

## CAPÍTULO 2

# TÉCNICA DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS POR EL MÉTODO DE VAPORES QUÍMICOS DE HALUROS METÁLICOS (HCVD)

---

Fecha de aceptación: 02/05/2025

### Rafael García Gutiérrez

Universidad de Sonora. Departamento de Investigación en Física. Blvd. Luis Encinas y Rosales, Hermosillo, Sonora, México

### Agustín Ramón Uribe Ramírez

Universidad de Guanajuato, Departamento de Ingeniería Química, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. México

### RESUMEN

En este capítulo se presenta una aplicación en el desarrollo de celdas solares más eficientes es un objetivo crucial en la investigación de energías renovables. Las celdas solares actuales de alta eficiencia utilizan una combinación de materiales semiconductores como InGaP, GaAs, InGaAs y Ge. Sin embargo, estas estructuras son complejas y costosas de fabricar debido a las múltiples capas y aleaciones requeridas. Este proyecto propone el uso de multiuniones p-n de InGaN, que ofrecen un método más simple y económico para fabricar celdas solares de alta eficiencia.

InGaN es un material semiconductor del grupo III-V que posee una banda

prohibida ajustable, lo que lo hace ideal para aplicaciones en fotovoltaica. La capacidad de ajustar la banda prohibida mediante la variación de las concentraciones de indio y galio permite que diferentes capas de InGaN absorban distintas partes del espectro solar. Esto maximiza la eficiencia de conversión al aprovechar una mayor cantidad de fotones solares.

El objetivo principal es desarrollar ciencia y tecnología fundamentales para la producción de estas celdas solares de alta eficiencia. Esto implica un profundo entendimiento de los mecanismos de nucleación y crecimiento de nitruros semiconductores en forma de nanocolumnas, que son esenciales para evitar defectos típicos en los compuestos cuando se crecen como películas delgadas.

El impacto potencial de este trabajo es amplio, tanto en el ámbito técnico como educacional. Se espera que los resultados de la investigación se traduzcan en nuevos procesos y productos que puedan ser transferidos al sector industrial. Además, los estudiantes involucrados en

esta investigación obtendrán experiencia valiosa en técnicas avanzadas de depósito y caracterización, lo que contribuirá a su desarrollo profesional en el campo de la ciencia de materiales.

Una de las innovaciones clave de este proyecto es el uso de nanocolumnas de InGaN para optimizar la eficiencia de las celdas solares. Las nanocolumnas permiten una mejor absorción de la luz y una reducción en la recombinación de portadores de carga, lo que resulta en una mayor eficiencia de conversión.

Sin embargo, también existen desafíos significativos en la síntesis y caracterización de estos materiales. La precisión en el control de las condiciones de crecimiento y la minimización de defectos son cruciales para garantizar las propiedades ópticas y electrónicas deseadas del InGaN. Además, la integración de estas celdas solares en sistemas más grandes y su adaptación a diferentes condiciones ambientales son aspectos importantes que requieren atención.

## INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar ciencia y tecnología fundamentales que serán la base para la producción de celdas solares de alta eficiencia basadas en multiuniones p–n de nitruro de Galio-Indio (InGaN) nanoestructurado. Cada unión p–n deberá tener una banda prohibida específica para absorber los diferentes colores (fotones) del espectro solar dependiendo de las concentraciones relativas de indio y galio en el compuesto. El mérito intelectual de esta propuesta de trabajo se basa en el entendimiento de la nucleación y de los mecanismos de crecimiento que conduzcan a la síntesis de nitruros semiconductores del grupo III con un grado electrónico de pureza y en forma de nanocolumnas, evitando con esto los defectos que usualmente aparecen en estos compuestos cuando son crecidos en forma de películas delgadas. Estudios estructurales, ópticos y electrónicos de las nano-columnas de InGaN se llevarán a cabo justo después de la síntesis en la unidad de caracterización del Centro de Nano-ciencias y Nanotecnología (CNYN) de la UNAM utilizando las técnicas comunes de análisis como son: Espectroscopía de Dispersión de Energía, Espectroscopía UV-visible, Espectroscopía Infrarroja y Raman, Microscopía electrónica (SEM y TEM), Difracción de rayos X, Fotoluminiscencia, Cátodoluminiscencia y, Electroluminiscencia. Termoluminiscencia, Efecto Hall y otras mediciones eléctricas como curvas I-V serán hechas en las instalaciones de la Universidad de Sonora (UNISON) aprovechando que en esta institución se encuentran los aparatos para realizar dichas mediciones.

