Universidad: **UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN**

Área temática: **Física y Matemáticas**

Comité académico de AUGM: **Nanociencia y Nanotecnología**

Titulo del Trabajo:

ESTUDIO COMPARATIVO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA DE LA INFLUENCIA DE CONTACTOS EN NANOHILOS SEMICONDUCTORES

Autora: Claudia Beatriz Sandoval Salinas

(Laboratorio de Propiedades Dieléctricas de la Materia, Dpto. de Física, FACET, UNT)

Directora: Dra. Mónica Tirado

(Laboratorio de Propiedades Dieléctricas de la Materia, Dpto. de Física, FACET, UNT)

Codirector: Dr. David Comedi

(CONICET y Laboratorio de Física del Sólido, Dpto. de Física, FACET, UNT)

Direcciones Electrónicas: c.sandovalsalinas@gmail.com, mtirado@herrera.unt.edu.ar

RESUMEN

Actualmente existe mucho interés en comprender más profundamente el funcionamiento de los paneles solares fotovoltaicos.
Con el propósito de analizar la influencia de los contactos en las propiedades eléctricas de las celdas solares de nanohilos, se desarrolló un estudio comparativo del comportamiento de la conductancia y la capacitancia de nanohilos semiconductores coaxiales de GaAs (núcleo-n/cascarón-p), con distintos tiempos de dopaje y con distintos contactos. Se utilizó espectroscopía de impedancia para frecuencias comprendidas entre 10^4 y 10^7 Hz, en el rango de tensión de polarización entre -1,5V y 1,5V.
En este trabajo se reportan los datos obtenidos para muestras con contactos de NiGeAu y se los compara con los informados en una publicación anterior [*Caram et al, Nanotechnology, 2010*] para muestras de iguales características pero con contactos de *óxido de indio y estaño*.
Los resultados obtenidos y su análisis comparativo permiten caracterizar los comportamientos asociados a los diferentes contactos, para diferentes frecuencias y tensiones de polarización, así como también orientar sobre posibles modelos explicativos de las respuestas de las muestras en su volumen.

Palabras Claves: Nanohilos, Espectroscopía de impedancia, contactos eléctricos.

Palavras-chave: Nanofios, Espectroscopia de impedância, contatos elétricos.

INTRODUCCIÓN

Los paneles fotovoltaicos constituyen una importante fuente de energía renovable, ya que transforman directamente en electricidad la energía de la luz solar que incide sobre ellos.

En la actualidad, los paneles solares convencionales son de película delgada; éstos tienen una eficiencia promedio muy baja (aproximadamente del 20%), y su costo de fabricación e instalación es muy elevado. Debido a esto, se dedica mucho esfuerzo al desarrollo de nuevos dispositivos para poder fabricar celdas solares más eficientes y de menor costo. Una de las alternativas en estudio consiste en la elaboración de dispositivos fotovoltaicos empleando nanohilos semiconductores coaxiales. Estos dispositivos están compuestos por un nanohilo central que conduce cargas negativas (dopado tipo n) y un nanohilo en forma de cascarón, que envuelve al nanohilo central, que conduce cargas positivas (dopado tipo p). En los nanohilos, debido a su elevada relación superficie/volumen, las cargas son recolectadas en forma de corriente eléctrica con mayor rapidez, ya que la distancia que deben recorrer en el interior del nanohilo es menor [1]. Además, una superficie dotada de un gran número de nanohilos constituye un medio mucho más absorbente para la radiación solar que la superficie típica plana de una celda solar convencional. Todo esto promete aumentar considerablemente la eficiencia de conversión en electricidad de la luz solar de la celda basada en nanohilos. Sin embargo, las eficiencias obtenidas en los laboratorios hasta el presente son mucho menores que las predichas por la teoría.

Los contactos eléctricos podrían potencialmente incidir sobre la eficiencia de las celdas solares. En este trabajo se analiza su influencia. Para ello, se estudian nanohilos semiconductores coaxiales de GaAs (núcleo-n/cascarón-p) con contactos de NiGeAu y se comparan los resultados obtenidos con los informados en un estudio anterior [2] para otras muestras de iguales características, pero con contactos de óxido de indio y estaño (ITO).

Usualmente, el estudio del comportamiento de los dispositivos fotovoltaicos se realiza mediante mediciones de corriente-voltaje continuos, pero ese método no ha permitido deducir y analizar los problemas que limitan el desempeño de la celda solar. En este sentido, mediciones de impedancia eléctrica realizadas sobre un amplio rango de frecuencias y tensiones de polarización (bias) son muy convenientes, ya que proporcionan información sobre todo el sistema medido, tanto del volumen de la muestra como de las interfases presentes. Por lo tanto, el método de estudio empleado para llevar a cabo este trabajo es el de espectroscopía de impedancia.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras estudiadas fueron fabricadas por colaboradores canadienses del proyecto CIAM de la Universidad McMaster [3]. Éstas consisten en nanohilos de GaAs verticalmente

ordenados crecidos sobre sustratos de GaAs (111)B por la técnica de vapor-liquido-sólido en un sistema de epitaxía de haz molecular con fuente gaseosa, utilizando semillas de Au como catalizadores [3].

