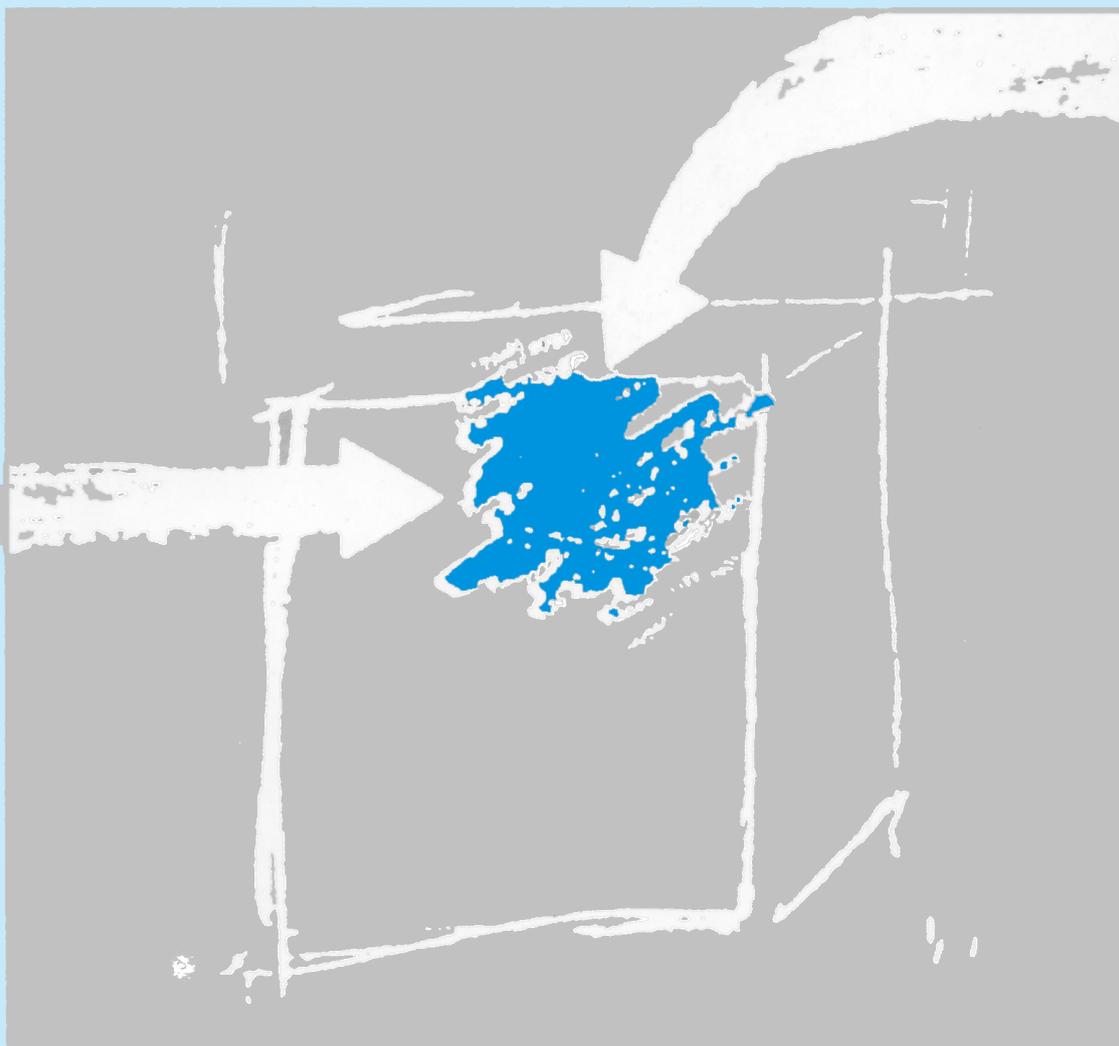


DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS P-I-N DE SILICIO AMORFO DEPOSITADOS POR PECVD



JOSÉ DOMINGO SANTOS RODRÍGUEZ



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

Es propiedad:

EDITORIAL CIEMAT
Avda. Complutense, 40
28040-MADRID
2013

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Depósito Legal: M-14806-2013
ISBN: 978-84-7834-695-0
NIPO: 721-13-024-5

El CIEMAT no comparte necesariamente las opiniones y juicios expuestos en este documento,
cuya responsabilidad corresponde únicamente a los autores.

