IV JORNADA JÓVENES INVESTIGADORES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN

Área temática: Física y Matemáticas

Comité Académico de AUGM: Energía

Título del trabajo:

FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL EN NANOHILOS DE GaAs TIPO NÚCLEO-CORTEZA

Autores: Di Carlo Paulo Roberto, Gastaminza Ines

Pertinencia institucional de los autores: Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología. Universidad Nacional de Tucumán

Director: Dr. David Comedi (LAFISO y CONICET) dcomedi@herrera.unt.edu.ar

Codirectora: Dra. Mónica Tirado (Laboratorio de Propiedades Dieléctricas de la Materia, FACET UNT).

Dirección Electrónica de los autores: paulodicarlo@gmail.com
inesgastaminza@gmail.com

RESUMEN

Se presentan los diferentes procesos para el estudio experimental de la fotoconductividad espectral de redes de nanohilos (NH) de GaAs fabricados mediante la técnica de crecimiento epitaxía por rayos moleculares con fuentes gaseosas (GS-MBE). Dos muestras de NH de GaAs, tipo n y juntura n-p, de geometría coaxial fueron iluminadas con luz monocromatizada proveniente de dos fuentes diferentes para poder someterlas a un espectro de intensidad comprendido desde el UV al infrarojo. Se implementó el método de detección sensible a la fase donde la luz fue modulada con un chopper de donde se extrajo una señal de referencia para utilizar la técnica de amplificación lock-in de la señal de fotoconductividad. Los resultados muestran fotoconductividad sensible a la longitud de onda e intensidad de la luz. La curva espectral de la muestra de NH tipo n está desplazada al azul en relación a la de juntura n-p, posiblemente debido a un efecto de confinamiento cuántico.

Palabras Claves: Fotoconductividad, Nanohilos, Arsenuro de galio.
Palavras-chave: Fotocondutividade, Nanofios, Arseneto de gálio.

INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS DEL TRABAJO

Los dispositivos fotovoltaicos basados en Nanohilos (NH) semiconductores han atraído mucho el interés debido a su potencial teórico para aumentar la eficiencia de conversión de energía en comparación con los dispositivos de película delgada, debido a que su gran área de superficie respecto a estos, aumentando así, la posiblidad de atrapar y absorber fotones. El GaAs es un importante semiconductor de banda prohibida (gap) 1.424 eV (300 K) y se usa para fabricar dispositivos como circuitos integrados a frecuencias de microondas, diodos de emisión infrarroja, diodos láser y celdas fotovoltaicas de alta eficiencia. Los NH diseñados en forma de junturas n-p de GaAs del tipo núcleo-corteza son una alternativa muy interesante para las celdas solares porque además de su alta eficacia para atrapar fotones, su pequeño volumen promete una recolección eficiente de los electrones y huecos generados por la absorción de la luz solar en la zona de deplexión n-p [1,2].

Sin embargo la situación actual, está lejos de ser satisfactoria, es por ello que el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas del NH de GaAs dopados son esenciales para comprender las limitaciones de eficiencia en estas celdas basadas en un arreglo de nanoestructuras unidimensionales.

El efecto fotovoltaico sobre el que se basa la celda solar se genera en el proceso de la producción de pares electrón-hueco por la absorción de fotones. Es por esto que el estudio de cómo varía la fotoconductividad con la longitud de onda en varias estructuras puede dar importante información sobre los procesos que limitan la eficiencia de una celda fotovoltaica.

Para realizar un estudio experimental de la fotoconductividad espectral se usa fuentes de luz monocromatizadas de relativa baja potencia para evitar efectos de calentamiento. Experimentos preliminares mostraron que la señal de fotocorriente en las celdas de NH era bastante baja y por eso se tornó necesario aplicar técnicas de medición óptica de bajo nivel, que no existían en el LAFISO. Por eso el objetivo de este trabajo fue la implementación del método de modulación, usando un *chopper* óptico, de la señal de fotocorriente o fotovoltage con una frecuencia conocida, y su combinación con la detección sensible a la fase a través de un amplificador lockin.