Se utilizarán las capacidades de la UNISON para tomar los resultados generados por las investigaciones en ciencia básica y llevarlos a prototipos que puedan ser caracterizados, con lo que se desarrollarán nuevos procesos que permitan diseñar nuevas líneas de productos que puedan ser transferidos al sector industrial y finalmente al comercial.

## Hipótesis

Eficiencias mayores al 15% global en celdas solares solo se pueden lograr utilizando multiuniones de materiales semiconductores que tengan apropiadas y diferentes brechas en las bandas de energía y utilizando concentradores solares. En la actualidad, las celdas solares de alta eficiencia se basan en multicapas que necesitan de distintas aleaciones como InGaP, GaAs, InGaAs y Ge lo que resulta una estructura muy complicada de sintetizar y por ende un método costoso para fabricar celdas solares de alta eficiencia.

En este proyecto de investigación se propone el uso de multicapas de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  el cual tiene un potencial en su eficiencia teórica de 67 % global y se propone un método de síntesis bastante sencillo y económico para crecer varias capas con diferentes brechas energéticas para aprovechar la mayor parte del espectro solar. En la figura 1 se muestra el cambio de la banda prohibida de energía en función de la concentración de indio de la aleación  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Como se puede observar para alcanzar el rango de energías correspondientes al espectro de la luz visible basta con obtener el rango de concentración de indio entre  $0.1 \leq x \leq 0.4$  suficiente para obtener una celda de alta eficiencia.

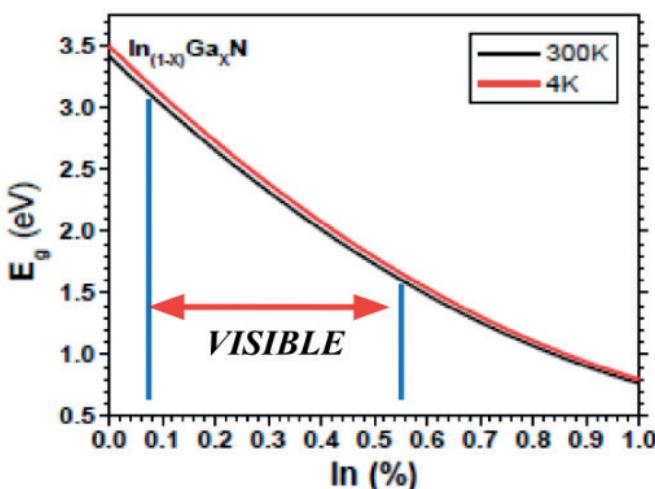
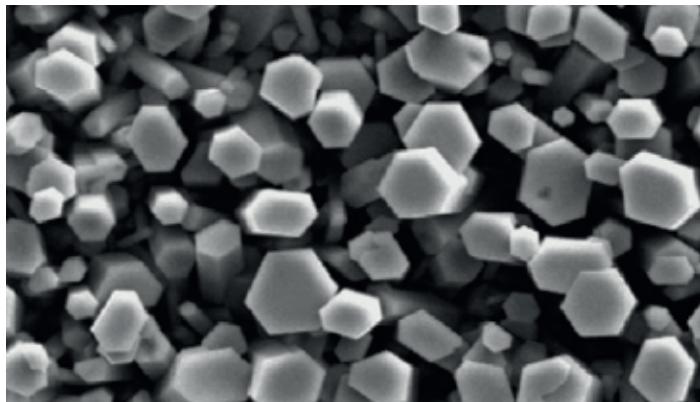