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE
DISPOSITIVOS P-I-N DE SILICIO AMORFO
DEPOSITADOS POR PECVD**

JOSÉ DOMINGO SANTOS RODRÍGUEZ

Agradecimientos

Este trabajo de investigación, realizado por completo en la División de Energías Renovables del CIEMAT, constituye el núcleo fundamental de la tesis doctoral que, con el mismo nombre, fue presentada y defendida en la Facultad de Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. Para llevarlo a cabo, ha sido necesaria la colaboración de algunas personas que merecen mi reconocimiento.

En primer lugar, a mi director de tesis el Dr. José Javier Gandía, por permitirme ser su "pupilo", por compartir conmigo su tiempo y su experiencia, y por la confianza depositada en mí en estos últimos años, pero por encima de todo, le agradezco su cercanía y su comprensión en los tramos más difíciles del camino. Al Dr. José Lorenzo Balenzategui, compañero fotovoltaico y amigo, que me brindó la oportunidad de trabajar a su lado, donde tanto aprendí sobre la caracterización de dispositivos, y cuya inestimable ayuda hizo posible el desarrollo del sistema de medida de curvas JV bajo luz monocromática presentado en esta tesis doctoral. En tercer lugar, y no por ello menos importante, a la Dra. Susana Fernández Ruano, quien resultó crucial en la última etapa de mi investigación, no sólo por su enorme disponibilidad para la preparación de muestras de ZnO:Al, sino también por su constante esfuerzo por motivarme, por sus consejos para ser más productivo, y especialmente por soportar muchos de mis "trabes mentales".

Quería así mismo dar las gracias al Dr. Julio Cárabe, por su acogida a mi llegada a Madrid y al CIEMAT, que hizo que sintiera este centro como mi casa, y especialmente por el esfuerzo realizado en los últimos meses para hacer posible que a día de hoy siga ejerciendo aquí mi labor investigadora. A D. Faustino Chenlo, jefe de la Unidad de Energía Fotovoltaica, a cuyo trabajo debo el que siempre dispusiera de los medios necesarios para llevar a cabo mi tesis doctoral. A Nieves González, por su paciencia para explicarme el manejo del sistema PECVD, y por su inestimable colaboración en la preparación de muestras de silicio amorfo. Al Dr. Carlos Molpeceres, a D. Juan-José García-Ballesteros, al Dr. Ignacio Torres, y a D. David Canteli, por sus investigaciones en la fabricación de módulos solares, que permitieron ampliar el potencial de las células fotovoltaicas desarrolladas en el transcurso de este trabajo. A D. Juan Luis Baldonado, por toda la ayuda prestada en la preparación y análisis de muestras de dispositivos mediante microscopía electrónica. Al Dr. R.E.I. Schropp, por facilitarme el uso de los equipos de caracterización instalados en los laboratorios del Departamento de Física de Dispositivos de la Universidad de Utrecht.

No puedo olvidarme del resto de colegas de laboratorio y despacho, Rocío, Alberto, Marina, José Pablo, Mari Carmen, Nuria, que de algún modo u otro también han puesto su granito de arena, y sobretodo por el ambiente de trabajo tan agradable que crean cada día. Mención especial

para todos mis compañeros doctorandos, *a un lado y al otro de la carretera*, por permitirme formar parte de esta "familia ciemática", sin la cual no habría sobrevivido los últimos meses de escritura. En concreto, quería agradecer a mis amigos Alberto, Irene, David, Marta, y Juan, con los que he compartido interminables tardes (y algún que otro finde) en nuestro "querido edificio 42", y que tanto apoyo me han dado en los momentos más críticos, y por supuesto, al resto de compañeros de renovables, Bea, Jose, Cristobal, Sofía, María, Israel, y Carlos, que forman parte de un grupo genial.

