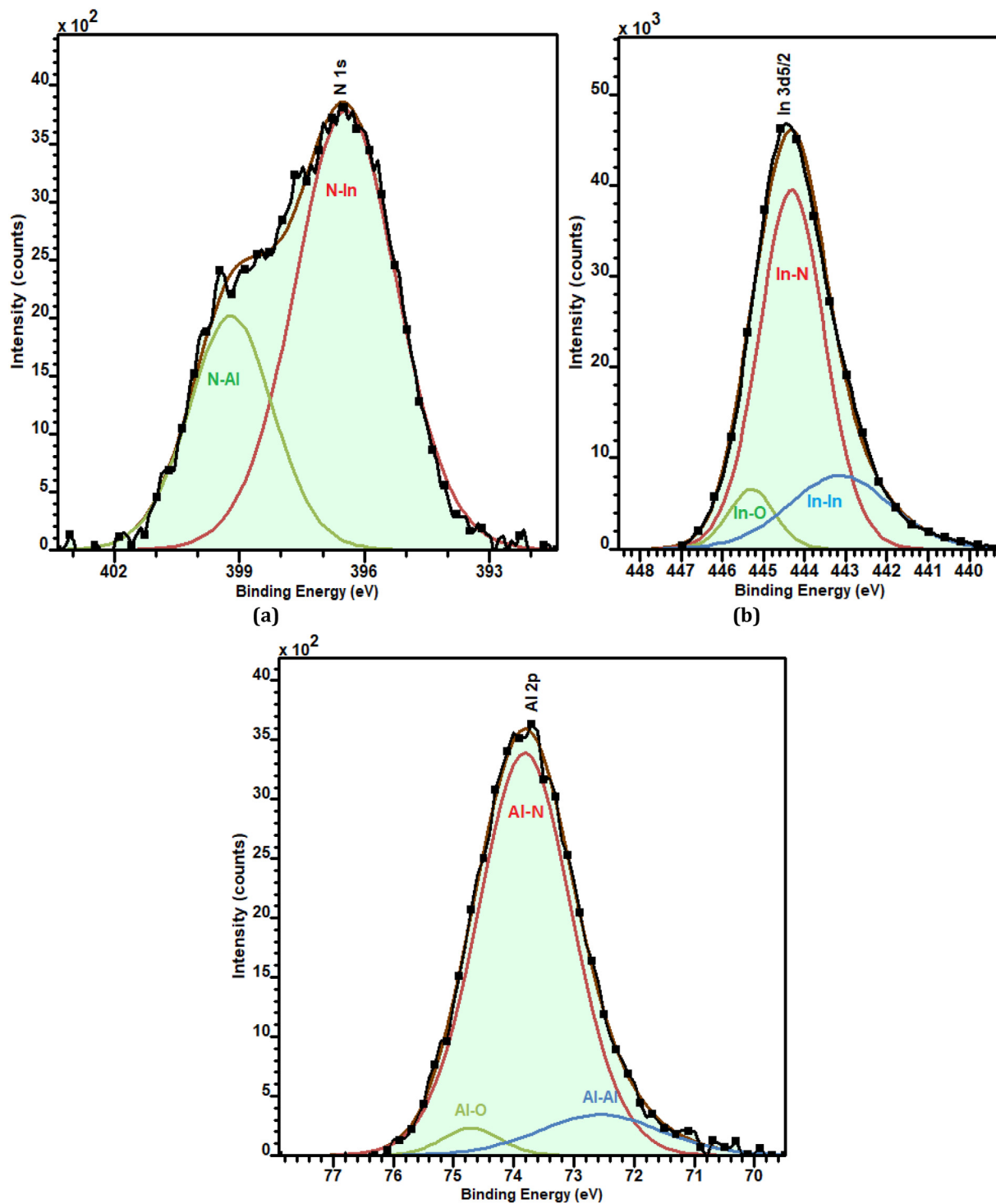


Fig. 2. The high resolution XPS spectra for the sample of $\text{In}_{0.59}\text{Al}_{0.41}\text{N}$. (a) $\text{N}1s$ Signal, (b) $\text{In}3d_{5/2}$ Signal, (c) $\text{Al}2p$ Signal.

centered on the binding energies: 74.7 and 72.6 eV, which were attributed to the Al–O and Al–Al bonds [16, 17]. The energy of the third component was 73.8 eV, and it can be attributed to the Al–N bond [18], which is within a wide range of values reported for this transition: $73.1 \text{ eV} \leq \text{EB} \leq 74.7 \text{ eV}$ [19].