Durante el crecimiento se cambió de dopaje tipo n a dopaje tipo p para obtener estructuras núcleo-n/cascarón-p. Se utilizó Te como dopante tipo n y Be como dopante tipo p, cuyas concentraciones de dopaje nominales fueron 4×10^{18} cm^{-3} y 5×10^{18} cm^{-3}, respectivamente. Los tiempos de dopaje de las dos muestras estudiadas se presentan en la tabla 1.

Muestra	*Dopado con Te*	*Dopado con Be*
A	5 min	20 min
D	15 min	10 min

Tabla 1. Tiempos de dopaje de las muestras estudiadas.

Para evitar el contacto entre los nanohilos coaxiales obtenidos, se depositó una capa de SiO_x de 10 nm de espesor llenando los intersticios existentes entre ellos. Esta capa de óxido fue removida de la punta de los nanohilos con HF, dejando sus extremos superiores expuestos. Se depositó por sputtering contactos de NiGeAu, llenando la región entre los nanohilos pero estableciendo contacto eléctrico sólo entre sus extremos expuestos (se estimó que el número total de nanohilos contactados por cada contacto de NiGeAu era de $2{,}4 \times 10^7$).

El contacto inferior de las muestras fue creado depositando una capa de NiGeAu en la base del sustrato, antes de llevar a cabo el crecimiento de los nanohilos. Este resulta ser un contacto de tipo óhmico, según otros estudios [4].

La figura 1 muestra un esquema de la estructura de las muestras deducida de imágenes SEM y de la razón de crecimiento.

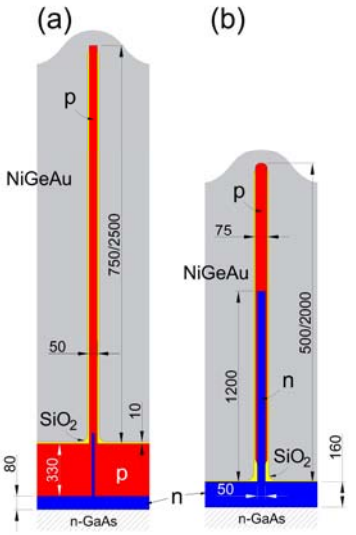

Figura 1. Esquema de las muestras **(a)** A y **(b)** D

Para poder llevar a cabo las mediciones eléctricas, se pegó (con pintura de Ag) un hilo de Cu en el contacto inferior, e hilos de Au sobre distintos contactos superiores.

Las mediciones se llevaron a cabo interceptando y sin interceptar la luz del ambiente de trabajo que incidía sobre la muestra (para verificar si los contactos realmente son opacos) y usando dos contactos superiores ubicados en diferentes posiciones de la muestra (para controlar si las muestras son homogéneas). Para todas las mediciones se trabajó a temperatura ambiente.

Para determinar la curva I-V se aplicó un voltaje continuo variable, utilizando una fuente de tensión regulable AGILENT 6634B, a un circuito formado por una resistencia patrón conectada en serie con la muestra. Midiendo la caída de tensión en la resistencia patrón con un nanovoltímetro Keithley 182, se calculó el valor de la corriente que circula por la muestra.

Las mediciones de impedancia fueron realizadas en el rango de frecuencias de 10^4 a 10^7 Hz utilizando un analizador Hewlett Packard HP4192A y un conector HP16047C Test Fixture, para conectar la muestra al impedancímetro. El voltaje alterno de modulación utilizado fue de 0,01V, y se realizaron mediciones para varios bias en el rango desde -1,5V a 1,5V. Se calibró el analizador realizando mediciones de impedancia bajo condiciones de cortocircuiro y circuito abierto, lo que permite reconocer y eliminar las contribuciones a la impedancia de los componentes del equipo y de los cables utilizados en las conexiones [5]. El voltaje se define positivo para el caso en que el potencial del contacto superior de la muestra sea mayor que el potencial del contacto inferior, como muestra la figura 2.

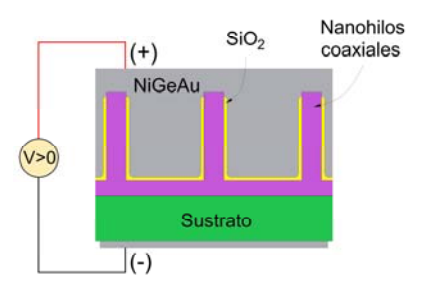

Figura 2. Esquema de conexiones

RESULTADOS

Mediciones muestras A_{NiGeAu} y D_{NiGeAu}: Los resultados obtenidos al realizar las mediciones interceptando y sin interceptar la luz que llega a la muestra coinciden entre sí, al igual que los obtenidos usando dos contactos distintos de una misma muestra, por lo que concluimos que los contactos depositados sobre ellas son realmente opacos y que las muestras estudiadas son homogéneas.