Para finalizar, quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento a la gente de *mi tierra*, familiares, amigos, y vecinos, que tanto apoyo y cariño me han dado desde mi marcha, y especialmente a mis padres y hermana, que a pesar de la lejanía se han convertido en mi refugio, que tantas veces me han dado el aliento necesario para seguir adelante, y que sin lugar a dudas son los principales artífices de que haya llegado hasta final, gracias de corazón.

RESUMEN

Este trabajo aborda los aspectos más relevantes en el proceso de desarrollo de células solares y módulos basados en silicio amorfo (a-Si:H) en lámina delgada. Considerando que las características del material semiconductor determinan el rendimiento del dispositivo, la primera fase de esta investigación se centró en la búsqueda de la correlación existente entre condiciones de depósito y propiedades optoelectrónicas del a-Si:H y aleaciones de a-SiC:H. Dicho estudio permitió encontrar las condiciones para la obtención de a-Si:H/a-SiC:H de buena calidad a temperaturas compatibles con el uso de sustratos flexibles de bajo coste. Tras este paso, el esfuerzo se reorientó a la preparación de y caracterización de células solares p-i-n de a-Si:H. El proceso de fabricación de estos dispositivos fue optimizado para el caso particular de un sistema PECVD de doble cámara. El diseño de la estructura p-i-n de a-Si:H fue progresivamente mejorado a diferentes temperaturas de depósito sobre la base del análisis detallado del comportamiento optoelectrónico de la célula solar resultante. Para este propósito, las técnicas estándar de caracterización de dispositivos fueron complementadas con un nuevo sistema de medida de curva I-V que emplea LEDs como fuente de luz monocromática de intensidad variable. El resultado de esta evolución fue la obtención de células solares con eficiencias próximas a las del estado del arte, las cuales mostraban buena homogeneidad y reproducibilidad. Una vez alcanzada la suficiente madurez tecnológica, el trabajo se centró en la puesta en práctica de algunos de los conceptos que hacen la tecnología de a-Si:H de interés para la industria fotovoltaica. En concreto, se llevaron a cabo diferentes ensayos de interconexión monolítica de células solares, lo que permitió la fabricación de los primeros módulos de a-Si:H desarrollados íntegramente con tecnología española. Posteriormente, el trabajo abordó la cuestión de la reducción de costes mediante sustratos basados en materiales de bajo coste. En primer lugar, se analizó el efecto del tipo de óxido conductor transparente empleado como electrodo frontal en el rendimiento de dispositivos depositados sobre sustratos rígidos. El estudio comparó distintos materiales, centrándose en el caso particular del AZO y en el problema de la pérdida de factor de forma. Posteriormente, la investigación se reorientó hacia la fabricación de células solares flexibles empleando sustratos PET, prestando especial atención a la resolución del problema de la falta de adherencia. El trabajo concluyó con la obtención de los primeros dispositivos flexibles completamente operativos desarrollados en el CIEMAT.