3.2. X-ray diffraction (XRD)

Diffraction patterns of the $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ films are shown in Fig. 3. It can be seen that the samples studied in this work are amorphous in structure, since there are no diffraction peaks. These results can be explained taking into account that the energetic bombardment on the substrate

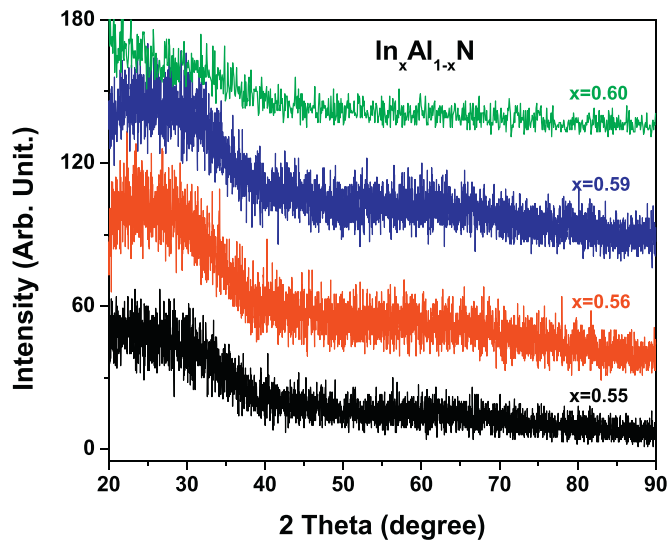


Fig. 3. Diffraction patterns of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ films deposited on glass, depending on In concentration.

seems to be mostly limited. Therefore, at room temperature, it can be considered that amorphous films are only obtained when this energetic bombardment does not occur. This condition can be obtained if the kinetic energy of the particles is completely dissipated by collisions within the plasma [20]. Therefore, it is deduced that both working pressure and sample-target distance were sufficiently high; and the power low enough, to obtain amorphous $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ layers. The amorphous behavior is reported for the first time in the present investigation for the semiconductor alloy $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ obtained by sputtering, although it has already been discussed in other materials for photovoltaic applications. For example, amorficity represents a positive factor in ITO (Indium Tin Oxide) since it avoids damage by energetic bombardment, decreases induced strain in films, and increases its performance in CIGS-type solar cell devices [21].

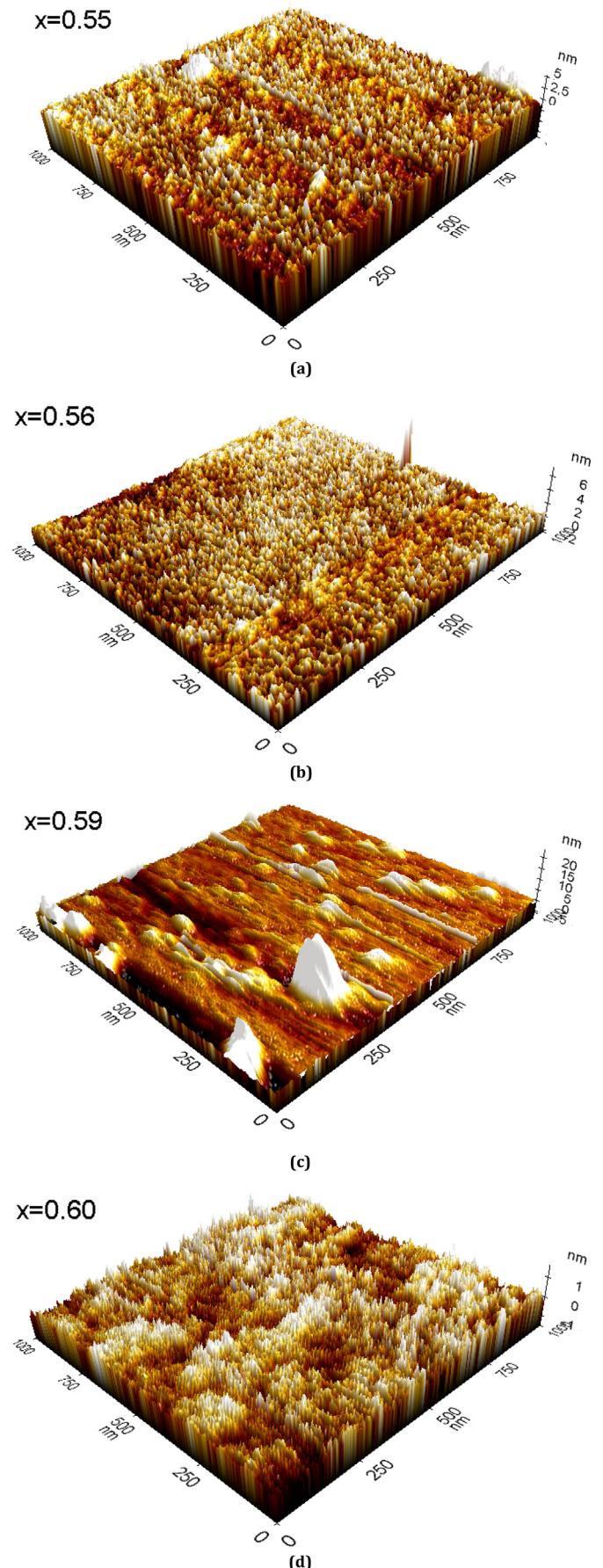
3.3. Atomic force microscopy (AFM)