MATERIALES y MÉTODOS

Las muestras que se pretende estudiar son una arreglos de NH de GaAs núcleo-corteza que conforman junturas n-p en una simetría coaxial prácticamente cilíndrica. Fueron fabricados por un grupo colaborador en la Universidad McMaster de Canadá. El crecimiento se realiza sobre un sustrato de GaAs tipo n mediante la técnica de crecimiento epitaxía por rayos

moleculares (GS-MBE) combinado con el método de vapor-líquido-sólido (VLS) [1]. El NH núcleo tipo n (GaAs dopado con Te con una concentración de dopado de 4 x 10^{18} cm^{-3}) fue crecido durante 15 min y la corteza tipo p (Be con una concentración de dopado de $5x10^{18}$ cm^{-3}) durante 10 minutos. Los NH núcleo-corteza crecen en forma de arreglos orientados en dirección perpendicular al sustrato con una densidad de aproximadamente 48 NHs/mm^2. El dispositivo fotovoltaico se hizo de la siguiente manera: Primero se deposita sobre toda ella una capa aislante de óxido de silicio (SiO_2) de 10 nm mediante deposición química de vapor asistida por plasma. Después se deposita una capa de polímero que recubre todo; se ataca el polímero con un rayo de iones calibrado en incidencia oblicua que permite remover el polímero de la punta de los NH. Luego se sumerge la muestra en un ácido florídrico para remover el SiO_2 descubierto en la punta del NH, dejando al descubierto la corteza p del NH. Este ácido no ataca el polímero, por lo cual protege al SiO_2 que esta debajo. Seguidamente se remueve el polímero con un solvente y finalmente se crean los puntos de contacto de 800 mm de diámetro sobre las muestras de mediante deposición “sputtering”. Estos fueron realizados con oxido de indio-estaño InSnO (ITO) que es un conductor eléctrico y de transparencia óptica, de modo que pueda interconectar solamente las puntas de los NH que son del tipo p para poder realizar las medidas fotovoltaicas.

En la parte posterior del sustrato se realizó un contacto óhmico de NiGeAu .El dispositivo está descripto esquemáticamente en la Fig. 1. Para las medidas de curvas IV y de fotoconductividad fueron conectados puntos de ITO al portamuestras mediante cables de oro (Au) de 25 μm de espesor y unidos con pintura de Ag, con suficiente cuidado para no cubrir todo el contacto transparente. Se hicieron barridos de la tensión DC aplicada (-1V, 1V) y se obtuvieron curvas IV mediante la conexión de una fuente de tensión continua (Agilent 6634B) a la muestra en serie con un resistor patrón sobre el que se midió el voltaje con un nanovoltimetro Keithley 182. Dichas curvas presentaron un comportamiento rectificante que se corresponde a lo esperado de una juntura p-n [3].

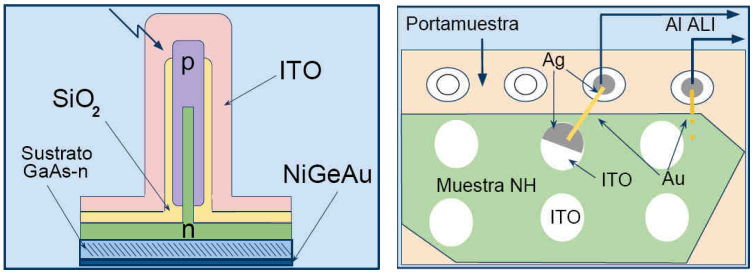

Figura 1: a)(Izquierda) Esquema del dispositivo fotovoltaico de NH de GaAs núcleo-coraza n(-)-p(+) . **b)**(Dererecha) Esquema de conexión de la muestra visto desde arriba . Los gráficos no estan en escala.

Para comparación, también se midió una muestra de NH desprovistos de la corteza tipo p, es decir, comprendida por los núcleos tipo n solamente. El contacto ITO/GaAs es también rectificante como fue comprobado por medidas de curvas IV en estas muestras. La Fig. 2 presenta imágenes SEM de los NHs estudiados.

