

Universidad Politécnica de Madrid

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos,
Canales y Puertos



**Efecto del recocido térmico rápido en células solares de
GaAsSbN**

Proyecto de fin de carrera

Alberto Arruebo Rello
Grado en Ingeniería de Materiales

Director:
José María Ulloa Herrero (ISOM)

2016

Entre todas las tecnologías de células solares, el enfoque de célula solar de multi-unión monolítica (MJSC, Multi Junction Solar Cell) ha demostrado ser el más exitoso, especialmente usando ópticas de concentración. Este tipo de células solares usa materiales semiconductores III-V crecidos epitaxialmente, creando múltiples sub-células apiladas unas encima de otras para absorber de manera colectiva más del 95% del espectro solar incidente [1]. A lo largo de muchos años, siempre ha tenido el record de eficiencia de conversión alcanzando más del 40%, siendo 46% el record actual [2].

Hasta 2010, el record de eficiencia lo poseía una célula de multi-unión (Al)InGaP(1.9 eV) / (In)GaAs (1.4 eV) / Ge(0.66 eV): 41.6% bajo concentraciones solares de ~346 soles [3]. Pero cálculos de límite de balance detallados predijeron que insertar una capa de *band gap* 1 eV entre las subcélulas de GaAs y el Ge incrementaría fuertemente la eficiencia. El principal problema es la integración de materiales con diferentes constantes de red comparados con el sustrato (GaAs o Ge).

El material semiconductor cuaternario GaAsSbN apareció como un candidato idóneo para esta aplicación. Se trata de un nitruro diluido, el cual permite lograr pequeñas energías de *band gap* de hasta 0.8 eV y puede crearse ajustado en red al GaAs (relación entre contenidos de Sb y N de $[Sb]=2.6x[N]$); además, permite controlar de forma independiente las energías de la banda de conducción y la de valencia a través del contenido de N y Sb, respectivamente. Pero existen problemas de crecimiento inherentes a todos los nitruros diluidos: composición inhomogénea, separación de fases, defectos puntuales ligados al N, etc.

Es bien sabido que la calidad cristalina del material crecido determina el rendimiento final de los dispositivos fotovoltaicos por lo que el principal objetivo de este trabajo se ha basado en aplicar ciclos de recocido térmico rápido (RTA) como estrategia post-crecimiento para mejorar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las muestras de GaAsSbN. Así pues, estudiar el efecto del RTA en las propiedades ópticas y estructurales del compuesto GaAsSbN (caracterización óptica mediante medidas de fotoluminiscencia (PL, Photoluminiscence) y caracterización estructural mediante medidas de difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction)), fabricar dispositivos fotovoltaicos de unión simple basados en estructuras de GaAsSbN sometidas al proceso óptimo de RTA y estudiar el efecto del RTA en las características de las células solares fabricadas han sido los objetivos planteados en este proyecto.

A lo largo de todo el proyecto se ha trabajado con seis muestras diferentes que se presentan en la tabla 1, junto con sus condiciones de crecimiento y periodo. Hay muestras con estructuras diferentes (capas gruesas convencionales o *bulk*, capas gruesas *digital alloy* y superredes) con el fin de analizar los efectos del RTA en cada una de dichas estructuras. Las dos primeras muestras se crecieron bajo diferentes condiciones (distinta velocidad de crecimiento) con el fin de analizar el posible diferente impacto del RTA. La tercer muestra también tiene una estructura de capa gruesa pero se creció separando los ternarios en estructuras de dos monocapas GaAsSb/GaAsN, dando lugar a una *digital alloy*. Por otra parte, las muestras restantes tienen una estructura de superred: una superred tipo-I y dos superredes tipo-II, diferenciándose en que la última se creció con periodo más corto con el fin de aumentar el acoplamiento electrónico. Todas las muestras estudiadas fueron crecidas por investigadores del ISOM mediante UHV MBE (Ultra High Vacuum Molecular Beam Epitaxy), técnica que permite lograr un material de gran pureza, así como un control preciso de las intercaras al nivel de una monocapa.

Tabla 1. Estructura, material y condiciones de crecimiento de las muestras utilizadas a lo largo del proyecto.