The AFM technique was used to analyze quantitatively the surface morphology of the $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ thin layers, for different In molar fractions. Fig. 4 shows 3D images of the $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ samples, along with the height profile as a function of the distance for each sample.

Fig. 5 was constructed from statistical analysis of the previous images, showing root mean squared roughness. The error bars correspond to the limitations of the microscope. In general, samples have very smooth surfaces, with very low roughness values, which agree with the amorphous nature of the surfaces. In fact, this is the first research that reports roughness values of $< 1 \text{ nm}$ for the ternary alloy $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Previous studies carried out on thin hydrogenated amorphous silicon films conclude that the smoother the surface, the better performance it has as an absorbent layer of the solar cell [22]. Therefore, low roughness could benefit the use of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ thin layers in solar cells.

3.4. Scanning electron microscopy (SEM)

Figs. 6a-d show SEM images of thin InAlN films deposited on glass. Images show a $35,000\times$ magnification in order to observe the morphology. The black and white structures in figures a) and c) are defects or surface impurities of the samples; it has been taken as a reference point to focus each image. In general, a very flat surface can be seen in all the samples, confirming the results obtained through AFM. Morphology does not vary appreciably depending on the concentration of indium, due to the amorphous nature of the films.



(caption on next page)

Fig. 4. (a) 3D images of atomic force microscopy for the layers of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ for $x = 0.55$, (b) $x = 0.56$ (c) $x = 0.59$ (d) $x = 0.60$. (e) Height profile as a function of the distance corresponding to the $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ layers for $x = 0.55$, (f) $x = 0.56$ (g) $x = 0.59$ (h) $x = 0.60$.

Figs. 7 (ad) show the cross section of the obtained layers. Thickness was directly measured using SEM, and is labeled in each of the cross-sectional images. Lower stripes correspond to the charging effect of the sample due to the non-conductive nature of the glass.

3.5. Ultraviolet/visible spectroscopy (UV-VIS)

Optical properties of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ layers with different In compositions were studied by obtaining transmittance spectra. Fig. 8 shows transmittance curves in the wavelength range of 200 nm–1100 nm, for different molar fractions of indium. For $x = 0.55$, $x = 0.56$ and $x = 0.59$ the optical transmission had maximum values between 5% and 12% in the visible region of the spectrum (400 nm–800 nm). In contrast, the sample of $x = 0.60$ had a maximum transmittance of 40% in the same interval of λ . This is because the sample has smaller thickness, possibly because it presented re-sputtering processes. In general, all samples are absorbent in the UV region of the spectrum (200 nm–400 nm).

The α absorption coefficient was calculated for each film from transmittance (T) and thickness (d) measurements by the equation:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (3)$$

Fig. 9 illustrates the α obtained value, compared to other semiconductor materials used in photovoltaic solar cells. As can be seen, the amorphous ternary alloy of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ obtained in this investigation presents higher absorption coefficients than CdTe, CdS, InP, GaAs, and

a-Si systems. This result is a very important advance, since it indicates that InAlN films thinner than the current ones can be used in photovoltaic devices. For example, thicknesses approximately 10% lower than those used in CdTe cells could be implemented.