ABSTRACT

Development and characterisation of p-i-n photovoltaic devices based on amorphous silicon deposited by PECVD

The present work approached the most relevant aspects in the development process of solar cells and modules based on amorphous silicon (a-Si:H) thin films. Since semiconductor characteristics determine the photovoltaic device performance, the first stage of this research was focused on the search for the correlation between deposition conditions and the optoelectronic properties of a-Si:H and a-SiC:H alloys. The study allowed the finding of the conditions for the obtainment of good quality a-Si:H/a-SiC:H at low temperatures, compatible with the use of low-cost flexible substrates. After this step, the effort was reoriented to the preparation and characterisation of a-Si:H p-i-n solar cells. The fabrication process of these devices was optimised for the particular case of a dual-chamber PECVD. The design of the a-Si:H p-i-n structure was progressively improved at different deposition temperatures based on a detailed analysis of the optoelectronic behaviour of the resulting solar cell. For this purpose, the standard techniques for device characterisation were complemented with a new I-V curve measurement setup that uses LEDs as source of monochromatic light of variable intensity. The result of this evolution was solar cells with efficiencies close to state-of-the-art, which showed good homogeneity and reproducibility. Once enough technological maturity was reached, the work was focused on the implementation of some of the concepts that make a-Si:H technology of interest to the photovoltaic industry. Specifically, different tests of monolithic interconnection of solar cells were carried out, which allowed the fabrication of the first a-Si:H modules entirely developed with Spanish technology. Subsequently, the work addressed the issue of cost reduction by means of substrates based on lower-price materials. Firstly, the effect on the device performance of the TCO material used as front electrode was analysed on glass substrates. The study made a comparative between different TCOs, focusing on the particular case of AZO and the problem of the fill factor loss. Secondly, the research approached the fabrication of flexible solar cells by using PET substrates, paying special attention to the solution of peel-off problem. The work concluded with the obtainment of the first fully operative flexible devices developed in CIEMAT.

Lista de siglas y símbolos

AFM: Atomic force microscopy

a-Si:H: Silicio amorfo hidrogenado

a-SiC:H: Silicio-carbono amorfo hidrogenado

AsGa: Arseniuro de galio

ASTM: American Society for Testing and Materials

AZO: Óxido de zinc dopado con aluminio

B₂H₆: Diborano

B(CH₃)₃: Trimetilboro

B.C.: Banda de conducción

B_{Tauc}: Pendiente del ajuste lineal de α en la representación de Tauc ($cm^{-1/2} \cdot eV^{-1/2}$)

B.V.: Banda de valencia

C_{Carbono-Muestra}: Relación silicio-carbono en el sólido

CdTe: Telururo de cadmio

CIGS: Seleniuro de cobre-indio-galio

C_H: Contenido de hidrógeno (%)

CH₄: Metano

CF₄: Tetrafluorometano

C_{Metano-Gas}: Relación silano-metano en el plasma

CPM: Constant Photocurrent Method

c-Si: Silicio cristalino

C.V.(X): Coeficiente de variación del parámetro X

d: Distancia/espesor

d': Distancia interelectródica (cm)

d_b: Espesor del *buffer* de la estructura p-b-i-n (nm)

d_i: Espesor del absorbedor de la estructura p-i-n (nm)

d_n: Espesor del emisor posterior de la estructura p-i-n (nm)

d_p: Espesor del emisor frontal de la estructura p-i-n (nm)

D: Coeficiente de difusividad de los portadores de carga ($m^2 \cdot s^{-1}$)

D_T: Factor de dispersión (%)

DB: Diborano

e-h: electrón-hueco

E: Nivel de irradiancia ($mW \cdot cm^{-2}$)

E_A: Energía de activación (eV)

E_{abs}: Irradiancia espectral absoluta ($mW \cdot cm^{-2}$)

e_{AM1.5G}(λ): Irradiancia espectral del espectro solar AM1.5G 100mW/cm² ($mW \cdot cm^{-2} \cdot nm^{-1}$)

E_{gap}: Energía de gap (eV)