Estructura	Material	Velocidad de crecimiento (ML/s)	Periodo (ML)
<i>Bulk</i>	GaAsSbN	1	-
<i>Bulk</i>	GaAsSbN	2	-
<i>Digital alloy</i>	GaAsSb/GaAsN	1	2
Superred tipo-I	GaAsSbN/GaAs	1	20
Superred tipo-II	GaAsSb/GaAsN	1	20
Superred tipo-II	GaAsSb/GaAsN	1	10

De cara a elegir una temperatura óptima que luego se aplicaría a las muestras destinadas al procesamiento de los dispositivos, se realizaron RTAs (en ambiente de N₂) a 750, 800 y 850°C. La temperatura óptima se eligió a partir del análisis de los espectros de PL de las muestras tras ser recocidas a las diferentes temperaturas en comparación con la muestra *as-grown* (ver figura 1). De este análisis también se concluyó que la PL empeora en capas gruesas y mejora en las superredes y que la “cola” de baja energía (característica comúnmente observada en sistemas de nitruros diluidos debido a la emisión de estados asociados al N [4, 5, 6, 7]) que observábamos en las muestras *as-grown* se reduce considerablemente en las superredes lo cual debe estar asociado con la eliminación de estados electrónicos relacionados con el N tras el RTA. Por otro lado, se observa un desplazamiento del pico de PL hacia el azul (blueshift) en todas las muestras, lo que debe ser parcialmente debido a la reordenamientos atómicos de corto alcance tras el RTA.

Para aclarar el origen de los resultados obtenidos, se realizaron medidas de PL en función de la temperatura (ver figura 2) y de XRD. Estas medidas mostraron la existencia de un comportamiento de curva “S” en el régimen de baja temperatura en todas las muestras (considerado como una fuerte evidencia de localización de excitones [8, 9, 10]) y que, tras el RTA, se consigue reducir la localización en las superredes, lo que debe estar asociado a una homogeneización de las composiciones y a una reducción de los defectos relacionados con el N.

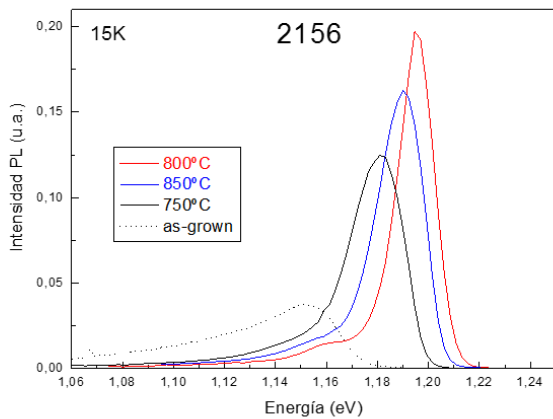


Figura 1. Espectro de PL de la muestra 2156 (superred tipo-II) as-grown y recocida a 750, 800 y 850°C.

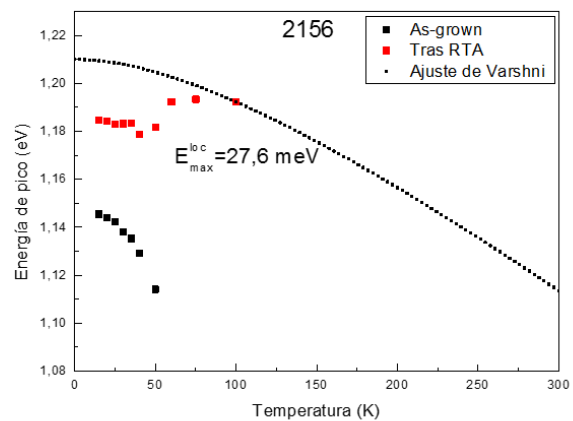


Figura 2. Evolución de la energía de pico de PL en función de la temperatura de la muestra 2156 (superred tipo-II) as-grown y recocida a 800°C.

Los espectros de XRD de las superredes revelan que la persistencia de los picos satélite tras el RTA supone que las superredes permanecen tras el recocido y, por tanto, el desplazamiento hacia el azul no puede ser debido a la destrucción de las mismas si no que es debido sobre todo a la reorganización atómica del material y a la reducción de la localización.

Una vez realizado el análisis del efecto del RTA en las propiedades ópticas del material, se procedió a la fabricación de dispositivos fotovoltaicos a partir de las muestras usadas anteriormente con el fin de analizar el efecto del RTA en las características de los mismos. Para caracterizar los dispositivos fabricados se realizaron medidas de I-V en oscuridad (I-V *dark*), I-V con iluminación y fotocorriente (PC, PhotoCurrent). De las curvas I-V *dark* se concluyó que la corriente de oscuridad en inversa aumenta en todas las muestras tras el recocido, posiblemente debido a que el proceso de RTA provoque la difusión de los dopantes, modificándose la estructura de la unión p-i-n, introduciendo impurezas en la zona intrínseca que podrán actuar como centros de generación-recombinación, lo cual tiene efecto negativo sobre las prestaciones de la célula solar. Por otro lado, los resultados de PC indicaron que en todas las muestras los valores de

