(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 276 624**

(21) Número de solicitud: 200503055

(51) Int. Cl.:

H01L 31/06 (2006.01)
H01L 31/08 (2006.01)
H01L 31/0352 (2006.01)
H01L 31/0296 (2006.01)
H01L 31/0304 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación: **13.12.2005**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2007**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **16.06.2007**

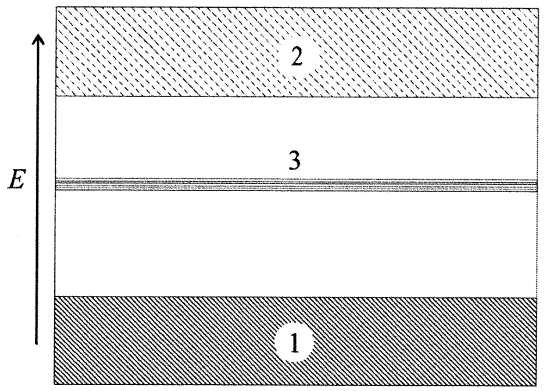
(71) Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Madrid**
Ramiro de Maeztu, 7
28040 Madrid, ES

(72) Inventor/es: **Luque López, Antonio;**
Martí Vega, Antonio;
Antolín Fernández, Elisa y
Tablero Crespo, César

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Método para la supresión de la recombinación no radiativa en materiales dopados con centros profundos.**

(57) Resumen:
Método para la supresión de la recombinación no radiativa en materiales dopados con centros profundos.
Procedimiento para obtener materiales semiconductores con niveles situados cerca del centro de la banda prohibida (niveles profundos) que no sufren la recombinación no radiativa por emisión de múltiples fonones (MPE) asociada a dichos niveles. Consiste en incrementar el dopaje del semiconductor con aquellas impurezas que producen los centros profundos hasta alcanzar el punto en que se causa una transición de Mott entre las funciones de onda de los electrones atrapados en los centros, de tal forma que éstas quedan distribuidas a lo largo de todo el semiconductor. Cuando esto ocurre, desaparecen las variaciones locales de densidad de carga eléctrica y con ellas la recombinación por MPE. A partir de los materiales resultantes (semiconductores con tres bandas energéticas separadas (1), (2) y (3)) se pueden fabricar dispositivos optoelectrónicos (células solares, fotodetectores, láseres, etc) capaces de utilizar de forma eficiente (y si el caso lo requiere, simultánea) transiciones electrónicas radiativas en rangos energéticos no convencionales.



ES 2 276 624 A1

DESCRIPCIÓN

Método para la supresión de la recombinación no radiativa en materiales dopados con centros profundos.

Sector técnico

Tecnología energética (conversores fotovoltaicos), tecnología óptica (LEDs y láseres), ingeniería de telecomunicaciones y medicina (sensores de radiación), instrumentación de laboratorio (fotodetectores).

Estado de la técnica

Es un hecho conocido que en un material semiconductor se pueden disolver distintos tipos de átomos pertenecientes a otras especies, a menudo por encima del límite de solubilidad. Son varias las técnicas con las que se cuenta hoy en día para introducir estos átomos extraños o impurezas de forma intencionada en el semiconductor (técnicas de dopaje), desde verter las impurezas en el semiconductor fundido para crecer después un cristal a partir la solución resultante, hasta la implantación iónica, pasando por la difusión desde la superficie.

Es sabido también que la adición de determinadas impurezas da lugar a niveles profundos (deep levels) en la banda energética prohibida (gap) del semiconductor, es decir, niveles que se encuentran alejados tanto de la banda de conducción como de la de valencia, situándose cerca del centro del gap. En particular, los elementos de transición como el Cr, Ti, Va, etc. tienden a producir niveles profundos en casi cualquier semiconductor. Los calcogenuros generan niveles profundos en el silicio, etc. Por el contrario, existen otras impurezas que producen niveles superficiales (shallow levels), llamados así por encontrarse relativamente cerca de alguna de las bandas del semiconductor, bien de la de conducción o de la de valencia. Este es por ejemplo el caso del P o el B en Si o del Si en GaAs.

El dopaje con impurezas productoras de niveles superficiales es una práctica muy utilizada en la tecnología de dispositivos semiconductores, puesto que es la técnica que confiere a los materiales semiconductores muchas de las propiedades eléctricas que determinan el funcionamiento de dichos dispositivos. De esta manera es como se consigue, por ejemplo, fijar la proporción entre electrones y huecos, haciendo que un tipo de portadores sea mayoritario en el semiconductor (dopaje de tipo p, o de tipo n), o provocar, mediante una secuencia de dopajes distintos, una diferencia de potencial dentro del material cuando se encuentra en equilibrio (unión pn). Por otra parte, también son explotables las transiciones ópticas que ciertos niveles superficiales posibilitan para los electrones dentro del semiconductor, si bien el rango energético de estas transiciones está muy limitado, pues como ya hemos dicho, los niveles superficiales se encuentran necesariamente muy cerca de una de las bandas energéticas.

El dopaje con centros profundos, por el contrario, no ha sido hasta la fecha prácticamente explotado. Es más, se dedican grandes esfuerzos a evitar la presencia de las impurezas que los generan en los semiconductores de grado electrónico o a extraerlas si se encuentran presentes. Esto es así porque los niveles profundos son una fuente de recombinación no radiativa, y como es sabido, una alta recombinación no radiativa implica un mal funcionamiento para la inmensa mayoría de los dispositivos (altas corrientes de saturación, disminución de la emisión luminosa, etc). Una excepción a esta tendencia a evitar los centros profundos se da en el caso de la fabricación de dispositivos bipolares rápidos, en el que se añade este tipo de impurezas de forma controlada porque se persigue precisamente aumentar la recombinación y favorecer así la rápida desaparición de la carga bipolar acumulada.