E_{gap}^{Tauc} : Energía de gap obtenida con la representación de Tauc (eV)
 $e_{simul}(\lambda)$: Irradiancia espectral del simulador solar ($mW \cdot cm^{-2} \cdot nm^{-1}$)
 E_{Urbach} : Energía de Urbach (eV)
 E_{04} : Energía del fotón para la que $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (eV)
 EQE : Eficiencia cuántica externa
 $Error_{ilum}$: Error de ajuste a la curva JV obtenida en condiciones de iluminación (%)
 $Error_{osc}$: Error de ajuste a la curva JV obtenida en condiciones de oscuridad (%)
 F : Intensidad del campo eléctrico en el dispositivo (V/nm)
 F' : Factor de desajuste espectral
 FF : Factor de forma (%)
 $FTIR$: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
 G : Ritmo de fotogeneración de portadores ($cm^{-3} \cdot s^{-1}$)
 $g(E)$: Distribución de estados electrónicos ($cm^{-3} \cdot eV^{-1}$)
 h : Constante de Planck ($6.62607 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
 He : Helio
 H_2 : Hidrógeno
 $h\nu$: Energía del fotón (eV)
 I : Intensidad de corriente eléctrica (A)
 I_{ph} : Intensidad de fotocorriente eléctrica (A)
 $In_2O_3:Sn$: Óxido de indio dopado con estaño
 IR : Infrarrojo
 IQE : Eficiencia cuántica interna
 ITO : Óxido de indio dopado con estaño
 LED : Diodo emisor de luz
 J : Densidad de corriente que circula por la célula solar ($mA \cdot cm^{-2}$)
 J_L : Densidad de corriente fotogenerada ($mA \cdot cm^{-2}$)
 J_{L0} : Densidad de corriente fotogenerada ópticamente limitada ($mA \cdot cm^{-2}$)
 J_{max} : Densidad de corriente en el punto de máxima potencia ($mA \cdot cm^{-2}$)
 $J_{oscuridad}$: Densidad de corriente en condiciones de oscuridad ($mA \cdot cm^{-2}$)
 J_{rec} : Densidad de corriente de recombinación en el absorbedor de la célula p-i-n ($mA \cdot cm^{-2}$)
 J_s : Densidad de corriente de saturación en condiciones de oscuridad ($mA \cdot cm^{-2}$)
 $J_s^{iluminacion}$: Densidad de corriente de saturación en condiciones de iluminación ($mA \cdot cm^{-2}$)
 J_{sc} : Densidad de corriente de cortocircuito ($mA \cdot cm^{-2}$)
 k : Constante de Boltzmann ($1.38065 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
 k : Parte compleja del índice de refracción
 l_e : Longitud de arrastre de los electrones (nm)
 l_h : Longitud de arrastre de los huecos (nm)
 L : Espesor del absorbedor de la célula solar (nm)

L_{arrastre}: Longitud de arrastre de los portadores de carga (nm)
L_{amb}: Longitud de difusión ambipolar (nm)
L_c: Longitud de colección de los portadores en el absorbedor (nm)
*L_c**: Longitud de colección de los portadores en el absorbedor según Merten-Asensi (nm)
L_{difusion}: Longitud de difusión de los portadores de carga (nm)
n: Factor de idealidad del dispositivo
n: Parte real del índice de refracción
*n**: Índice de refracción complejo
n_{2eV}: Índice de refracción a 633 nm
N_d: Densidad de defectos en el a-Si:H (cm⁻³)
NF₃: Trifluoruro de nitrógeno
N_e: Densidad de electrones libres (cm⁻³)
N_h: Densidad de huecos libres (cm⁻³)
N_H: Concentración de enlaces Si-H en el sólido (cm⁻³)
O₂: Oxígeno
OCT: Óxido conductor transparente
PECVD: Depósito químico en fase de vapor asistida por plasma
PH₃: Fosfina
PET: Polietileno Tereftalato
P_{max}: Potencia máxima generada (W)
p: Presión (mTorr)
q: Carga del electrón (1.602×10⁻¹⁹ C)
QNR: Región cuasineutra
R_{optica}: Reflectancia óptica (%)
*R**: Parámetro de microestructura
R_{DB}: Concentración de diborano en el plasma
R_{dopante}: Concentración de dopante en el plasma
RFP: Potencia RF (W)
R_H: Nivel de dilución del silano en hidrógeno
R_{hemisferica}: Reflectancia hemisférica (%)
R_{hoja}: Resistencia de hoja (Ω/□)
RMS: Rugosidad cuadrática media (*root mean square*, nm)
R_{oc}: Resistencia en el punto de circuito abierto (Ω · cm²)
R_p: Resistencia paralelo (Ω · cm²)
R_{PH₃}: Concentración de fosfina en el plasma
R_s: Resistencia serie (Ω ; Ω · cm²)
R_{sc}: Resistencia en el punto de cortocircuito (Ω · cm²)
R_{TMB}: Concentración de trimetilboro en el plasma