fotocorriente disminuyen tras el RTA y que en la única muestra donde hay una reducción de la diferencia de PC entre 0 y -3 V es en la primera superred tipo-II lo cual resulta en un aumento de la eficiencia de recolección de portadores tras el RTA, lo cual está en consonancia con la disminución de defectos puntuales en esta estructura. Finalmente, las curvas I-V con iluminación (ver figuras 3 y 4) mostraron una disminución de la corriente de corto circuito (I_{SC}) en todas las muestras, especialmente en superredes, la cual está relacionada con la disminución de la PC tras el RTA; y por otro lado un aumento muy considerable del voltaje de circuito abierto monocromático (V_{OC}) en todas las muestras (resultado muy positivo) posiblemente a causa de una mejora de la calidad de la capa activa de la unión p-i-n por la homogeneización de composiciones y en menor medida por el aumento del *gap* promedio tras el RTA. Este aumento tan considerable del V_{OC} junto con una pequeña disminución de la I_{SC} se traduce en un aumento de eficiencia en todas las muestras menos la *digital alloy*, lo cual se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Incremento de V_{OC} y aumento de eficiencia de los dispositivos tras RTA.

Estructura	V_{OC} as-grown (V)	V_{OC} tras RTA (V)	Incremento de V_{OC} (V)	Aumento de eficiencia tras RTA (%)
Bulk	0.32	0.469	0.149	31.48
Bulk	0.316	0.49	0.174	33.15
Digital alloy	0.41	0.523	0.113	-6.69
Superred tipo-II	0.319	0.48	0.161	2.87
Superred tipo-II	0.369	0.547	0.178	17.48

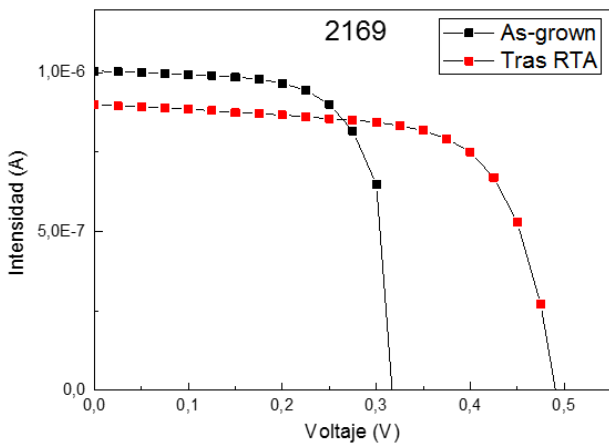


Figura 3. I-Vs con iluminación a 1.2 y 1.22 eV correspondientes a la segunda muestra bulk as-grown y tras RTA, respectivamente.

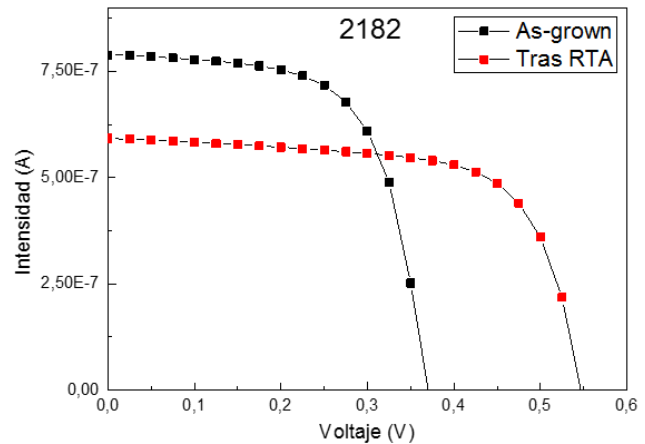


Figura 4. I-Vs con iluminación a 1.2 y 1.27 eV correspondientes a la segunda superred tipo-II as-grown y tras RTA, respectivamente.

Por último, lo que se concluye de este trabajo es que: procesos de RTA a la temperatura adecuada pueden aumentar muy considerablemente la eficiencia de células solares de GaAsSbN debida a un importante aumento del VOC y que para estas estructuras no hay una correlación directa entre el efecto del RTA en la fotoluminiscencia y en el funcionamiento de la célula.

- [1] “Photovoltaics Report”, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE (2015).
- [2] “Wind in power: 2015 European Statistics”, The European Wind Energy Association, (2016).
- [3] “Photovoltaics Report”, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE (2016).
- [4] CPV Industry Growth Forecast & Strategic Landscape (2009).
- [5] A. Luque, J. Appl. Phys. 110, 031301 (2011).
- [6] http://www.emocre.com/assets/invest/EMKR_AeA_11_03_2008.pdf
- [7] O. Thériault, “Analysis of the external quantum efficiency of quantum dot-enhanced multijunction solar cells” Ottawa Carleton Institute of Physics, Ottawa (2015).
- [8] S. A. Lourenco et al., J. Appl. Phys. 93, 4475 (2003).
- [9] M. A. Pinault et al., Appl. Phys. Lett. 78, 1562 (2001).
- [10] S. Shirakata et al., Appl. Phys. Lett. 79, 54 (2001).