Las curvas de tensión-corriente continuas obtenidas para las muestras A y D se presentan en las figuras 3 (a) y (b), respectivamente. Se observa que para ambas muestras la curva obtenida no es simétrica respecto al origen, lo que estaría indicando efectos de carga espacial en ambas muestras [6,7].

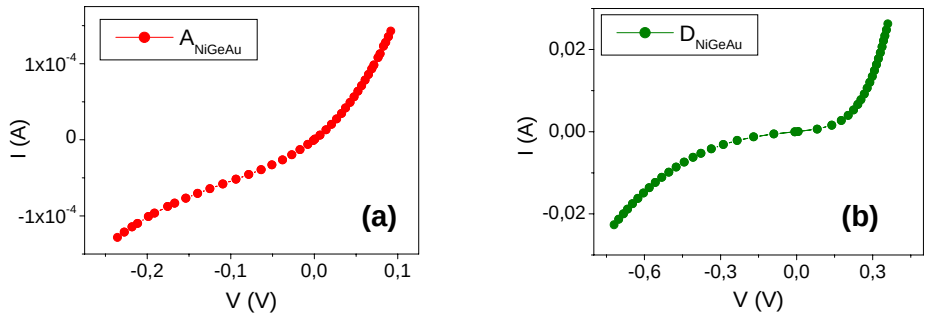

Figura 3. Curvas I-V para las muestras **(a)** A y **(b)** D.

Las gráficas de los datos experimentales de la parte imaginaria de la impedancia (Z´´) en función de la parte real (Z´) obtenidas para ambas muestras, para bias cero, se ilustran en

la figura 4. Se observa que los valores obtenidos para ambas muestras describen semicírculos que pueden ser ajustados usando el modelo Cole-Cole [8], lo que implica que las muestras en estudio pueden ser representadas por circuitos equivalentes formados por un capacitor (C_p) y una conductancia (G_p) en paralelo. A partir de los datos de impedancia, se pueden calcular los valores de C_p y G_p [9].

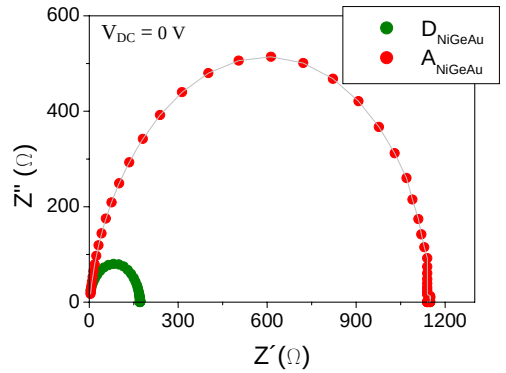

Figura 4. Componente imaginaria Z'' vs componente real Z' de la impedancia a V_{DC} = 0 V, para las muestras A y D.

En la figura 5 se muestran las gráficas de los valores de Cp calculados en función de la frecuencia, para todos los valores de bias.

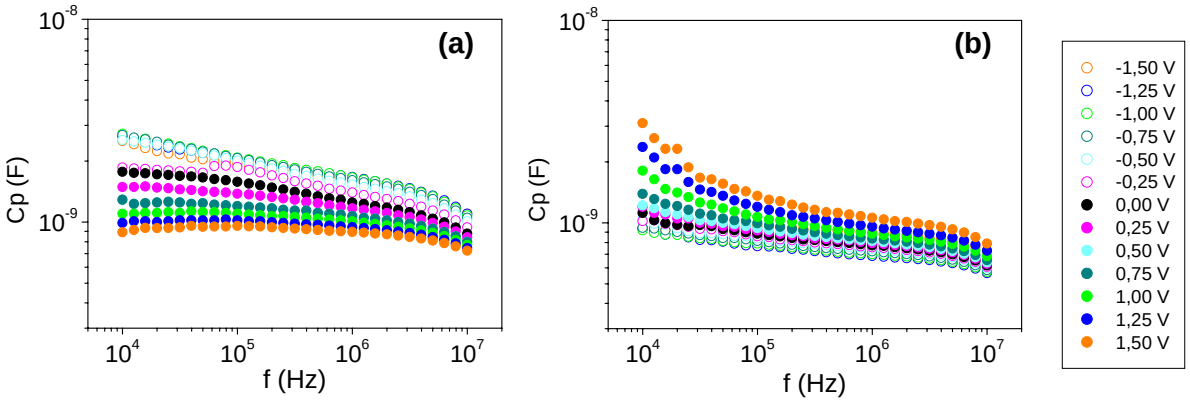

Figura 5. Cp vs f, para todos los bias, para las muestra **(a)** A y **(b)** D.