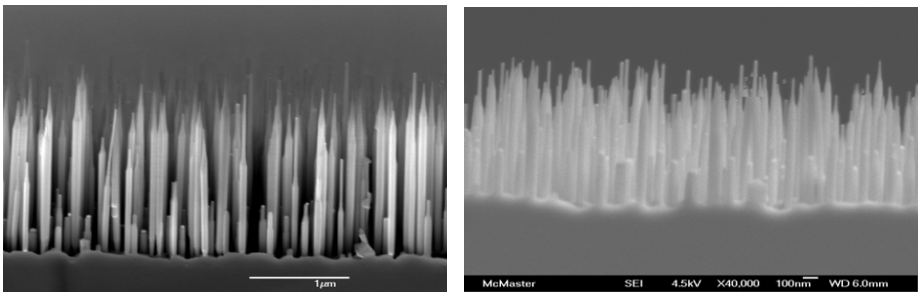

Figura 2- Imágenes SEM en sección transversal de los NH núcleo-coraza n-p de GaAs (izquierda) y de los NH de GaAs tipo n (núcleo solamente) estudiados en este trabajo (derecha).

El sistema óptico del LAFISO [4] consiste en un monocromador Cornerstone 74000 con un selector motorizado de longitud de onda controlado a través de una interfase IEEE-488 GPIB por una PC. El monocromador separa la longitud de onda por medio de 2 redes de difracción, una holográfica en 180-650 nm, 1200 líneas/mm con máxima eficiencia del 65% en 250 nm, y otra ranurada en 200-1600 nm, 1200 líneas/mm con máxima eficiencia del 80% en 350 nm. La fuente lumínica comprende básicamente una lámpara de arco de Xenón Oriel 6267 de 500 W libre de emisión de ozono. Se emplearon dos filtros pasa alto para filtrar los segundo orden de las redes de difracción; uno con corte en 455nm y otro en 830nm. El equipo comprende también un filtro de agua que consiste en una celda de agua destilada entre dos ventanas de silice fundido. Su función es reducir efectos de calentamiento de la lampara de Xe filtrando parte del infrarrojo. Finalmente, la luz que llegaba del monocromador fue reflejada en la muestra mediante un espejo para iluminar correctamente el contacto metálico transparente ITO.

En pruebas iniciales de medidas de la fotocorriente con nanovoltimetro se vio que la relación señal ruido en el mejor de los casos era del orden de 1, por eso se decidió emprender el montaje con un *chopper* óptico y un amplificador lock-in (ALI) (Stanford Research SR530) del LAFISO, que es un instrumento que mide la amplitud y la fase de señales periódicas pequeñas en presencia de altos niveles de ruido. Trabaja sincronizado con una señal de referencia que tiene la misma frecuencia que la señal a medir. Como resultado, el ALI mide la magnitud y la fase de la componente de Fourier igual a la de referencia e ignora el resto de las frecuencias.

Para esto se moduló la intensidad de la luz incidente con el *chopper* que teníamos a disposición, que funcionaba a 50Hz con una fuente externa de 12V, conectado a un motor de tensión continua que hace girar un disco calado. Debido a que la frecuencia era la misma de la red, la cual debe evitarse por los ruidos en la red de distribución eléctrica, se procedió a realizar un controlador para el chopper. El mismo se diseñó para funcionar por medio de la técnica de modulación por ancho de pulso (PWM) con el que se puede variar la velocidad del motor sin perder el torque del mismo, lo que proporciona estabilidad en la velocidad angular, clave en este tipo de mediciones. El centro del diseño del circuito fue un circuito integrado NE555 y un MOSFET IRF 830. Se utilizó como fuente de alimentación la salida de 12V, fuente switch de una PC en deshuso.