Sin embargo, resulta evidente que los centros profundos presentan propiedades que podían resultar provechosas de cara a muchas aplicaciones prácticas. Para ello primero es necesario eliminar la recombinación no radiativa que generan, lo cual es posible mediante el procedimiento que se patenta. Si bien estos centros no confieren al semiconductor las propiedades eléctricas que hacen atractivos a algunos de los superficiales (no están ionizados a temperatura ambiente y por lo tanto no pueden ser utilizados para proporcionar portadores), sus propiedades ópticas podrían tener aplicación aún mayor que las de aquellos.

A raíz de todo lo explicado hasta ahora resulta claro que el contexto técnico de aplicación de la invención es muy amplio. Nuestro procedimiento, en definitiva, pone a disposición de la tecnología optoelectrónica un abanico de nuevos materiales semiconductores de comportamiento radiativo como el que se muestra en la Figura 1, mediante el dopaje de diferentes semiconductores con distintos centros profundos. A continuación hablaremos de algunos ejemplos de dispositivos optoelectrónicos que se fabrican o están en desarrollo en la actualidad y que podrían ser sustituidos, o cuyo rango de funcionamiento podría ser ampliado, mediante la utilización de semiconductores dopados con centros profundos según nuestro procedimiento.

Para la detección de radiación infrarroja se utilizan numerosos dispositivos semiconductores, haciendo uso de su capacidad de absorber fotones por medio de transiciones electrónicas entre distintos estados. Algunos de ellos se fabrican con semiconductores de bajo gap y utilizan las transiciones entre la banda de valencia y la de conducción. Su aplicación está necesariamente limitada por la existencia de un semiconductor cuyo gap se ajuste al rango de la radiación que se quiere detectar. Existen también diseños de detectores de radiación basados en materiales dopados para crear una banda de impurezas (BIB, blocked impurity band detector, US4568960, US458068, US5457337, etc). Estos últimos sólo se aplican a radiación en el rango del infrarrojo lejano, ya que utilizan impurezas de nivel superficial. En este contexto, la aplicación de materiales dopados con centros profundos amplía el rango de absorción posible en dispositivos de características similares. Esto sólo es posible si se suprime la recombinación no radiativa, lo cual dota

a los electrones fotogenerados de un tiempo de vida suficiente para contribuir a la señal, proponiendo nuestra patente un método para ello.

Por otra parte, el problema de la limitación en las longitudes de onda detectables por los sensores de infrarrojo ya se ha venido atacando en los últimos tiempos mediante la tecnología de estructuras de baja dimensionalidad. No sólo en este contexto, sino en muchos ámbitos de la tecnología optoelectrónica, se utilizan pozos, hilos y puntos cuánticos que posibilitan, a través de sus niveles confinados, transiciones electrónicas en un amplio rango energético. La introducción de centros profundos, suprimiendo la recombinación no radiativa según nuestro procedimiento, constituye una alternativa a esta tecnología, que puede ser incluso en determinados casos más apropiada por carecer de algunas de sus limitaciones. Así, los detectores de infrarrojo basados en materiales de pozo cuántico (patentes US6657195 o US6642537, por ejemplo), no permiten la absorción en incidencia normal, y no tienen además una densidad de estados nula entre la banda y los estados confinados desde los que se realizan las transiciones electrónicas, con la disminución en el tiempo de vida de los portadores que esto conlleva, limitaciones ambas que nuestra invención no presenta. Por otra parte, los que utilizan, en lugar de los pozos, puntos cuánticos (US6452242, US0017176, etc) comparten con nuestra invención estas capacidades, pero presentan a su vez otro tipo de dificultades, como son la aparición de más de un nivel en los puntos cuando se aumenta su tamaño para que absorban longitudes de onda más cortas, lo que complica una vez mas la aplicación a la detección de determinados rangos de forma eficiente y selectiva. Por otra parte, existen problemas asociados a su crecimiento (acumulación de tensiones y formación de dislocaciones u otros defectos en las interfaces entre el material punto y el material barrera) que pueden llegar a limitar el espesor máximo de material que se puede utilizar manteniendo la calidad del dispositivo, mientras que un material dopado con centros profundos no es una heteroestructura, sino lo que se denomina un semiconductor volúmico (bulk), y es por tanto menos susceptible de sufrir este tipo de problemas. En este contexto, el material que se patenta es especialmente atractivo como alternativa al material de puntos cuánticos en la fabricación de un fotodetector de infrarrojos de banda intermedia según la patente P200501296.

En otro campo de la tecnología optoelectrónica, el de los dispositivos emisores de luz como son los láseres y los LEDs, también se persigue la ampliación a nuevos rangos luminosos y de nuevo encontramos aquí una posible aplicación de los centros profundos (con la premisa de un comportamiento radiativo) como alternativa a las estructuras de baja dimensionalidad, aportando las mismas ventajas que se han citado para los detectores.

Citamos por último, como dispositivo que se beneficiaría de la posibilidad de construir una banda de estados de comportamiento radiativo en el centro del gap de un semiconductor, la célula solar de banda intermedia (WO 00/77829). Este dispositivo, mediante la absorción simultánea de fotones de distintas energías, permite un aprovechamiento del espectro solar superior al de las células solares convencionales. Hablaremos de él con más detalle en la sección dedicada a la aplicación industrial.