Figura 1. Gráfica del valor de la energía prohibida vs concentración de indio en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

## Metodología

Las muestras de InGaN que se utilizarán en la fabricación de las celdas solares de alta eficiencia presentan una estructura tipo columnar, que son monocrstales nanométricos donde la densidad de dislocaciones es despreciable dentro de su red cristalina, lo que hace que la eficiencia optoelectrónica del material sea superior en comparación a otros materiales sintetizados por otras técnicas de depósito sobre películas delgadas. En la figura 2, se puede observar un ejemplo de una estructura tipo columnar de GaN:Mg la cual se sintetizó utilizando la técnica CVD en experimentos previos llevados a cabo en la UNISON.



**Figura 2.** Ejemplo de una estructura tipo columnar durante la deposición de películas delgadas de GaN dopado con Mg.

El sistema CVD que se utilizará consiste en dos partes principales: la cámara de introducción (CI) y el reactor (RT). La CI es la parte del sistema CVD donde los substratos son colocados para ser llevados hacia la interfaz del reactor; este último consiste de dos secciones importantes: el tubo principal (de un diámetro de 2.5 pulgadas) y tres tubos internos (de  $\frac{3}{4}$  de pulgada), todos de cuarzo. Los tres tubos internos contienen a los botes del reactivo ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y metales (Ga e In) como se indica en la figura 3.

Los tubos internos y el externo están divididos en tres zonas: la zona uno contiene los botes con cloruro de amonía ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), la segunda a los botes con metales (Ga e In) y finalmente la tercera, únicamente al substrato (éste está fuera de los tubos internos). Cada zona del tubo del reactor está aislada térmicamente, por lo que las condiciones de temperatura son independientes de cada zona. En la figura 4 se muestra una fotografía del sistema con que se cuenta actualmente en las instalaciones del CNYN-UNAM.

Preparado el sistema, la siguiente serie de reacciones directas se obtienen en el reactor:

- Zona 1:  $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{NH}_3 + \text{HCl}$
- Zona 2:  $\text{HCl} + \text{In}_{x-\text{Ga}_{1-x}} \rightarrow (\text{In}_{x-\text{Ga}_{1-x}})\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$
- Zona 3:  $(\text{In}_{x-\text{Ga}_{1-x}})\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} + \text{HCl}$
- Salida:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

Con base a las reacciones anteriores, el proceso de depósito es descrito a continuación:

Una vez que el bote que contiene al substrato de silicio o silica (Si,  $\text{SiO}_2$ ), las fuentes de metal ( $\approx 10$  g) y el cloruro de amonía (2g/bote), éstos son colocados dentro de los tubos internos de cuarzo; después, un flujo de nitrógeno es liberado con un bombeo mecánico menor de un 1 Pa con el propósito de eliminar impurezas en el sistema.

La temperatura se incrementada en la zona dos hasta los 900 °C, el flujo del nitrógeno es retirado y uno de amoniaco empieza a fluir (350 sccm, 97 KPa), creando una atmósfera de este gas; la liberación de amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) provoca que el substrato experimente un proceso de nitruración, lo que causa el crecimiento de una capa *buffer* muy delgada (reacción entre el amoniaco y el silicio).

Posteriormente, la temperatura en la zona uno es regulada en  $\approx 300$  °C, lo que provoca que el cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) empiece a evaporarse; el vapor que se genera es conducido a través de los tubos internos mediante el flujo de nitrógeno y una vez que el vapor alcanza los 700 °C, éste se descompone en ácido hidroclórico y amoniaco.

El ácido hidroclórico reacciona con el galio y el indio formando cloruros volátiles que son llevados hacia el substrato por medio del gas ( $\text{N}_2$ ); después los cloruros de galio reaccionan con el amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) sobre la superficie de la capa *buffer* formando la capa de nucleación GaN. Posteriormente, los cloruros de galio e indio más el amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) reaccionan sobre la superficie del substrato produciendo InGaN.