El comportamiento de la capacidad para ambas muestras es similar, tendiendo en ambos casos al valor límite 1×10^{-9} F para frecuencias grandes para todos los bias.

Si representamos Cp en función del bias, se obtienen las gráficas mostradas en la figura 6.

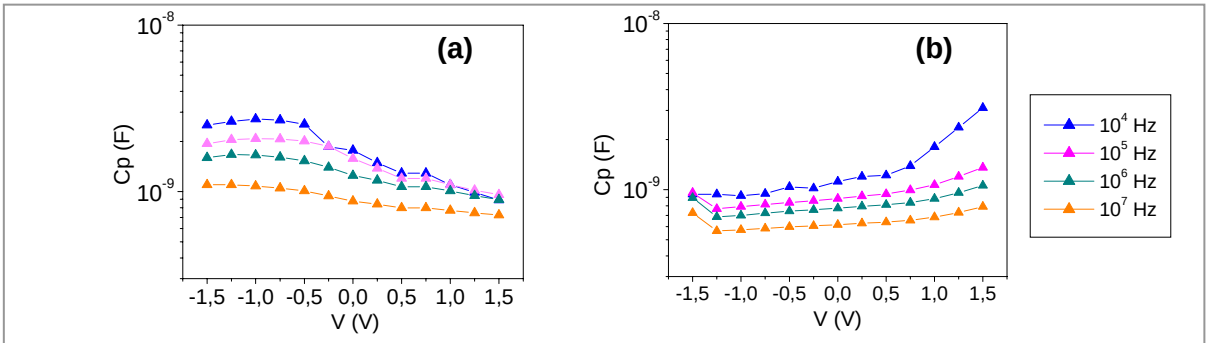

Figura 6. Cp vs bias, para todas las frecuencias, para las muestra **(a)** A y **(b)** D.

Para ambas muestras, a medida que la frecuencia aumenta Cp depende más débilmente del bias. A bajas frecuencias, en cambio, el comportamiento observado para ambas muestras es distinto: para la muestra A, Cp disminuye a medida que V crece, mientras que para la muestra D, Cp aumenta cuando V crece.

En la figura 7 se muestran las gráficas de Gp calculado en función de la frecuencia para todos los valores de bias.

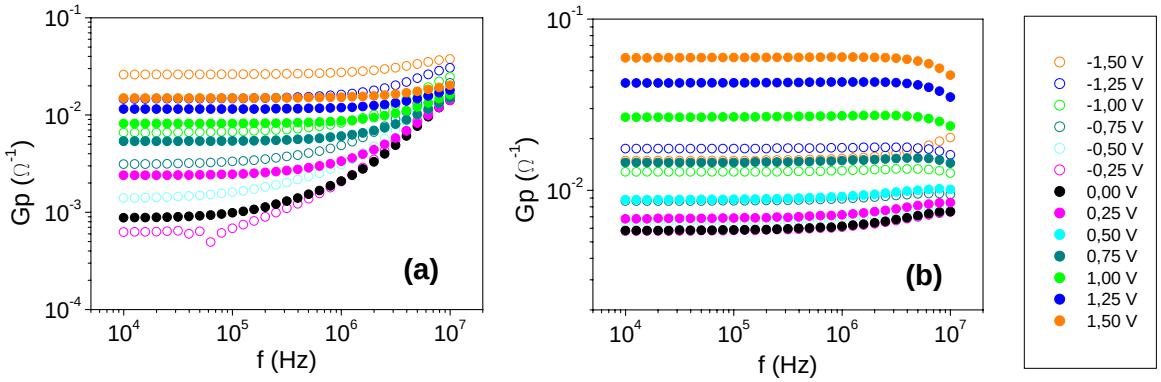

Figura 7. Gp vs f, para todos los bias, para las muestra **(a)** A y **(b)** D.

Vemos que el comportamiento de la conductancia obtenido para ambas muestras es muy diferente. En el caso de la muestra A, la conductancia aumenta con la frecuencia para |*bias*| bajos, mientras que para |*bias*| grandes, la conductancia es prácticamente independiente de la frecuencia. En el caso de la muestra D, la conductancia es prácticamente independiente de la frecuencia para todos los valores de bias.

Si representamos Gp en función del bias, se obtienen las gráficas mostradas en la figura 8.