Descripción detallada de la invención

Para explicar cómo nuestra invención suprime la recombinación no radiativa por emisión multifonónica asociada a los centros profundos, es necesario en primer lugar describir la naturaleza de este proceso, lo cual requiere la revisión de algunos conceptos físicos.

Fundamentos

Para el análisis de la dinámica microscópica en los sólidos se aprovecha la existencia de una gran diferencia en masa, y consecuentemente en velocidad, entre los electrones y los núcleos. Primero se resuelve ima ecuación de Schrödinger asociada a los electrones, de movimiento rápido, en la cual las posiciones de los núcleos se toman como parámetro que proporciona el potencial externo. Una vez hecho esto, el valor de energía electrónica resultante se introduce en el Hamiltoniano total, obteniendo una ecuación de variables exclusivamente nucleares, en la cual la energía electrónica aparece como complemento de la energía potencial de los núcleos.

La diferencia entre la formulación aproximada descrita (formulación adiabática) y el Hamiltoniano exacto da lugar a un término no-adiabático que puede ser tratado como una perturbación que provoca transiciones de un estado a otro, donde los estados son aquellos que se definen en el marco adiabático.

Para resolver la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento rápido de los electrones, los autovectores multielectrónicos son descompuestos en un producto cartesiano de autovectores monoelectrónicos (determinantes de Slater) y se lleva a cabo un cálculo autoconsistente usando Hamiltonianos monoelectrónicos en los cuales la influencia de los otros electrones aparece en forma de repulsión de Coulomb y términos de intercambio. Cada función de onda monoelectrónica se expresa como combinación lineal de las funciones de una base previamente seleccionada. Las soluciones de esta forma obtenidas para los autovectores monoelectrónicos corresponden a un conjunto dado de posiciones nucleares. A continuación se deben variar las posiciones nucleares hasta alcanzar un mínimo energético para el sistema total núcleos-más-electrones, el cual corresponderá a la situación en la que la red está relajada.

En el cálculo anterior no están ocupados todos los autoestados electrónicos (hay tantos como funciones forman la base), sino sólo una parte de ellos igual al número total de electrones en el cristal. Solamente los estados llenos contribuyen a la repulsión de Coulomb y a los términos de intercambio. El cálculo del estado fundamental consistirá, por tanto, en seleccionar la configuración de estados ocupados que proporcionen el valor menor para la energía total.

En materiales con alguna impureza, su presencia da lugar a un potencial que difiere de los que presenta la especie pura y a funciones de base también diferentes a las de los átomos de ésta (si la base está compuesta de funciones localizadas en lugar de tratarse de un conjunto de ondas planas). Para ciertas impurezas, uno o varios autovalores energéticos aparecerán en el centro de la banda prohibida del semiconductor y sus autofunciones tendrán una proyección fuerte en las funciones de la base asociadas a la impureza.

Las impurezas de nivel profundo, con autovalores en el centro de la banda prohibida, producen autofunciones que están fuertemente localizadas y que pueden pasar de vacías a ocupadas, o viceversa, durante el proceso de recombinación.

Diagramas de Configuración

En situaciones en las que la red no está relajada, la energía electrónica (de todos los electrones) se convierte en una parte de la energía potencial necesaria para el estudio de la dinámica de la red. Se suele en este caso combinar la energía nuclear y la electrónica para dibujar los llamados diagramas de configuración de la "energía potencial combinada". La desviación de los núcleos con respecto a su posición de equilibrio se puede expandir hasta el segundo orden, obteniendo una forma cuadrática de la energía potencial combinada, del tipo $U = \sum_{i,\,j} b_{ij}\delta R_i \delta R_j$. Esta expresión puede ser representada en un gráfico bidimensional si, por ejemplo, fijamos todos los valores de δR_i salvo uno. Sin embargo, los más ilustrativos de estos gráficos bidimensionales son aquellos en los que se representa la energía potencial a lo largo de una línea de máxima pendiente parametrizada por q (la longitud de la línea en el espacio multidimensional δR_i).

En los diagramas de configuración la energía electrónica corresponde generalmente a la de un solo electrón, mientras que la energía nuclear se define generalmente asociada a todo el cristal. Podemos dividir ésta última por el número de electrones para manejar conceptos homogéneos.

En la Figura 2 aparece un ejemplo de diagrama de configuración. Consideremos en él, por el momento, las ramas asociadas a la banda de valencia (4) y de conducción (5). Para ellas, en la posición de equilibrio ($q = 0$), la energía corresponde al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción. Para otros valores de q las ramas representan la energía potencial combinada (de electrones y núcleos, referida a un electrón) que se ha descrito más arriba y, por definición, la curva para la banda de conducción es simplemente la curva para la de valencia desplazada verticalmente. Las rectas horizontales representan la energía total, que incluye la energía cinética nuclear y la energía potencial combinada.

Consideremos ahora una impureza que tiene al menos un estado de nivel profundo vacío e imaginemos que ocupamos este estado con un electrón. Llamamos electrón atrapado (trapped electron) a este electrón. El nuevo cálculo de bandas será el de una impureza en un estado excitado. Ahora, la repulsión de Coulomb y los términos de intercambio tendrán una componente localizada diferente de las del estado fundamental y la posición en la que se encuentra la impureza cuando está relajada cambiará también con respecto a la que tenía en relajación antes de ser cargada. El resto de los átomos podrá sufrir también algunas modificaciones, especialmente Ios átomos vecinos, pero, obviamente, la mayor parte de la red permanecerá inalterada.