El crecimiento alcanza su terminación después de una hora aproximadamente cuando el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ha sido consumido. El bote con el substrato y el depósito (InGaN) es removido rápidamente utilizando el manipulador magnético; el flujo del amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) es entonces reemplazado por uno de Nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). Cuando el sistema se ha enfriado a temperatura ambiente, el bote con el depósito es llevado fuera del reactor.

### Depósito por vapor químico (CVD)

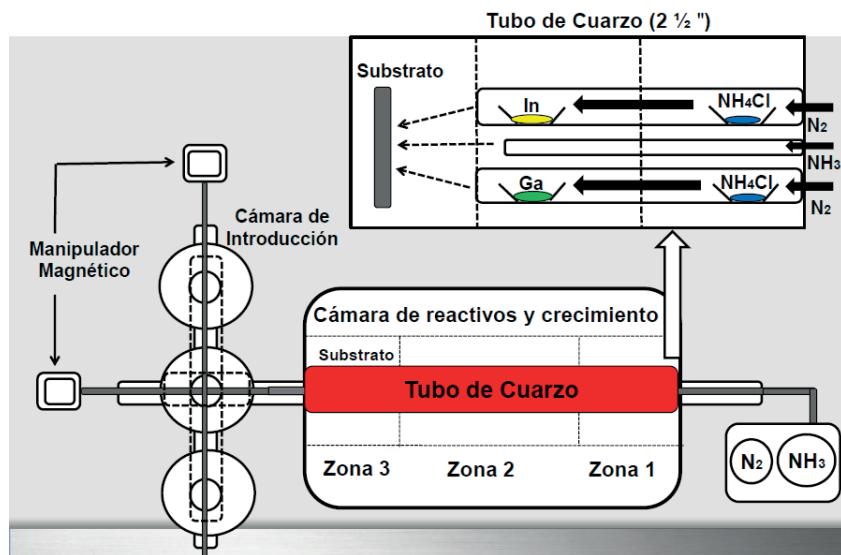
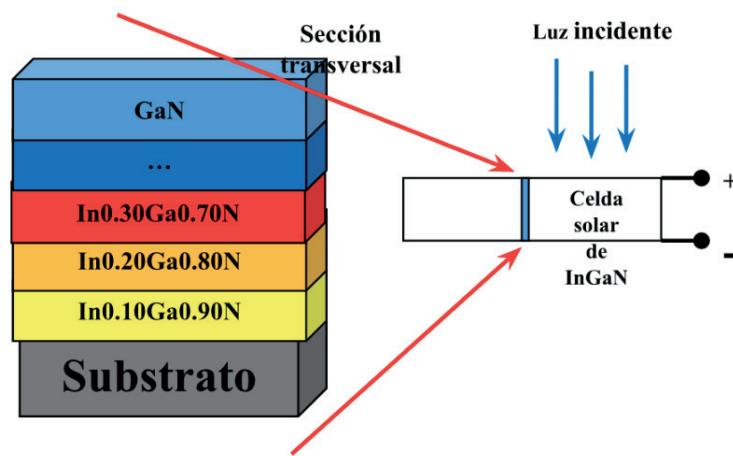


Figura 3. Diagrama esquemático del sistema CVD.



**Figura 4.** Sistema de depósito por vapor químico actualmente instalado en el laboratorio (CVD, por sus siglas en inglés).

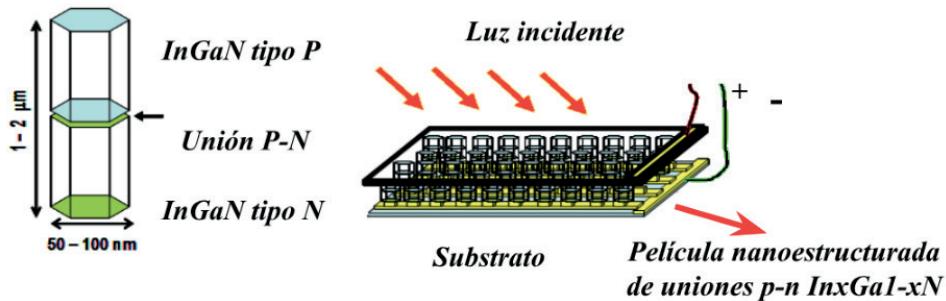
La idea de la celda solar se basa en el crecimiento multicapa de nanoestructuras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) que varíen en su concentración de indio y además del tipo de dopaje (p-n), dando resultado a una multicapa con banda de energía prohibida y sintonizada por energías iniciando desde 3.4 eV hasta 0.7 eV, como se muestra en la figura 5.