R2R: Sistema de producción *roll to roll*
SiH₄: Silano
SCR: Región de carga espacial
SMC: Método de control del desajuste espectral (*Spectral Mismatch Control*)
SnO₂:F: Óxido de estaño dopado con flúor
SR: Respuesta espectral
SR_{relativa}: Respuesta espectral relativa
SR_{absoluta}: Respuesta espectral absoluta (A/W)
SR^{celula}: Respuesta espectral de la célula solar examinada
SR^{patron}: Respuesta espectral de la célula solar patrón (A/W)
SSPG: *Steady State Photocarrier Grating*
S-W: Staebler-Wronski
t: Tiempo (s)
t_{ataque}: Tiempo de ataque con plasma *CF₄/O₂* (min)
T: Temperatura (°C)
T_{calefactor}: Temperatura de calefactor (°C)
T_{difusa}: Transmitancia óptica difusa (%)
T_{especular}: Transmitancia óptica especular (%)
T_{optica}: Transmitancia óptica (%)
T_{substrato}: Temperatura de substrato (°C)
TMB: Trimetilboro
UV: Ultravioleta
v: Velocidad de crecimiento del a-Si:H (nm/min)
V: Voltaje (V)
V_{bi}: Potencial interno de la célula solar (V)
V_{bi}^{}*: Redefinición del potencial interno de la célula solar (V)
V_{coleccion}: Tensión de colección (V)
VIM: *Variable Illumination Measurement*
VIS: Visible
V_{max}: Voltaje en el punto de máxima potencia (V)
V_{oc}: Voltaje de circuito abierto (V)
V_{referencia}: Voltaje del diodo de referencia (V)
XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*
ZnO:Al: Óxido de zinc dopado con aluminio
W_p: Watio pico
 α : Coeficiente de absorción óptico (cm⁻¹)
 α_{600} : Coeficiente de absorción óptico a 600 nm (cm⁻¹)
 β : Cociente de conductividades eléctricas con y sin interferencia óptica en el sistema SSPG

$\beta_{substrato}$: Coeficiente de expansión térmica del sustrato (K^{-1})
 β_{lamina} : Coeficiente de expansión térmica de la lámina depositada (K^{-1})
 ε : Tensión sustrato/depósito (%)
 ε' : Función dieléctrica
 $\varepsilon_{intrinseca}$: Tensión intrínseca del material depositado (%)
 η : Eficiencia (%)
 λ : Longitud de onda (nm)
 Λ : Separación entre franjas en la medida SSPG (nm)
 μ : Movilidad de los portadores de carga ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)
 μ_e : Movilidad de los electrones ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)
 μ_h : Movilidad de los huecos ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)
 μSi : Silicio microcristalino
 $\mu\tau$: Producto movilidad-tiempo de vida de los portadores ($cm^2 \cdot V^{-1}$)
 $\mu\tau_{eff}$: Producto $\mu\tau$ efectivo de los portadores en el absorbedor de la célula p-i-n ($cm^2 \cdot V^{-1}$)
 $\mu\tau_{lamina}$: Producto $\mu\tau$ de los portadores en la lámina intrínseca individual ($cm^2 \cdot V^{-1}$)
 ν : Frecuencia (Hz)
 ω : Número de onda (cm^{-1})
 ϕ : Flujo de fotones ($cm^{-2} \cdot s^{-1}$)
 $\Phi(X)$: Flujo del gas X (sccm)
 ρ : Resistividad ($\Omega \cdot cm$)
 σ_{ilum} : Conductividad eléctrica en condiciones de iluminación ($S \cdot cm^{-1}$)
 σ_{osc} : Conductividad eléctrica en condiciones de oscuridad ($S \cdot cm^{-1}$)
 σ_{ph} : Fotoconductividad ($S \cdot cm^{-1}$)
 τ : Tiempo de vida de los portadores de los portadores de carga (s)
 χ : Eficiencia de colección
 χ' : Función de trabajo (eV)