Una vez fabricado el controlador del chopper se fijó una frecuencia de referencia a 33 Hz. La señal de frecuencia fue producida por un sensor TCST 2103 que consiste en un fototransistor enfrentado a un fotodiodo emisor en el infrarrojo interceptados por el disco calado del chopper en su parte inferior. Se verificó mediante un osciloscopio (LG 5040A 40MHz) que el período fuera constante y se volvió a realizar el experimento de fotoconductividad espectral haciendo incidir luz monocromática a las muestras por la parte superior del disco calado del chopper.

Debido a que la razón señal-ruido era muy baja se debió conectar el osciloscopio a la salida del ALI para poder detectar y eliminar todos los ruidos. Fue útil en esta etapa utilizar un dispositivo fototransitor conectado al sistema simulando la muestra; esto nos permitió obtener un feedback conocido del comportamiento del ALI. Al final todos los experimentos reportados aquí se hicieron en las condiciones cercanas a las óptimas. El montaje óptico experimental está mostrado en la Fig. 3.

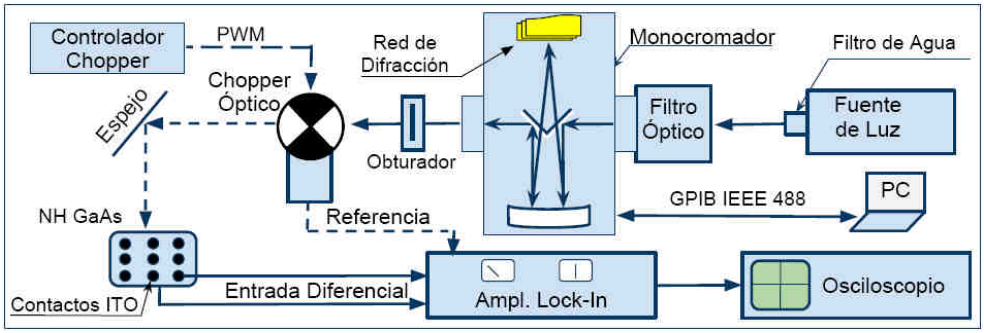

Figura 3– Diagrama a bloques del experimento de fotoconductividad de bajo nivel

Luego se procedió a obtener las curvas del fotovoltaje, definido como la amplitud del voltaje alterno inducido en la muestra por la luz pulsada incidente, en función de la longitud de onda de cada muestra en la región 250nm (4,96 eV)-1100nm (1,13eV).

Como discutido en Resultados, debido a los picos en la lámpara de Xe y cambios de intensidad a causa de los diferentes sistemas ópticos (rendija, lámpara, lentes) se debió armar un circuito para estudiar el espectro de la luz incidente en la muestra. El circuito se basaba en un fototransistor PT331, un interruptor de rango para resistores multiplicadores y una salida para voltímetro. Con dicho circuito se registró la intensidad relativa de la lámpara vs. longitud de onda, ubicando al fototransistor en el lugar de la muestra para obtener la intensidad que llegaba a la misma.

También debido a los picos de intensidad en el espectro de la lámpara de Xe en la región del NIR, en una etapa del experimento se la cambió por una lámpara incandescente de 120W con la cual se volvió a realizar las mediciones de fotovoltaje e intensidad en función de la longitud de onda.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas del fotovoltaje vs la energía del fotón E (eV) fueron realizadas calculando la correspondiente energía para cada longitud de onda. En la figura 4a podemos observar el fotovoltaje vs la energía (eV) generada por las dos muestras de NH de GaAs, la tipo n y la de juntura n-p, sometidas al espectro de la lámpara de Xe. La diferencia de magnitud del fotovoltaje entre las muestras, se debe a diferentes factores: Uno de ellos depende del tamaño del contacto, dado que cuanto más grande es el contacto mayor serán la fotocorriente y el fotovoltaje. También el valor de la señal depende de la fotoconductividad propia de cada muestra y del volumen donde los fotones son absorbidos, además de la intensidad de la luz que incide sobre cada una de ellas.