**Figura 5.** Diagrama esquemático de la celda multicapa de InGaN propuesta.

Como se muestra en la figura anterior, cada bloque de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  a una cierta concentración ( $x$ ) representa la unión p-n de dos aleaciones de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  tipo p y tipo n. Por lo tanto, el arreglo multicapa provocará la suma de varias fuentes de voltaje independientes aumentando la potencia de salida de la celda. La figura 6 muestra un bosquejo de una

unión p–n en una nanocolumna hexagonal de InGaN y a la derecha de la figura se presenta un esquema de una celda solar basada en nanoestructuras de InGaN como producto terminado que se espera obtener en este proyecto de investigación.



**Figura 6.** Estructura propuesta de la celda de película nanoestructurada de InGaN.

## Productos Finales y Beneficios Esperados.

En el transcurso de esta investigación se espera concluir una tesis de maestría y una de doctorado relacionadas con el tema. Además, se espera publicar dos artículos en revistas especializadas y realizar una aplicación de patente relacionada con los dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia basados en InGaN.

La experiencia de las personas en ambas instituciones permitirá obtener los resultados esperados oportunamente además de ser el primer paso en la integración y vinculación entre las instituciones de educación superior de la región para el desarrollo de productos innovadores que permitan llevar la investigación al sector productivo formando recursos humanos de alto nivel en el transcurso.

El impacto de esta investigación será tanto técnico como educacional. Los estudiantes involucrados en esta investigación estarán inmersos en técnicas avanzadas de depósito y caracterización, lo cual les proveerá de una fructífera experiencia para su futuro desarrollo profesional.

Como se comentó anteriormente, la meta final de este proyecto es desarrollar métodos y técnicas de crecimiento de nanoestructuras de bajo costo que deberán ser la base para la producción comercial de celdas solares de alta eficiencia basadas en multi-uniones p–n de InGaN con bandas de energía-prohibida específicas para así aprovechar la mayor parte de la energía lumínica del espectro solar y convertirla en energía eléctrica.

## REFERENCIAS

[1] J. Reinker, “**Future Energy**,” Frontiers of Engineering, The National Academy Press, 113 (2006)

[2] P. Würfel, “**Thermodynamic limitations to solar energy conversion**,” Physica E, 14, 18 (2002)