Hemos añadido en la Figura 2 el diagrama de configuración (6) a lo largo de la línea de máxima pendiente que une la posición de equilibrio previa a la carga de la impureza, $q_0 = 0$, con la nueva, $q_1 \neq 0$ (10). Este diagrama incluye la energía electrónica de la trampa llena en su nueva posición de relajación q_1 y la energía potencial total (por electrón) U. En este caso la forma de la curva U puede haber cambiado con respecto a las curvas que dibujamos para la bandas de valencia y conducción con la trampa vacía. De todas formas, aparte del desplazamiento horizontal de la curva los cambios han de ser muy pequeños, dado el gran número de electrones que no han sido alterados. Dicho de otro modo, se puede considerar en muchos casos que los coeficientes b_{ij} no han variado.

Nótese que hemos representado en la Figura 2 las energías potenciales combinadas (por electrón) de las bandas de valencia y conducción en función del desplazamiento de la impureza (a lo largo de la línea de máxima pendiente) para el caso en que la trampa se encuentra vacía y la misma función para la trampa, pero en el caso de ésta, una vez llena. Hacerlo así nos resultará útil porque, en el análisis que haremos a continuación, las transiciones se darán entre estados de las bandas calculados cuando la trampa está vacía a estados de la trampa ocupada y de ellos, a estados de las bandas cuando la trampa se ha vaciado. Estos son, por lo tanto, el conjunto de estados cuyo diagrama de configuración nos interesa.

El Mecanismo MPE de Relajación de la Red por Recombinación No Radiativa

Para explicar el mecanismo de recombinación no radiativa por emisión multifonónica o mecanismo MPE, nos referimos de nuevo a la Figura 2. En ella la curva (6), correspondiente al centro de nivel profundo cuando está ocupado, corta a la curva (5), correspondiente a la banda de conducción cuando la trampa está vacía, en el punto (12). Debido a la perturbación no-adiabática a la que nos hemos referido más arriba, se producen transiciones entre los estados térmicamente excitados de los electrones de la banda de conducción (pueden estar excitados los electrones, la red o ambos) al punto más cercano de la trampa de nivel profundo ocupada. La sección eficaz de captura de electrones dada por la estadística Shockley-Read-Hall (SRH) tiene una dependencia con la temperatura del tipo $\exp(-W_n/kT)$, donde k

representa como es usual la constante de Boltzmann y W_n (14) es la diferencia entre la energía en el punto (7) y la del mínimo de la banda de conducción (8).

El electrón permanecerá en la trampa tras haber sido capturado, pero la energía perdida en el cambio de estado electrónico será en gran parte transferida a la impureza, llevándola a un violento estado vibracional (conocido como "breathing mode"), mucho más fuerte que las oscilaciones térmicas típicas de los átomos de la red. Este estado vibracional se mantendría ilimitadamente en el tiempo si la red estuviera aislada, pero en condiciones reales la energía será disipada por la interacción con los electrones de las bandas que, siguiendo su comportamiento habitual (es decir, actuando conforme a la perturbación no-adiabática), absorberán y emitirán fonones con el fin de reestablecer el equilibrio térmico. De este modo, tras el proceso de captura serán emitidas en total algunas decenas de fonones (un valor que viene dado por el llamado factor de Huang-Rhys), lo que da su nombre al proceso recombinatorio MPE.

La captura de un hueco es el proceso por el cual la trampa ocupada cede su electrón a un autoestado (no ocupado) de la banda de valencia. Para que esto ocurra el electrón atrapado tiene que estar térmicamente excitado, en este caso esencialmente a través de vibraciones de la impureza, de tal modo que se aproxime a la energía del punto (11) en la Figura 2. Tras producirse la transición, la energía perdida por el estado electrónico será de nuevo utilizada en un "breathing mode" (esta vez entorno a $q_0 = 0$), para ser disipada a continuación de la manera antes descrita. Aquí, la sección eficaz de captura del hueco es proporcional a $\exp(-W_p/kT)$, donde W_p (14) es el análogo para los huecos del W_n del caso electrónico.

Si analizamos las condiciones que han de darse para que aparezca recombinación por mecanismo MPE, veremos que la de mayor peso es la existencia de determinadas impurezas causantes de niveles profundos que poseen un estado susceptible de encontrarse vacío y ser ocupado. Cuando esto ocurre, la nueva distribución de carga en el cristal es tal que la impureza se ve desplazada de su posición de equilibrio. Como consecuencia de ello, en un diagrama de configuración encontramos una curva de energía potencial combinada (por electrón) para la impureza cuyo mínimo queda fuera de la posición de equilibrio del estado fundamental. La relajación a la nueva posición conlleva la emisión de un número de fonones suficiente para contrarrestar la pérdida de energía electrónica asociada a la captura. De la misma manera, la vuelta a la posición de equilibrio una vez que el electrón es cedido a la banda de valencia se produce emitiendo los fonones necesarios para contrarrestar la pérdida de energía por parte del electrón al ocupar finalmente su estado fundamental en la banda de valencia.