In order to obtain the direct band gap of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ layers, $(\alpha h\nu)^2$ was graphed as a function of the energy ($h\nu$) (Fig. 10). It was taken into account that the square of the absorption coefficient of a semiconductor with a direct gap is a function of the photon energy, according to the equation:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Where A and E_g are constants of proportionality and energy of the band gap, respectively [24]. Thus, E_g values were determined by extrapolating the linear part of the curves up to the horizontal axis. This method has been used previously to measure band gaps in amorphous semiconductors [25]. As can be seen in Fig. 10 E_g changes with a variation of In composition. The values obtained are between 1.9 eV and 2.3 eV, which correspond to the orange-green band of the visible spectrum. These energy results are between the values corresponding to CdTe (1.6 eV) and CdS (2.4 eV) [26], which is why it is possible to use the amorphous alloy both as an absorbent layer and as a window layer in solar cells.

Fig. 11 shows a graph of E_g values obtained vs x. In a continuous line, the following equation is shown, which relates the theoretical value of the gap energy as a function of the stoichiometric concentration of In [27]:

$$E_g^{\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} = E_g^{\text{AlN}}(1 - x) + E_g^{\text{InN}}x - bx(1 - x) \quad (5)$$

Where b is the bowing parameter, which took a value of 4.7 eV, according to previous investigations on InAlN deposited with RF sputtering [28] [29]. The bowing parameter is defined as the coefficient of

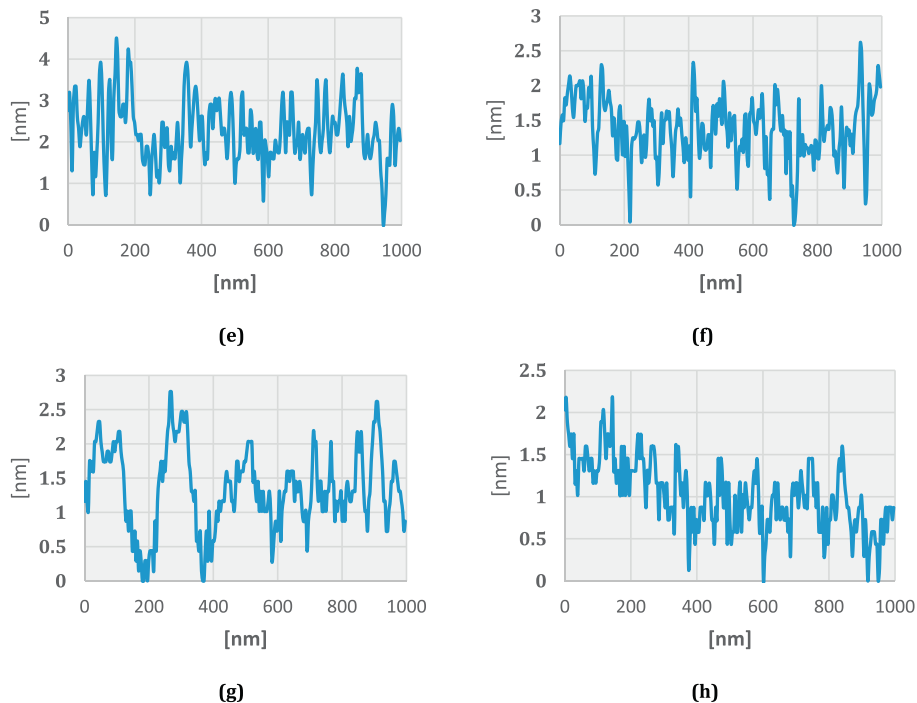


Fig. 4. (continued)

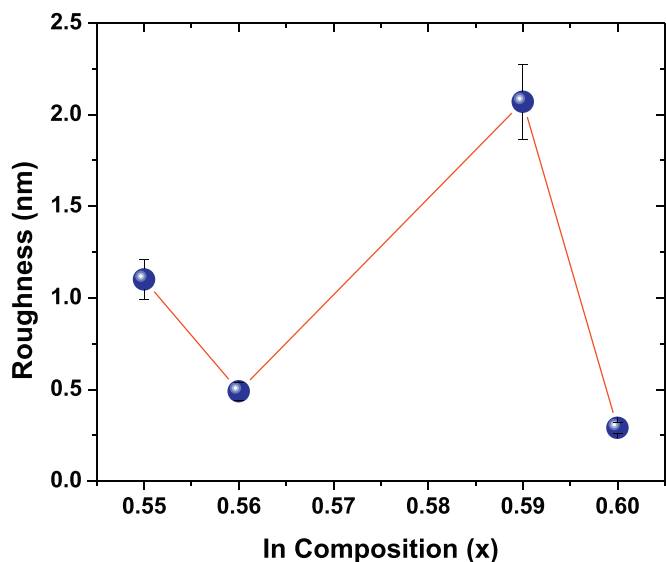


Fig. 5. Variation of InAlN surface roughness as a function of indium composition.