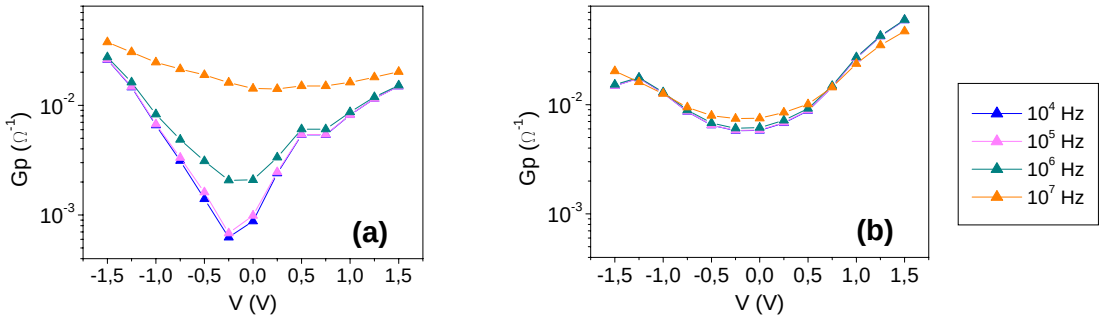

Figura 8. Gp vs bias, para todas las frecuencias, para las muestra **(a)** A y **(b)** D.

La conductancia depende de maneras muy diferentes con el bias para ambas muestras. En la muestra A presenta una fuerte dependencia a frecuencias bajas, que se suaviza a frecuencias mayores. En la muestra D, prácticamente no depende de la frecuencia.

Se observa también que la conductancia en función del bias de ambas muestras no es exactamente simétrica, presentando su valor mínimo en V ≈ -0,25 V para la muestra A y en V ≈ -0,15 V para la muestra D. El valor de conductancia correspondiente al mínimo para la muestra D es un orden de magnitud más grande que el correspondiente a la muestra A.

Comparación entre NiGeAu e ITO: Los resultados obtenidos para las muestras con contacto NiGeAu se comparan con los informados anteriormente [2] para las mismas muestras con contactos ITO. Las figuras 9 y 10 reúnen las conductancias calculadas para ambos contactos, en función de la frecuencia y en función del bias, respectivamente.

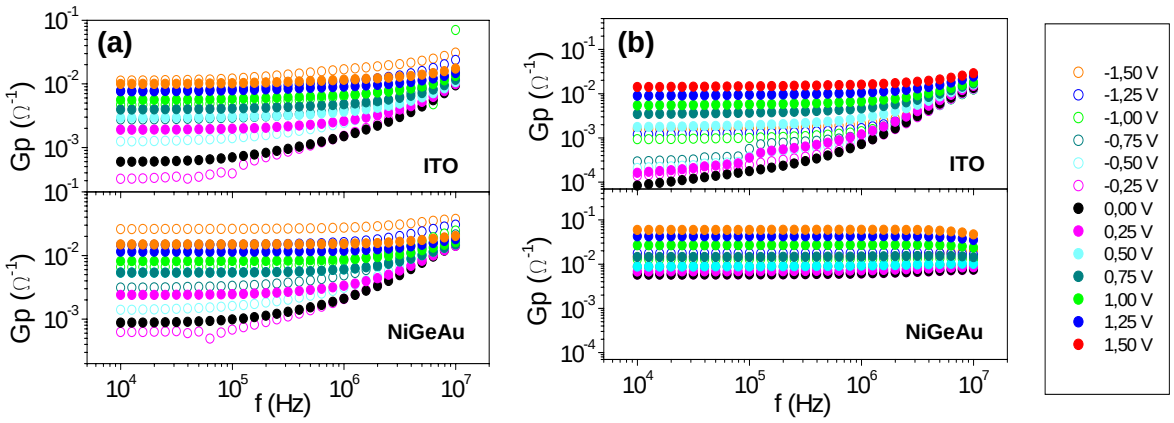

Figura 9. G_p calculada para las muestra **(a)** A y **(b)** D, con contactos ITO y NiGeAu, en función de la frecuencia

En la muestra A, el comportamiento de Gp en función de la frecuencia para ambos contactos es muy parecido, ya que en los dos casos Gp permanece casi constante cuando la frecuencia crece, hasta aproximadamente 10^5 Hz, y aumenta con la frecuencia, para valores mayores de f, tendiendo en ambos casos a valores límites muy próximos.

En la muestra D, en cambio, el comportamiento de Gp en función de la frecuencia para ambos contactos es diferente. En la muestra D_{NiGeAu} permanece constante casi en todo el rango de frecuencias (salvo a finales de la ultima década), mientras que en la muestra D_{ITO} varía con la frecuencia a partir de f =10^5 Hz (salvo para bias = 0 V donde varía en todo el rango de frecuencias); D_{ITO} muestra un comportamiento similar al de la muestra A_{ITO}.