La Transición de Mott

Consideremos un conjunto de átomos de una determinada impureza que se encuentran distribuidos dentro de un material semiconductor y cristalino, al que llamamos material base (host material). Por el momento consideraremos que el material base contribuye al Hamiltoniano de las impurezas en forma de un campo externo. Este Hamiltoniano es la suma de los Hamiltonianos $H_o^{(n)}$ asociados individualmente a cada impureza dentro del material. Definimos una base constituida por las funciones normalizadas $| m \rangle$ (una por cada impureza), que son los autovectores de dichos Hamiltonianos individuales con el mismo autovalor E_0. Estas funciones de onda corresponden al estado de la trampa al que nos hemos referido en las secciones anteriores. Puesto que son autovectores de distintos Hamiltonianos no son estrictamente ortogonales, pero si su integral de solapamiento es pequeña, podemos considerarlos como tales.

Si despreciamos, en una primera aproximación, el efecto de las interacciones electrón-electrón en la dinámica de las impurezas, la ecuación de Schrödinger que hemos de resolver es,

$$H\left|\zeta\right\rangle = \sum_n H^{(n)} \sum_m c_m \left|m\right\rangle = E \sum_m c_m \left|m\right\rangle \qquad (1)$$

que tendrá tantos autovalores como funciones forman la base, es decir, un número igual al de impurezas consideradas. Sin embargo, si las impurezas son suficientemente escasas como para que sus integrales de solapamiento sean nulas, entonces tendremos un único autovalor E_0 múltiplemente degenerado y su multiplicidad será igual al número de impurezas. En esta situación los autovectores serán las funciones localizadas $| m \rangle$, pero también lo será cualquier combinación lineal de ellas, que en este caso podrá representar una carga eléctrica extendida por todo el cristal.

En la argumentación anterior hemos despreciado la interacción electrón-electrón. Sin embargo, aunque asumamos que el material que alberga a las impurezas actúa como un campo externo sobre las funciones de onda de éstas de tal forma que sus propios electrones no se ven afectados los electrones de las impurezas, estos electrones seguirán interaccionando entre ellos. Deberemos introducir en consecuencia autovectores multielectrónicos como se describió en la sección de Fundamentos.

Nótese que cuando estamos considerando la interacción electrón-electrón, incluso si no adoptáramos este último tratamiento, el aceptar las funciones deslocalizadas como soluciones válidas resultaría en unos autovalores más altos (soluciones de mayor energía) que los que corresponderían a funciones localizadas. Esto se debe a que el solapamiento entre las funciones de onda, presente en el caso deslocalizado, da lugar a una contribución positiva a la energía como resultado de la interacción de Coulomb. El caso localizado es, pues, una solución mejor, ya que lleva a energías más bajas.

No obstante, las autofunciones se deslocalizarán cuando la densidad de impurezas aumente. Para describir esta situación seguiremos la argumentación original de Mott. Esta argumentación ha sido utilizada en numerosos casos y, en particular, para determinar cuándo se convierte en conductora una banda de impurezas donadoras. Hasta donde alcanza nuestro conocimiento esta argumentación no ha sido utilizada nunca, ni siquiera en sus formas más evolucionadas, para determinar cuándo se convierte en conductiva una banda de centros profundos o, lo que es lo mismo, cuándo pasan a estar deslocalizados sus electrones.

La argumentación se basa en lo siguiente: cuando a una impureza (o a un átomo, en la argumentación general) se le quita un electrón, ésta se carga positivamente con una carga e que tiende a atraer al electrón con una energía potencial $-e^2/4\pi\varepsilon_0 r$ (unidades del SI). Esta energía potencial hidrogenoide presenta estados ligados y estados libres, siguiendo fórmulas bien conocidas. Pero la presencia de un gas de electrones (potencialmente) móviles apantalla el potencial, que toma la forma $-e^2 \exp(-\lambda r)/4\pi\varepsilon_0 r$, donde λ es un parámetro que aumenta con la densidad de electrones móviles. Si λ es suficientemente grande (un valor aproximadamente igual al inverso del radio de Bohr) el potencial atractor deja de ser capaz de mantener a los electrones ligados. Entonces los electrones se convierten en electrones libres, o lo que es lo mismo, se produce la transición a electrones deslocalizados.

Apliquemos este principio general a nuestros electrones en centros profundos. Introducimos en nuestro formalismo el efecto del electrón de la impureza sobre los electrones del material base (que antes habíamos despreciado al representar al material base como un campo externo que actúa sobre la impureza) en forma de una constante dieléctrica ε. La energía potencial que da cuenta de este efecto será, pues, del tipo $-e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r$. Nuestro material base, por tratarse de un semiconductor y tener la banda de valencia llena y la de conducción vacía, no puede tener una conductividad residual apreciable (como seria el caso de los metales) y no produce apantallamiento de la energía potencial. Sin embargo, los electrones de las impurezas sí que producen apantallamiento, caracterizado por el valor,

$$\lambda^2 = \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0}\int\left(-\frac{df(E)}{dE}\right)g(E)\,dE = \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0}\int\frac{f(1-f)}{kT}g(E)\,dE \qquad (2)$$

donde f es la distribución de ocupación de Fermi-Dirac y $g(E)$ es la densidad de estados de la banda intermedia por unidad de energía y de volumen. Teniendo en cuenta que la banda intermedia es estrecha y asumiendo una densidad de trampas elevada, podemos considerar que el cuasinivel de Fermi correspondiente a la banda intermedia pasará por ella, de modo que $f \cong (1 - f) \cong 1/2$, con lo que la fórmula (2) se convierte en,

$$\lambda^2 \cong \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0}\int\frac{g(E)}{4kT}dE \cong \frac{e^2 N_T}{2\varepsilon\varepsilon_0 kT} \qquad (3)$$

Nótese que debido al espín la densidad de estados es dos veces el número de trampas.