the quadratic term (b), that measures deviation degree from Vegard's Law for band gap energy, in a semiconductor alloy. According to Gorzyca, the employed value of b represents an intermediate case in which

In atoms are neither segregated nor evenly distributed [30]. It is interesting to note that experimental points of E_g fall very close to the values obtained previously for polycrystalline samples. This seems to indicate that energy gap values represent little dependence on the crystal structure for the ternary alloy system of $In_xAl_{1-x}N$.

3.6. Hall effect

Electrical properties of the InAlN films were studied using Van Der Pauw technique and Hall Effect parameters, at room temperature. For this purpose, electrical contacts of In–Sn alloy were placed on the samples. Results are shown in Figs. 12 to 14. The error bars were estimated with several measurements for each sample and then estimating the standard deviation. Fig. 12 shows volumetric carrier concentration as a function of In concentration. In general, n decreases when x increases. This can be explained by taking into account that carrier density in the conduction band N_c for the InN is lower than its corresponding for the AlN. Carrier density values are between $5.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $4.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, which are reported for InAlN films [31]. Carrier concentration in $In_xAl_{1-x}N$ systems is related to the InN/AlN ratio, the nature of the substrate, the deposition method, and its internal structure [32]. The amorphous nature of the analyzed films possibly presents incomplete atomic bonds, as well as impurities. These defects act as traps of electronic states, which capture free electrons and restrict their movement, producing low carrier concentration values.

Fig. 13 shows the electrical resistivity as a function of In concentration. It can be seen that it increases as x increases. This is