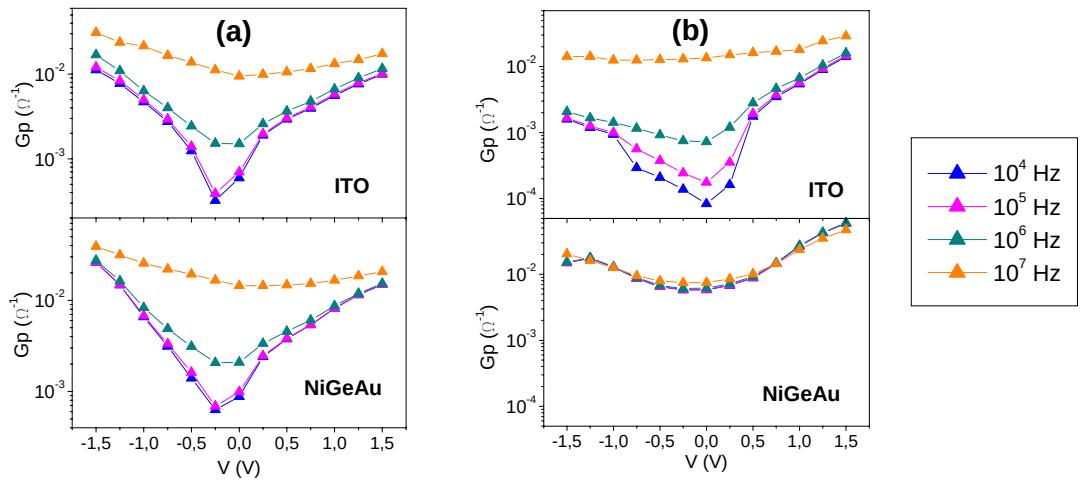

Figura 10. G_p calculada para las muestra **(a)** A y **(b)** D, con contactos ITO y NiGeAu, en función del bias.

En la figura 10 se observa que para la muestra A, el comportamiento de Gp en función del bias es el mismo para ambos contactos (el mínimo valor de Gp se encuentra para bias negativos y el aumento de Gp es también mayor para bias negativos). Para esta muestra, el tipo de contacto parece no influir en el comportamiento.

Para la muestra D, en cambio, el comportamiento de Gp en función del bias no es el mismo para ambos contactos: Gp de D_{NiGeAu} aumenta a medida que el valor absoluto del bias aumenta, independientemente de la frecuencia. En el caso de D_{ITO}, se observa que Gp aumenta menos para bias negativos que para bias positivos, presentando una fuerte dependencia con la frecuencia.

En las figuras 11 y 12 se presentan las capacidades calculadas para ambos contactos, en función de la frecuencia y en función del bias, respectivamente.

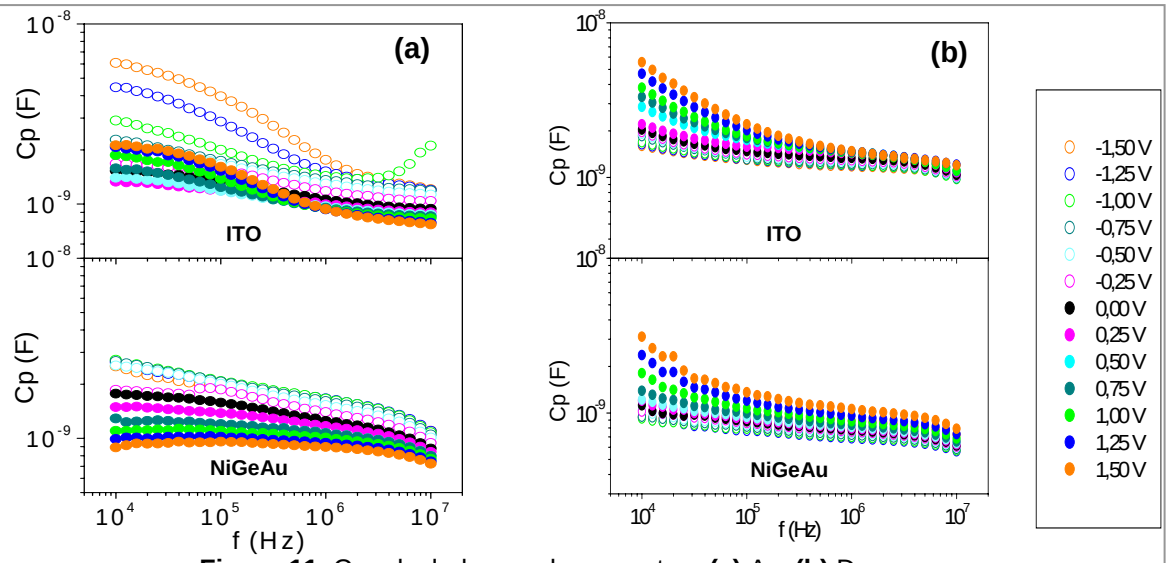

Figura 11. C_p calculada para las muestras **(a)** A y **(b)** D, para contactos ITO y NiGeAu, en función de la frecuencia

Se observa que para la muestra A con ambos contactos, la capacitancia tiene valores mayores para bias negativos que para bias positivos. Este comportamiento es contrario al observado para la muestra D, con ambos contactos.