La condición para que las impurezas no puedan mantener electrones ligados se alcanza aproximadamente cuando $\lambda a_H \cong 0.888$, $a_H = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0\hbar^2/m_0 e^2$, siendo a_H el radio de Bohr (aquí no se utiliza la masa efectiva puesto que se trata de electrones que no se mueven en una banda). Sustituyendo en (3) obtenemos para temperatura ambiente ($kT = 0.025$ eV) la densidad critica $N_T = N_{Tcrit} = (1.577kT\varepsilon\varepsilon_0/e^2 a_H^2)$, que en nuestro caso tiene un valor $N_{Tcrit} = 5.9 \times 10^{19}$ cm^{-3}. Ésta es la densidad de impurezas por encima de la cual los electrones se deslocalizan debido a la interacción electrón-electrón.

No debemos olvidar que el modelo utilizado en este cálculo ha sido simplificado a través de varias aproximaciones y por lo tanto el resultado que hemos obtenido ha de considerarse como un valor meramente indicativo. Nuestra invención no trata del modelo en sí mismo, sino del principio físico subyacente.

Nótese también que la argumentación presentada no ha necesitado en ningún momento la premisa de una colocación ordenada de los átomos de impureza, ya que en el esquema de Mott, el grado de orden como tal no constituye una variable fundamental de cara a la deslocalización de los electrones y, consecuentemente, a la supresión de la recombinación MPE.

La Supresión de la Recombinación MPE-SRH

En las secciones anteriores hemos hecho una revisión de la naturaleza física del mecanismo MPE de recombinación Shockley-Read-Hall. Se basa en el desplazamiento que sufre el átomo de impureza al capturar un electrón, debido a la carga eléctrica que está recibiendo. La relajación de este desplazamiento proporciona los fonones necesarios para compensar las variaciones de la energía electrónica.

La invención que presentamos es un procedimiento para suprimir este mecanismo de recombinación. El procedimiento consiste en incrementar la densidad de impurezas hasta alcanzar un punto en el que la densidad de carga del electrón atrapado se distribuye entre todas las impurezas y esto evita la aparición de variaciones fuertes de carga de

manera localizada y, por lo tanto, el desplazamiento de la impureza involucrada en la captura y la consecuente emisión de fonones para contrarrestar el cambio en la energía electrónica.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: esquema energético del material semiconductor que se obtiene aplicando el procedimiento que se patenta, donde (1) es la banda de valencia, (2) es la banda de conducción y (3) representa un conjunto de niveles intermedios provocados por impurezas cuya concentración es lo suficientemente alta para que se haya dado una transición de Mott en las funciones de onda asociadas a los estados electrónicos de las impurezas, de tal forma que estos forman una banda intermedia libre de recombinación no radiativa.

Figura 2: diagrama de configuración en el que se pueden ver las ramas de energía potencial combinada (por electrón) correspondientes al máximo de la banda de valencia (4) y al mínimo de la banda de conducción (5) cuando la trampa se encuentra vacía, y la correspondiente a la trampa (6) cuando está llena.

Figura 3: perfil de átomos de titanio implantados en un sustrato de arseniuro de galio resultante del proceso de implantación que se describe (en los ejes: (1) es la profundidad en μm y (2) la concentración de iones implantados en cm^{-3}).

Figura 4: esquema energético de una célula solar de banda intermedia, donde se representa el bombeo de electrones desde la banda de valencia a la de conducción (15) y a la intermedia (17), y de ésta última a la de conducción (16), procesos provocados por la absorción de un fotón de la energía adecuada a cada caso.

Exposición de un modo de realización de la invención

La implementación de este material de banda intermedia puede llevarse a cabo por distintos métodos. En esta sección describimos cómo podría ser utilizado con este fin uno ellos, la implantación fónica.

Nuestra invención reúne varias características que no se dan en los procedimientos de implantación fónica convencionales, como son,

a) los elementos utilizados en la implantación serían considerados, antes de esta invención, promotores de la recombinación no radiativa. Como consecuencia se evitaría su inserción en el material base, con la excepción, quizá, de las aplicaciones en las que se requiere un dispositivo de alta velocidad, como ya se explicó en la sección referente al estado de la técnica.

b) Generalmente se emplean dosis bajas, mientras que en el caso de nuestra invención la dosis será del orden de 5.9×10^{19} cm^{-3}.

El proceso para producir una capa de material de banda intermedia de 0.3 μm seria el siguiente:

a) En el implantador iónico se coloca como blanco una oblea sustrato de arseniuro de galio cubierta con una capa de nitruro de silicio (para evitar la pérdida de galio y arsénico durante el recocido).

b) Se calienta el sustrato a 250ºC para mantener el tanto por ciento de desorden residual resultante del implante por debajo del 5%.

c) Los iones de titanio son implantados en la oblea con energía 1 MeV y en una dosis de 3.3×10^{15} cm^{-2}. Esto produce un perfil aproximadamente Gaussiano de átomos de titanio caracterizado por un valor medio de 0.4 μm y una dispersión de 0.13 μm. La concentración de titanio resultante para el valor medio será 10^{20} cm^{-3}.

d) Se lleva a cabo una segunda implantación de titanio a 400 keV con una dosis de 7 x 10^{19} cm^{-2}. Esto introduce de nuevo un perfil aproximadamente Gaussiano de átomos implantados con valor medio 0.2 μm y dispersión 0.066 μm. El perfil resultante tras ambas implantaciones está representado en la Figura 3.

e) Se recalienta la oblea a 1000 C durante 30 min. para reducir el desorden residual y favorecer la homogenización en la distribución de titanio. A continuación se la deja enfriar lentamente.

f) Los primeros 0.1 μm de la oblea, que incluyen también el nitruro de silicio, se eliminan por ataque seco.