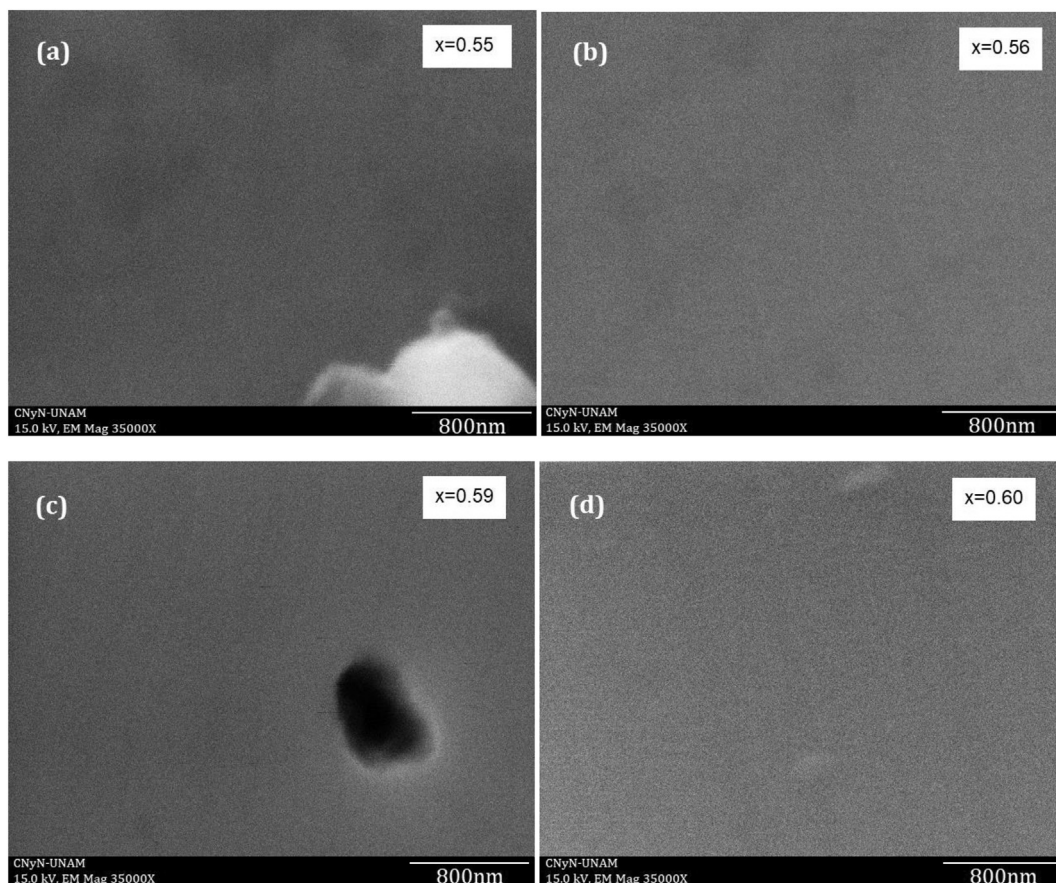


Fig.6. (ad) SEM images showing $In_xAl_{1-x}N$ layers surface morphology, as a function of In fraction.

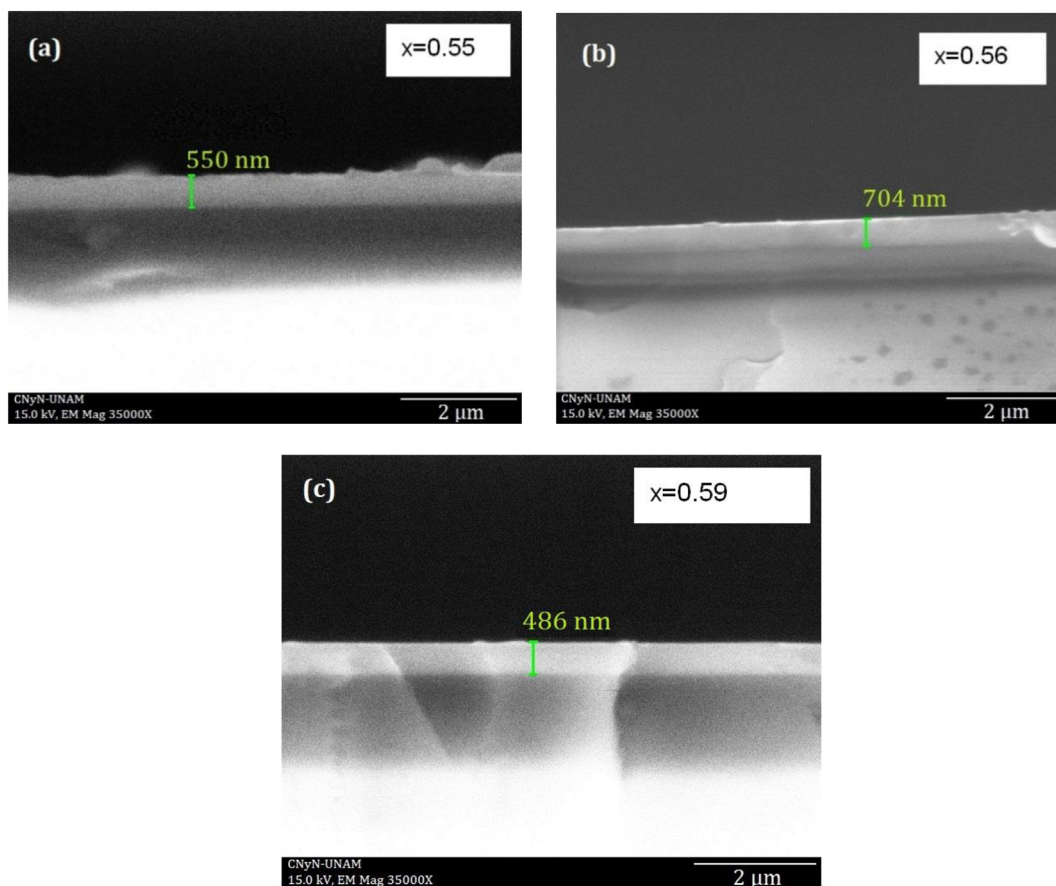


Fig. 7. (ac) SEM cross-section images of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ films.