La capacitancia de ambas muestras para ambos contactos disminuye con la frecuencia, tendiendo al valor de 1×10^{-9} F.

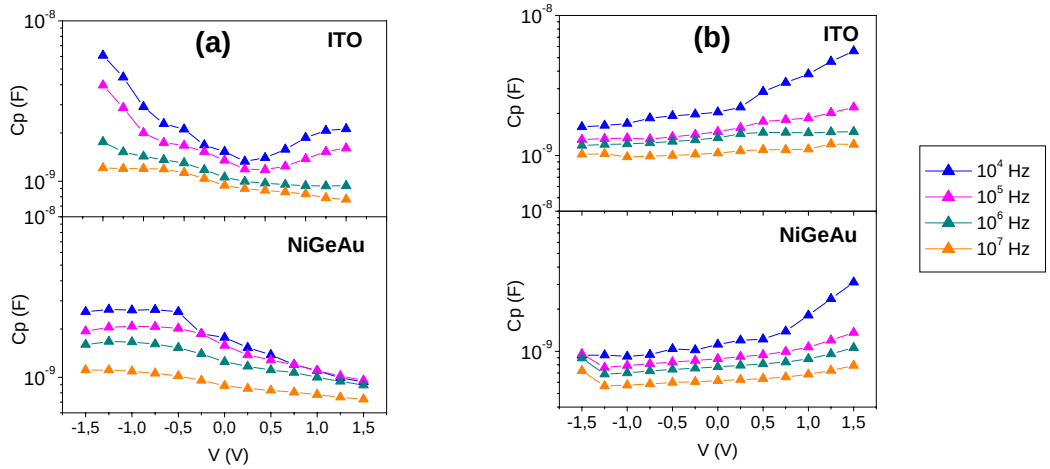

Figura 12. C_p calculada para las muestra **(a)** A y **(b)** D, para contactos ITO y NiGeAu, en función del bias

En la figura 12 se observa que para la muestra A, el comportamiento de Cp en función del bias para altas frecuencias, es el mismo para ambos contactos. Sin embargo a frecuencias bajas la muestra A_{NiGeAu} tiene una capacidad que disminuye a medida que el bias aumenta (de negativo a positivo), mientras que para la muestra A_{ITO} la capacidad aumenta a medida que aumenta el valor absoluto del bias.

Para la muestra D, el comportamiento de Cp en función del bias para todas las frecuencias es cualitativamente el mismo para ambos contactos. Para todos los bias, el valor de Cp resulta mayor para el contacto ITO.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Mediciones muestras A_{NiGeAu} y D_{NiGeAu}: A partir de los datos de impedancia, se calcularon los valores de C_p y G_p mediante el modelo Cole-Cole [8] para ambas muestras, obteniéndose resultados compatibles con el comportamiento rectificante observado al medir las curvas I-V.

En cuanto a la relación entre Cp y la frecuencia, el contacto NiGeAu muestra un comportamiento cualitativo similar para las muestras A y D. El valor límite 1×10^{-9} F al que tiende Cp de ambas muestras para frecuencias grandes y para todos los bias, corresponde a la capacidad C_{ox} de la capa de aislante presente en las muestras (calculado en [2] a partir del espesor del óxido de 10 nm y de la constante del dieléctrico SiO_2), la cual es independiente de la frecuencia.

El aumento de Cp para la muestra D cuando V crece se corresponde con el comportamiento esperado para la capacitancia de depleción en una juntura p-n [1,6].

El aumento de Gp con la frecuencia observado para la muestra A para valores absolutos de bias bajos sugiere transporte por saltos a través de estados localizados, mientras que la constancia de Gp frente a la frecuencia revela conducción a través de estados extendidos.

El debilitamiento de la dependencia de Gp con el bias para la muestra A a frecuencias altas, podría deberse a que el SiO_2 comience a conducir en frecuencias muy altas, y aparezca una conductancia parásita a través de la capa de óxido. Por ese motivo, Gp aumentaría abruptamente con la frecuencia para 10^7 Hz, lo cual está de acuerdo con el hecho de que Cp para f = 10^7 Hz corresponde al valor esperado para C_{ox}.

La dependencia muy débil de Gp de la muestra D con la frecuencia es muy llamativa. Podría deberse a la presencia de una conductancia *shunt* del orden de $6 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}$ (valor mínimo de Gp, en V = 0 V, en la figura 8b) que no dependa del bias ni de la frecuencia, y que compita con la conductancia en paralelo a través de los nanohilos. El lugar más idóneo para un canal de conducción óhmico es el valle entre los nanohilos.