- [3] T. Takamoto, M. Kaneiwa, M. Imaizumi and M. Yamaguchi, “**InGaP/GaAs-based multijunction solar cells**,” Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **13**, 495 (2005)
- [4] M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki and N. Ekins-Daukes, “**Multi-junction III-V solar cells: current status and future potential**,” Solar Energy, **79**, 78 (2005)
- [5] N. H. Karam, R. R. King, M. Haddad, J. H. Ermer, H. Yoon, H. L. Cotal, R. Sudharsanan, J. W. Eldredge, K. Edmondson, D. E. Joslin, D. D. Krut, M. Takahashi, W. Nishikawa, M. Gillanders, J. Granata, P. Hebert, B. T. Cavicchi and D. R. Lillington, “**Recent developments in high-efficiency  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs/Ge$  dual- and triple-junction solar cells: steps to next-generation PV cells**,” Solar Energy Materials & Solar Cells, **66**, 453 (2001)
- [6] A. Khan, M. Yamaguchi and T. Takamoto, “**Performance of single-junction and dual-junction InGaP/GaAs solar cells under low concentration ratios**,” Appl. Phys. Lett., **85**, 3098 (2004)
- [7] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari and W. Warta, “**Solar Cell Efficiency Tables**,” Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **13**, 387 (2005)
- [8] F. A. Ponce and D. P. Bour, “**Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices**,” Nature, **386**, 351 (1997)
- [9] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, W.K. Metzger, and S. Kurtz, “**Superior radiation resistance of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system**,” J. Appl. Phys., **94**, 6477 (2003)
- [10] R. Garcia, G.A. Hirata, M.H. Farías and J. McKittrick. “**A novel method for the synthesis of sub-microcrystalline wurtzite-type  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  powders**,” Materials Science and Engineering B, **90**, 7 (2002)
- [11] R. Garcia, A. Bell, M. Stevens, A. C. Thomas and F. A. Ponce, “**Synthesis, Structure and Luminescence of High Brightness Gallium Nitride powder**,” Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **798**, Y10.75.1-6 (2004)
- [12] R. Garcia, A. Bell, A. C. Thomas and F. A. Ponce, “**Light Emission from GaN Microcrystals**,” Proc. Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ICPS-27), AIP Conf. Proc. Q5.234-040248 (2005)
- [13] R. Garcia, A. Bell, A. C. Thomas and F. A. Ponce, “**A novel method to synthesize blue-luminescent Mg-doped GaN powders**,” Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **864** E6.10.1 (2005)
- [14] R. Garcia, G. A. Hirata, A. C. Thomas, and F. A. Ponce, “**Structure and luminescence of nanocrystalline gallium nitride synthesized by a novel polymer pyrolysis route**,” Optical Materials, **29**, 19 (2006)
- [15] R. Garcia, A. Bell, A. C. Thomas, F. A. Ponce, “**Synthesis of highly luminescent un-doped, Mg-doped and Si-doped GaN powders**,” Journal of Crystal Growth, **304**, 225 (2007)
- [16] R. Garcia, S. Srinivasan, O. E. Contreras, A. C. Thomas, and F. A. Ponce, “ **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  nanocrystalline powder by pyrolysis route**,” Journal of crystal Growth, **308**, 198 (2007)
- [17] F. A. Ponce, R. Garcia, A. Bell, M. Stevens, and A. C. Thomas, “**Two-Step Process for Direct Synthesis of Gallium Nitride Powders**,” (US patent # 7255844) 08/14/2007

- [18] R. Garcia, F. A. Ponce, and A. C. Thomas, “**Method to Synthesize Highly Luminescent Magnesium-Doped Gallium Nitride Powders**,” (USPTO application 10/589,541) filed 8/16/2006
- [19] A. C. Thomas, R. Garcia and F. A. Ponce, “**Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N Phosphor Film Growth Process and Devices**,” Invention disclosure submitted, 09/11/06
- [20] A. N. Red'kin, V. I. Tatsii, Z. I. Makovei, A. N. Gruzintsev, and E. E. Yakimov, “**Chemical Vapor Deposition of GaN from Gallium and Ammonium Chloride**,” *Inorg. Mater.* **40**, 1197 (2004)
- [21] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak, “**Bianary Alloy Phase Diagrams**” (1990)
- [22] R. S. Wagner and W. C. Ellis, “**Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth**,” *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964) [23] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic, and P. Schlotter, “Nature of the 2.8 eV photoluminescence band in Mg doped GaN,” *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1326 (1998)
- [24] C.G. Van de Walle, and J. Neugebauer, “**First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides**,” *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004)
- [25] B. Monemar, *J. Phys.: Condens. Matter*, “**Bound excitons in GaN**,” **13**, 7011 (2001)
- [26] C.G. Van de Walle, C. Stample, and J. Neugebauer, “**Theory of doping and defects in III-nitrides**,” *J. Crystal Growth* **189/190**, 505 (1998)
- [27] T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sasaki, and A. Katsui, “**Wide-Gap Semiconductor InGaN Grown by MOVPE**,” *J. Electronic Materials*, **21**, 157 (1992)
- [28] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, “**Nanowire dye-sensitized solar cells**,” *Nature materials* **4**, 455 (2005)