Índice general

1. Introducción	15
1.1. La energía solar fotovoltaica	15
1.1.1. Ventajas frente a los combustibles fósiles	15
1.1.2. Tecnología fotovoltaica en lámina delgada	17
1.1.3. Ventajas del silicio amorfo frente a otras tecnologías	18
1.2. Objetivos de este trabajo	21
1.3. Propiedades del silicio amorfo en lámina delgada	22
1.3.1. La estructura atómica del silicio amorfo	22
1.3.2. La estructura electrónica del silicio amorfo	23
1.3.3. El coeficiente de absorción del silicio amorfo	25
1.4. Células solares de silicio amorfo en lámina delgada	29
1.4.1. Funcionamiento de una célula solar ideal: la estructura p-n	29
1.4.2. La estructura p-i-n	30
1.4.3. Célula solar de silicio amorfo en configuración de superestrato	32
1.4.4. Efectos no lineales en dispositivos p-i-n de silicio amorfo	36
2. Técnicas experimentales de depósito y caracterización	43
2.1. Técnicas de depósito	44
2.1.1. PECVD	44
2.1.2. Pulverización catódica	50
2.1.3. Evaporación térmica	52
2.2. Técnicas de caracterización de lámina	53
2.2.1. Medida de la conductividad en oscuridad	53
2.2.2. Medida de la conductividad en función de la temperatura	54
2.2.3. Medida de la fotoconductividad. Producto $\mu\tau$	56
2.2.4. Medidas CPM. Densidad de defectos	57
2.2.5. Medidas SSPG. Longitud de difusión ambipolar	59
2.2.6. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	61

2.2.7.	Espectroscopía XPS	65
2.2.8.	Microscopía AFM	66
2.2.9.	Difracción de rayos X	67
2.2.10.	Espectroscopía de transmisión y reflexión óptica	68
2.3.	Técnicas de caracterización de dispositivos	73
2.3.1.	Medida de la respuesta espectral	73
2.3.2.	Medida de la característica JV	78
2.3.3.	Sistema de degradación de células solares	99
2.3.4.	Sistema para la medida de la característica JV bajo luz monocromática de intensidad variable	100
3.	Láminas de silicio amorfo	119
3.1.	Láminas de silicio amorfo intrínseco	119
3.1.1.	Resultados preliminares	120
3.1.2.	Propiedades de láminas a baja temperatura	128
3.2.	Láminas de silicio amorfo tipo P	145
3.2.1.	Propiedades de láminas dopadas con B_2H_6 a alta temperatura	147
3.2.2.	Propiedades de láminas dopadas con $B(CH_3)_3$ a alta temperatura	159
3.2.3.	Propiedades de láminas dopadas con B_2H_6 a baja temperatura	164
3.2.4.	Propiedades de láminas dopadas con $B(CH_3)_3$ a baja temperatura	167
3.3.	Láminas de silicio amorfo tipo N	173
3.3.1.	Propiedades de láminas dopadas con PH_3 a baja temperatura	174
4.	Dispositivos p-i-n de silicio amorfo	187
4.1.	Dispositivos p-i-n depositadas sobre Asahi-U a alta temperatura	188
4.1.1.	Resultados preliminares	188
4.1.2.	Optimización del proceso de depósito de la estructura p-i-n	193
4.1.3.	Optimización del diseño de la estructura p-i-n	200
4.1.4.	Módulos p-i-n depositados sobre Asahi-U a alta temperatura	213
4.2.	Células p-i-n depositadas sobre OCT de laboratorio	221
4.2.1.	Células p-i-n depositados sobre ITO pulverizado	222
4.2.2.	Células p-i-n depositadas sobre AZO pulverizado	231
4.3.	Células p-i-n depositadas a baja temperatura	264
4.3.1.	Células p-i-n depositadas sobre Asahi-U a temperaturas inferiores a 150°C	264
4.3.2.	Células p-i-n depositadas sobre sustratos plásticos flexibles	274
5.	Apéndice	311
5.1.	Aplicabilidad del modelo de recombinación en el absorbedor para células p-i-n de a-Si:H	311