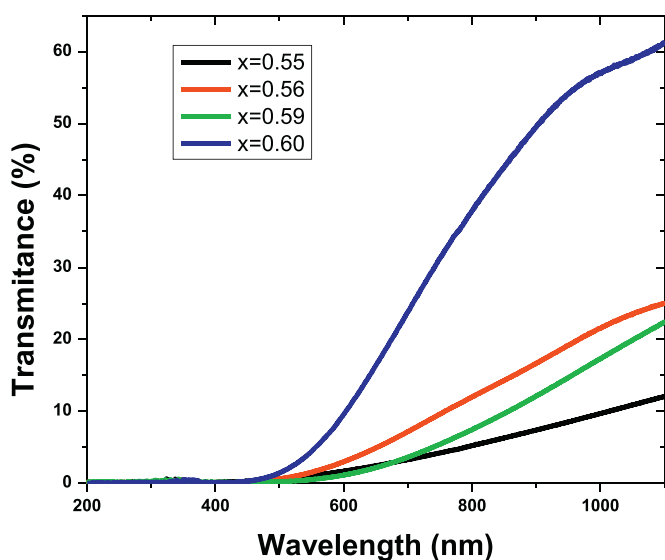


Fig. 8. Charts of $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer transmittance for In different compositions.

consistent with the decreasing trend of the carrier concentration, and it can be explained with the same arguments.

In Fig. 14, mobility was plotted according to In concentration. The obtained values are between 6×10^{-2} and $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which are lower than those obtained for crystalline and polycrystalline

samples. This behavior can be attributed to the amorphous structure of the $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ films. Thus, dispersion processes and electronic traps due to impurities and defects, decrease free carriers' mobility. However, despite the low mobility values, it can be noted that they are of the same order or even greater than the mobilities for amorphous silicon [33]. We could conclude that obtained layers are competitive with the current photovoltaic materials taking into account this electronic property, in addition to the fact that InAlN has a higher absorption coefficient.

4. Conclusions

The structural, morphological, optical, and electrical properties of InAlN thin films, grown by RF reactive Sputtering were studied. It was evidenced through structural and chemical characterization that $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ layers are amorphous, with $0.55 \leq x \leq 0.60$. The obtained band gap energy values are indicated for the use of this semiconductor alloy as an absorber layer and window layer in solar cells (1.9 eV–2.3 eV). Dependency of E_g as a function of x is between the values reported in previous investigations, for crystalline and polycrystalline samples. Optical absorption coefficients were high, with respect to the materials currently used in solar cells. This implies the possibility of using thinner layers in photovoltaic devices based on $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. The density values of free carriers and electronic mobility are lower than those reported in previous research. This behavior is possibly due to the amorphous nature of the analyzed films, with the possible presence of incomplete atomic bonds, as well as impurities inherent in the deposit process.

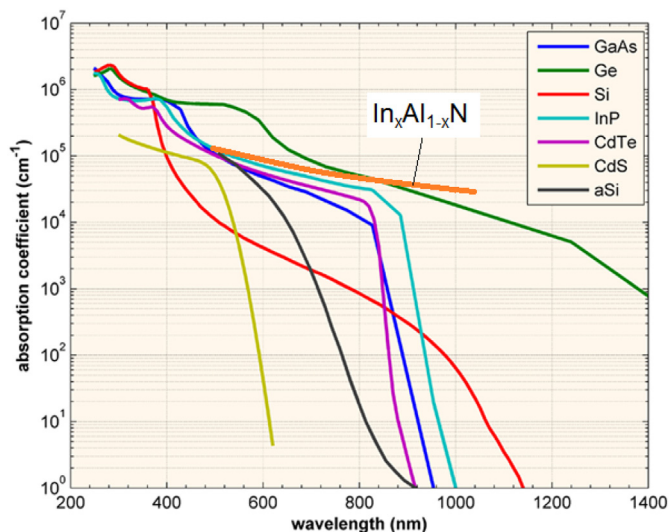


Fig. 9. Absorption coefficients of typical materials used in solar cells, compared with that obtained in this work for $In_xAl_{1-x}N$ thin films. Typical data taken from [23].

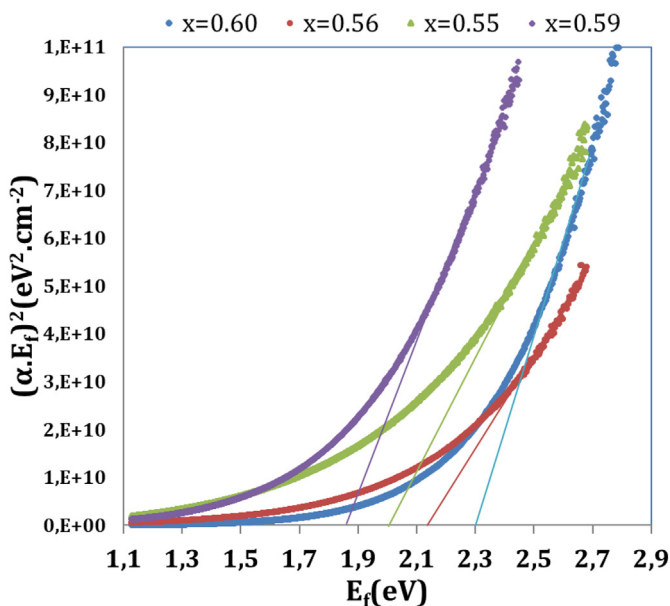


Fig. 10. Tauc graphics for $In_xAl_{1-x}N$ films with different x . The inserted graph shows the visible part of the spectrum to which the obtained E_g corresponds.