Aplicación industrial

Al hablar del estado de la técnica ya se han mencionado varias aplicaciones industriales posibles de esta invención (detectores de radiación infrarroja, láseres y LEDs) . En esta sección nos vamos a centrar en una de ellas, la célula solar de banda intermedia (IBSC) (Patente Europea EP 1 130 657 A2 P9901278 (2001), US Patent 6444897B1 (2002)). Los materiales que poseen una banda intermedia (3) medio llena (o metálica) en el centro de la banda prohibida del semiconductor, como el esquematizado en la Figura 4, pueden permitir mayores eficiencias en conversión fotovoltaica gracias a un mayor aprovechamiento del espectro solar.

En un material de este tipo, además de la promoción convencional de electrones (15) desde la banda de valencia (1) a la de conducción (2) mediante la absorción de un fotón de alta energía, también resulta posible la promoción de electrones (17) de la banda de valencia a estados vacíos de la intermedia o de ésta (16) a la banda de conducción. Por lo tanto, este material es capaz de absorber fotones de tres rangos energéticos distintos con pocas pérdidas energéticas por termalización de electrones, logrando de esta forma un mayor aprovechamiento del espectro solar. Además, su energía (la del fotón de alta energía o la de la pareja de fotones de baja energía) puede ser recogida completamente a una tensión cercana al valor de la banda prohibida (E_G). Para lograr esto, el material de banda intemedia (19) debe estar colocado entre dos capas de material semiconductor ordinario con una banda prohibida del orden de E_G (20) y (21). De esta manera el nivel de Fermi se separa cuando la célula está funcionando en tres cuasiniveles de Fermi (22), (23) y (24), pero sólo los dos correspondientes a la banda de conducción (22) y de valencia (23) tienen conexión externa, permitiendo una tensión (18) cercana a E_G. La eficiencia teórica de este concepto es del 63%.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para suprimir la recombinación no radiativa en semiconductores con niveles intermedios debidos a impurezas que consiste en incrementar la concentración de estas impurezas hasta un punto tal, que las funciones de onda que representan los estados atrapados se convierten en deslocalizadas y con ello quedan compartidas entre muchas impurezas en el semiconductor.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la concentración de impurezas se obtiene mediante implantación fónica o por difusión de las impurezas en el material semiconductor o por deposición química o física de un cristal epitaxial de la composición adecuada que contenga las impurezas.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la redistribución de las impurezas sea asistida por recocido térmico.

4. Un procedimiento según la reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el semiconductor pertenece al grupo III-V ó II-VI y las impurezas son algún calcogenuro o algún elemento de transición.

5. Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la densidad de impurezas se eleva por encima de 5.9×10^{19} cm^{-3}.

6. Un material (material de banda intermedia), fabricado según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por la existencia de una banda electrónica (banda intermedia) aislada de las bandas de conducción y de valencia a través de una densidad de estados nula.

7. Un material, fabricado según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por tener niveles intermedios.

8. Un material según las reivindicaciones 6 ó 7, **caracterizado** porque la banda intermedia o los niveles intermedios surgen a partir de un compuesto químico o aleación donde las especies de menor concentración tienen una densidad por encima de la deducida a partir de la reivindicación 1 o de la indicada en la reivindicación 5.

9. Uso del procedimiento según reivindicaciones 1 a 5 y de uno o más de los materiales de banda intermedia o con niveles intermedios según reivindicaciones 6 a 8, para fabricación de células solares, detectores de fotones, diodos emisores de luz, láseres y cualquier otro dispositivo eléctrico u optoelectrónico.