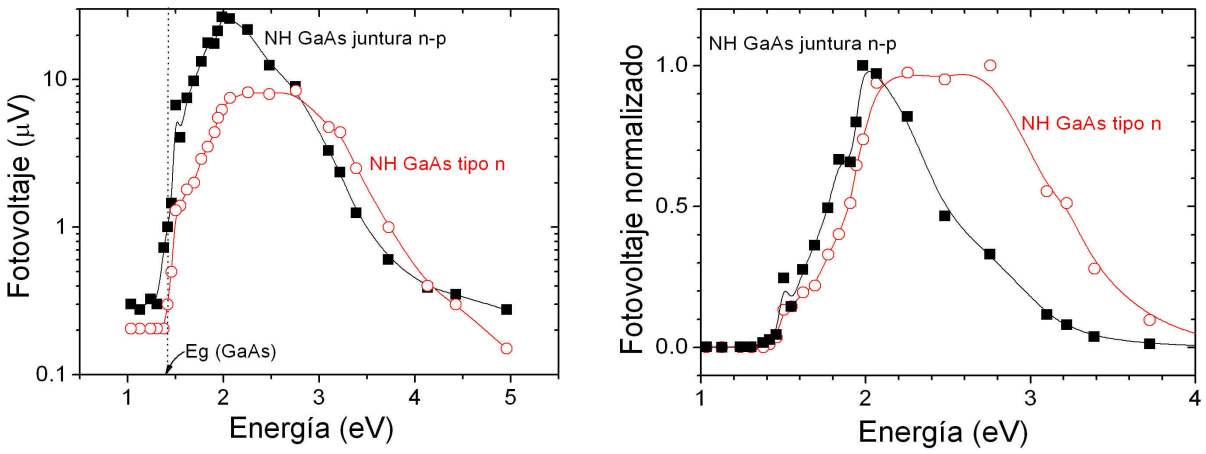

Figura 4 – a) Gráfica sin normalizar y b) normalizada del fotovoltaje en función de la energía (eV) de las dos muestras iluminadas con lámpara de Xe.

Para poder comparar la forma de la respuesta de las muestras entre ellas, se decidió por lo tanto normalizar el fotovoltaje por su valor máximo. Para normalizar, restamos primero el nivel de ruido, suponiendo que el ruido en promedio se mantiene constante en todos los rangos de las longitudes de onda, hecho que se constató midiendo el fotovoltaje fuera del rango del pico, y luego lo dividimos por el valor máximo de la curva. Este proceso no cambia la forma de la curva ya que se divide por una constante, y así corregimos por todos los factores que puedan generar una diferencia sistemática en la intensidad de la señal mencionados anteriormente (Fig. 4b).

En la respuesta espectral podemos notar que hay un caída brusca de fotovoltaje correspondiente al gap del GaAs en 1.42 eV Este corte es debido a que los fotones con energía menor al gap no tienen la energía mínima suficiente para ser absorbidos, y por lo tanto no producen pares de electrones y huecos, para generar efectos de fotoconductividad. También vemos que el pico de la muestra n-p es fino mientras que el de la muestra tipo n es más ancho. El máximo para la muestra que tiene la juntura n-p está en 2 eV y el de la muestra de NH de GaAs tipo n en 2.4 eV. Se dice que hay un corrimiento hacia el azul (blue shift) de la muestra tipo n con respecto a la n-p.

También observamos el pequeño pico, u hombro en ambos espectros en los 1,5 eV (827nm) correspondiente a un pico de intensidad en en la lámpara de arco Xe que afecta directamente al fotovoltaje. Para confirmar esto, realizamos las medidas del espectro de la lámpara de Xe, después de pasar por el monocromador y las lentes (Fig. 5). Podemos observar que efectivamente existe una singularidad alrededor del valor de energía 1.5 eV y que, además, la intensidad de la lámpara de arco Xe cae en el NIR, todo esto justo en la región de mayor interés, que es el borde de absorción del GaAs.