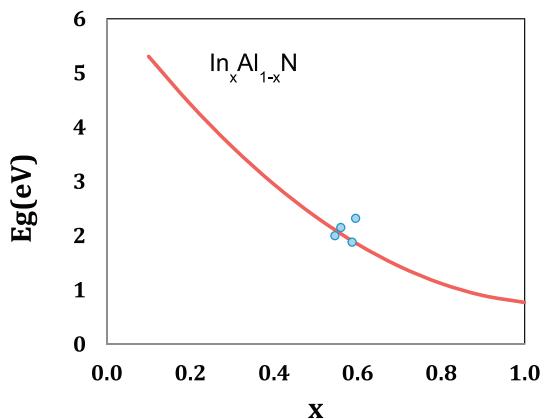


Fig. 11. Graph of E_g vs Indium molar fraction in the layers obtained of $In_xAl_{1-x}N$. The continuous line indicates experimental values obtained for polycrystalline samples in previous investigations.

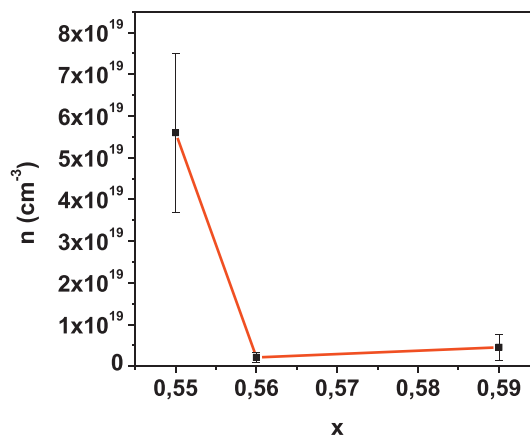


Fig. 12. Carrier density as a function of the mole fraction of In.

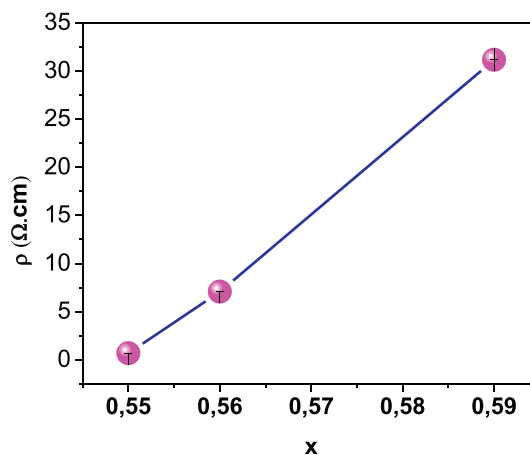


Fig. 13. Electrical resistivity as a function of In mole fraction.

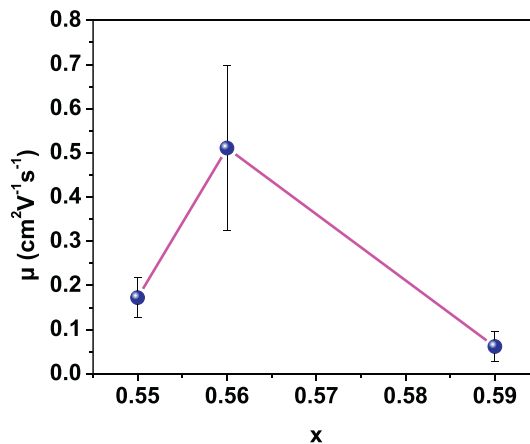


Fig. 14. Electronic mobility based on In mole fraction.

Acknowledgements

This work was carried out thanks to the support received through a PhD scholarship granted by the Administrative Department of Science, Technology and Innovation of Colombia, COLCIENCIAS, call (617-2013). Likewise, we thank the mobility support “Pacific alliance”, granted by the Secretaría de Relaciones Exteriores of Mexico.