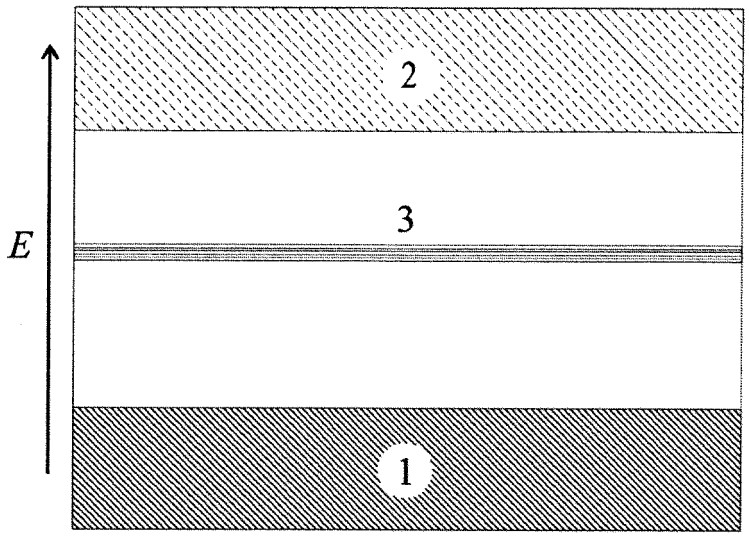


Fig. 1

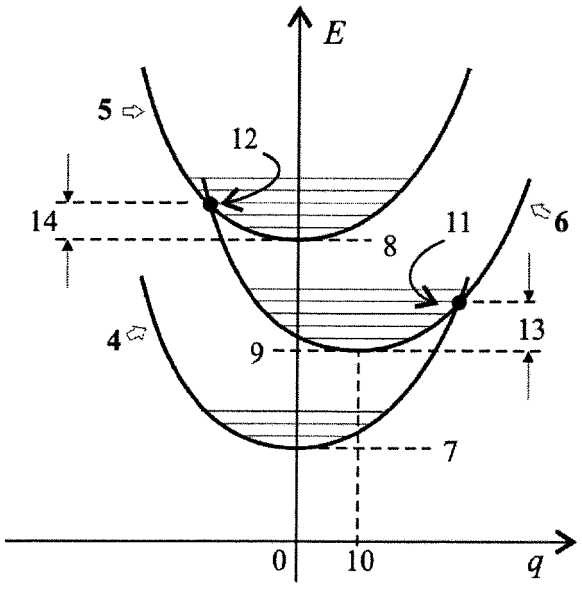


Fig. 2

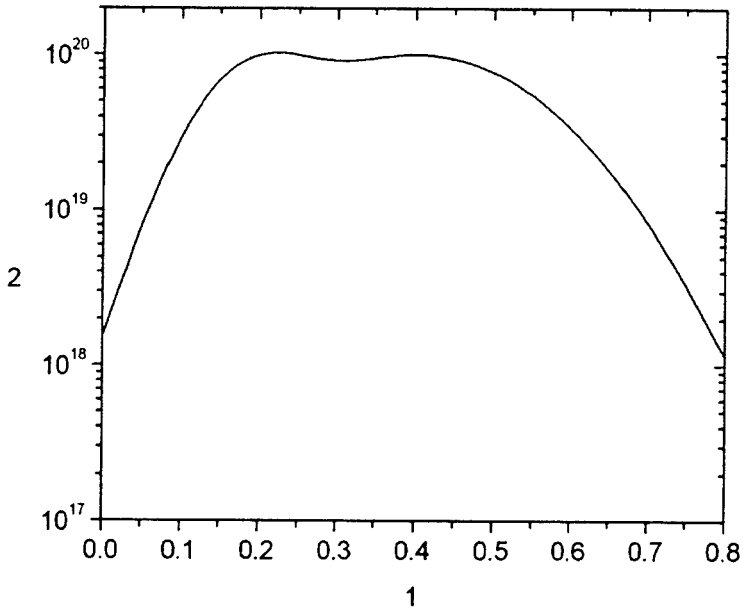

10^{20}
10^{19}
10^{18}
10^{17}
2
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
1

Fig. 3

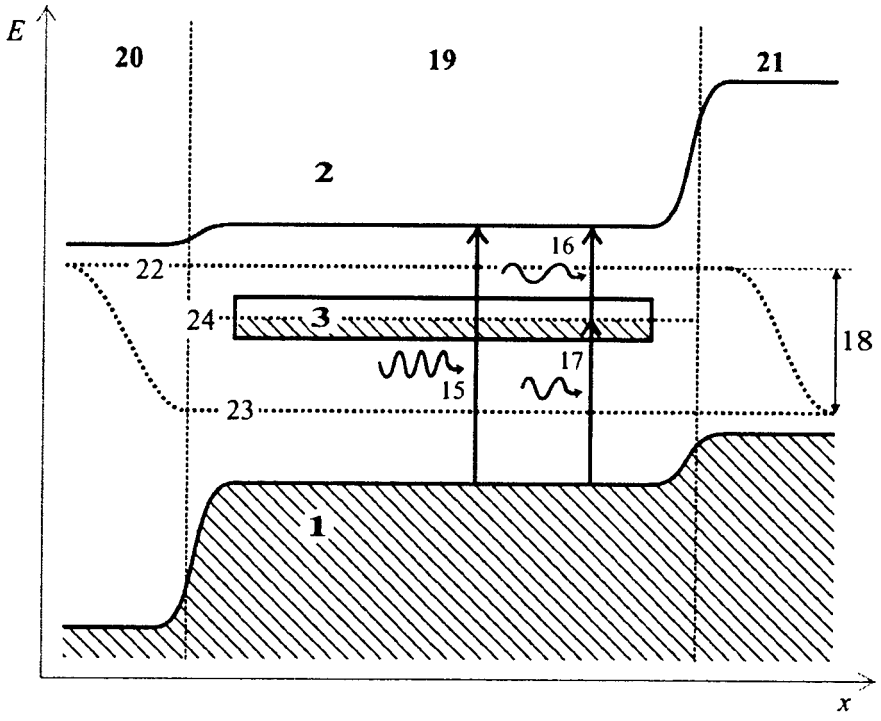

E
20
19
21
2
16
22
24
3
18
17
15
23
1
x

Fig. 4

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 276 624

(21) Nº de solicitud: 200503055

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **13.12.2005**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	M.J. KEEVERS, M.A. GREEN. Efficiency improvements of silicon solar cells by the impurity photovoltaic effect. Journal of Applied Physics (1994) Vol. 75, Nº 8, páginas 4022-4031, ISSN 0021-8979.	1-9
A	A. LUQUE, A. MARTI. Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels. Physical review letters (1997) Vol. 78, Nº 26, páginas 5014-5017, ISSN 0031-9007.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
23.03.2007	J. A. Peces Aguado	1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01L 31/06 (2006.01)
H01L 31/08 (2006.01)
H01L 31/0352 (2006.01)
H01L 31/0296 (2006.01)
H01L 31/0304 (2006.01)