Comparación de Gp para muestras A y D con contactos NiGeAu e ITO:

Al pasar de D_{ITO} a D_{NiGeAu}, se observa un cambio de comportamiento muy marcado de Gp, tanto con la frecuencia como con el bias. Si el cambio en el comportamiento se debiera a los distintos contactos, debiera obtenerse un cambio semejante al pasar de A_{ITO} a A_{NiGeAu}. Sin embargo, esto no ocurre.

La diferencia de comportamiento de Gp entre las muestras A y D podría atribuirse a la presencia de una conductancia shunt. En D_{NiGeAu} habría una fuga de corriente, probablemente a través del valle, ya que en esta muestra hay una capa gruesa n abajo del SiO_2, a través de la cual ocurre una caída de potencial eléctrico importante [2]. Esto no ocurre en la muestra A, pues en este caso debajo del SiO_2 en la región entre nanohilos hay una capa p con un potencial casi igual al del electrodo superior (sea ITO o NiGeAu) (fig. 1a).

Podría ser que la fuga ocurra para D_{NiGeAu} y no para D_{ITO} porque el NiGeAu (o algunos de sus componentes) podría estar difundiendo a través del SiO_2 durante el tratamiento térmico [10]. Esto parecería estar mostrando que el comportamiento del contacto NiGeAu es sensible a la existencia de la capa gruesa de GaAs tipo n debajo del aislante de SiO_2 en la región entre nanohilos (ver fig. 1b)

La presencia de esta conductancia Shunt también podría explicar el cambio en el grado de asimetría de la curva de Gp en función del bias al comparar las muestras D con ambos contactos, pues diluiría el efecto rectificante de la juntura. El cambio en el grado de asimetría podría deberse, también, a que el contacto ITO sea más rectificante que el NiGeAu.

Comparación de Cp para muestras A y D con contactos NiGeAu e ITO:

En todos los casos estudiados, las muestras con contactos NiGeAu presentan un valor de capacidad menor o igual que el que tiene la misma muestra cuando se usa contacto ITO. Para la muestra A_{NiGeAu}, Cp disminuye a medida que el bias aumenta, mientras que para la muestra A_{ITO} Cp aumenta a medida que aumenta el valor absoluto del bias. Esto podría indicar que en el contacto ITO hay efectos de separación de cargas que son más significativos que en el contacto NiGeAu.

Los resultados ponen de manifiesto que las dos muestras, con ambos tipos de contactos, presentan un comportamiento rectificante, ya que Gp y Cp cambian con el bias de manera asimétrica en todos los casos [11, 12] (aunque de manera más pronunciada para Cp). El carácter rectificante podría estar relacionado con el tipo de contacto y con la presencia de la juntura n-p presente en los nanohilos. Esta última parece dominar en la muestra D, como se señala en [2]. La importancia relativa de estos dos factores está siendo analizada mediante la incorporación del estudio de muestras de GaAs dopadas tipo n (sin juntura) equivalentes a los nanohilos centrales de la muestra D.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo fue realizado con apoyo del proyecto CIUNT 26/E419, y del proyecto de Colaboración Internacional en Materiales (CIAM).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Kayes B M, Atwater H A and Lewis N S **J. Appl. Phys.** 97 114302 (2005)

[2] Caram J, Sandoval C, Tirado M, Comedi D, Czaban J, Thompson D A y LaPierre R R. **Nanotechnology**, 21, (2010)

[3] Czaban J A, Thompson D A and LaPierre R R **Nano Lett.** 9 148 (2009)

[4] Jones, K. A. Cole, M. W. Han, W. Y. Eckart, D. W. Hilton, K. P. Crouch, M. A. Hughes, B. H., **Journal of Applied Physics** 82 1723 (2009)

[5] Grosse, C., Tirado, M. **IEEE** Transactions on Instrumentation and Measurement, 50 (5), pp. 1329-1333 (2001)

[6] Sze S M The Physics of Semiconductor Devices 2nd Ed. Singapore, John Wiley and Sons (1981)

[7] Kraft A., Rottmann M, Heckner K –H. Solar Energy Materials and Solar Cells 45, 97 (1997)

[8] Cole K S and Cole R H **J. Chem. Phys.** 9 341 (1941)

[9] Stauffer, L. Fundamentals of semiconductor C-V measurements. Keithley (2009).

[10] Biswajit Ghosh, et al, Solid State Science 11, 461 (2009)

[11] Safak H, Sahin M., Yukel O.F. Solid-State Electron, 46, 49 (2002)

[12] Karadeniz S., Sahin M., Tugluoglu N., Safak H. **Semicond. Sci. Technol.** 19, 1098 (2004)