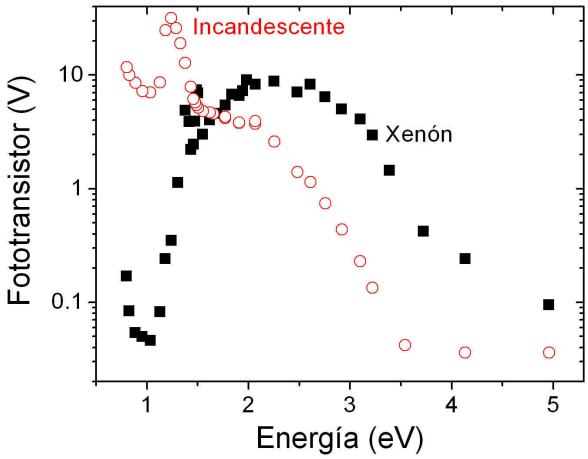

Figura 5 –Gráfica de la tensión en función de la energía (eV) en el fototransitor , lámpara incandescente y de Xe normalizada.

Por este motivo, se decidió pasar a excitar las muestras con una lámpara incandescente dado que su irradiancia esperada en el NIR es alta y suave, pues en este caso no hay emisiones discretas debido a la excitación de moléculas. El resultado de la intensidad medido por el fototransistor está comparado al de la lámpara de Xe en la Fig. 5. Podemos ver que, como esperado, la lámpara incandescente emite mucho más en el NIR pero menos en UV. Nótese, sin embargo, que la curva correspondiente a la lámpara incandescente presenta un pico local ancho en aproximadamente 1.2 eV, probablemente debido a un efecto de la eficiencia de la red de difracción como puede ser visto en las hojas de datos del fabricante de redes similares. Este pico no afecta tanto las medidas porque el borde de absorción de GaAs está en 1.42 eV.

Los espectros del fotovoltaje normalizado medidos con la lámpara incandescente están presentados en la Fig. 6. Puede verse un efecto similar, en el sentido de que el espectro de la muestra tipo n nuevamente está desplazado hacia el azul en relación a la muestra n-p, aunque ahora las formas son bastante diferentes a las observadas en la Fig. 5, debido a las diferencias en los espectros de las lámparas usadas. La forma final de la respuesta espectral de cada muestra es una combinación de las características de la lámpara, la rendija de difracción del monocromador, la eficiencia óptica total del sistema y la inherente a la muestra, pero como están medidas con las mismas condiciones las diferencias marcan tendencias correctas.

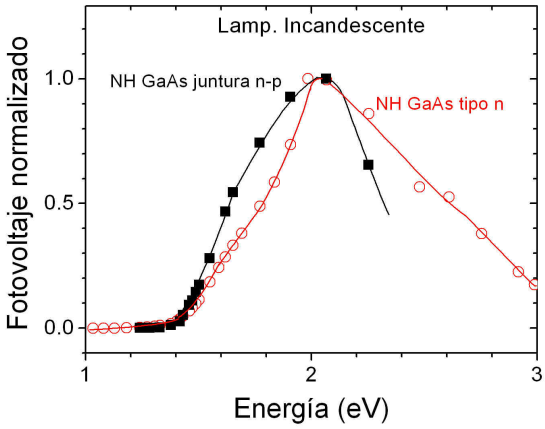

Figura 6 –Gráfica de fotovoltaje normalizado en función de la energía (eV) de las muestras iluminadas con lámpara incandescente .

Podemos obtener la fotocoductividad espectral si corregimos la señal S(E) de acuerdo al espectro de la la luz incidente I(E) medido por el fototransistor FT(E) y su curva de respuesta R(E). La señal está dada por $S(E) = I(E) * FC(E)$ mientras que $FT(E) = I(E) * R(E)$, por lo tanto, tenemos que:

$$FC = \frac{S(E)}{FT(E)} R(E) \qquad (1).$$

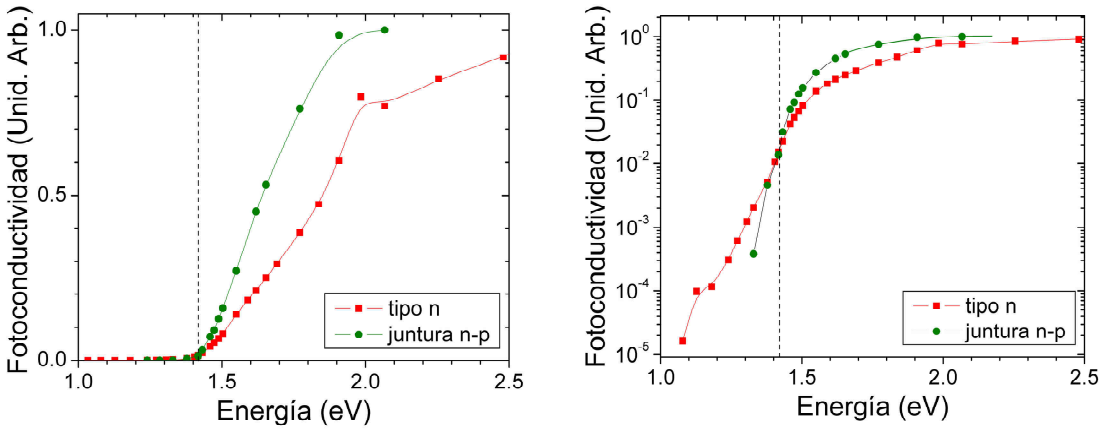

Figura 7 –Grafica de la fotoconductividad de las dos muestras estudiadas en función de la energía, medido con la lámpara incandescente.

La Fig. 7 muestra las curvas calculadas de acuerdo a este método, en escalas lineal y logarítmica. Vemos que nuevamente, se verifica el comportamiento visto en forma cualitativa en las medidas directas de la señal, sin correcciones, pero ahora se puede observar bien claramente el borde de absorción y la región donde la FC alcanza la saturación: cuando todos los fotones son absorbidos en la muestra, el aumento de la energía no lleva a un aumento de la FC. También se observa el desplazamiento hacia el azul del borde de la muestra tipo n. Un motivo posible para este efecto es el confinamiento cuántico [5] de los portadores a un diámetro menor (el diámetro es de 50 nm en esta muestra, mientras que en la muestra p-n es 75 nm). El confinamiento cuántico produce la apertura de la banda prohibida y por eso el corrimiento hacia el azul. El gráfico en la escala logarítmica deja entrever una “cola” en el espectro de la muestra tipo n que se cruza con el de la otra muestra. El origen de este efecto está en estudio.

CONCLUSIONES

Fue implementado en el LAFISO un sistema para la detección de señales bajas de FC basado en el *chopper* y el ALI. El sistema nos permitió obtener resultados interesantes en dispositivos de nanohilos con aplicaciones en la conversión fotovoltaica, con sensibilidad de hasta casi 5 órdenes de magnitud de variación en la FC. El espectro de la muestra basada en nanohilos tipo n de 50 nm de diámetro, está desplazado hacia el azul en relación a la muestra tipo n-p (diámetro 75 nm). Una posibilidad para explicar este efecto es el confinamiento cuántico de portadores, pero otros efectos deben ser considerados, llevando en cuenta la “cola” que se observa en el caso del espectro de la muestra tipo n, que penetra la región de NIR.

Este trabajo fue realizado con apoyo de los proyectos CIUNT 26/E419 y 26/E439, y el proyecto de Colaboración Internacional en Materiales (CIAM).

REFERENCIAS

[1] Czaban J A, Thompson D A and LaPierre R R 2009 *Nano Lett.* **9** 148
[2] Kayes B M, Atwater H A and Lewis N S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 114302
[3] J Caram , C Sandoval , M Tirado , D Comedi , J Czaban , D A Thompson and R R LaPierre 2010 *Nanotechnology* **21** 134007
[4] Oriel product Training: Spectral Irradiance
[5] Zhang, Guoqiang Tateno, Kouta Sanada, Haruki Tawara, Takehiko Gotoh, Hideki Nakano, Hidetoshi, Appl. Phys. Lett (2009) **95** 123104.