6. Conclusiones y próximas investigaciones	321
6.1. Conclusiones capítulo 2	321
6.2. Conclusiones capítulo 3	322
6.3. Conclusiones capítulo 4	324
6.4. Conclusiones capítulo 5	329
6.5. Próximas investigaciones	329

Introducción

1.1. La energía solar fotovoltaica	15
1.1.1. Ventajas frente a los combustibles fósiles	15
1.1.2. Tecnología fotovoltaica en lámina delgada	17
1.1.3. Ventajas del silicio amorfo frente a otras tecnologías	18
1.2. Objetivos de este trabajo	21
1.3. Propiedades del silicio amorfo en lámina delgada	22
1.3.1. La estructura atómica del silicio amorfo	22
1.3.2. La estructura electrónica del silicio amorfo	23
1.3.3. El coeficiente de absorción del silicio amorfo	25
1.4. Células solares de silicio amorfo en lámina delgada	29
1.4.1. Funcionamiento de una célula solar ideal: la estructura p-n	29
1.4.2. La estructura p-i-n	30
1.4.3. Célula solar de silicio amorfo en configuración de superestrato	32
1.4.4. Efectos no lineales en dispositivos p-i-n de silicio amorfo	36

1.1. La energía solar fotovoltaica

1.1.1. Ventajas frente a los combustibles fósiles

El desarrollo de las sociedades industrializadas actuales ha producido un incremento muy importante de la demanda energética a nivel mundial. La generación de electricidad continúa basándose en la utilización de fuentes de energía finitas (petróleo, gas, carbón, etc) que se encarecen progresivamente. Este problema es especialmente crítico en aquellas regiones carentes de recursos propios, pues la dependencia energética del exterior supone un fuerte lastre para el crecimiento económico de un país.

Por otra parte, la utilización de combustibles fósiles implica otro tipo de costes difícilmente cuantificables, como son aquellos relacionados con la contaminación medioambiental. El último informe desarrollado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), sostiene que el promedio mundial del calentamiento de los últimos 50 años se debe *muy probablemente*, al aumento de los gases de efecto invernadero antropógenos [1]. El aumento del nivel del mar, los cambios climáticos regionales, o la intensificación de la acidez de los océanos, son sólo algunas de sus consecuencias.

En este sentido, la Unión Europea parece haber comprendido la necesidad de alcanzar una cierta autosuficiencia energética en el futuro, y a la vez establecer un compromiso serio para frenar el calentamiento global. Prueba de ello es el ambicioso plan energético aprobado por el Consejo Europeo en 2007, que recoge la obligatoriedad de que en el año 2020 el 20% de la energía consumida provenga de fuentes de *energías renovables*, y que las emisiones de CO₂ se hayan reducido en un 20% [2]. De esta forma, la UE apuesta por un desarrollo sostenible que permita mantener el nivel de crecimiento de la sociedad actual, sin comprometer los recursos de las futuras generaciones.

En este marco, se vuelve imprescindible el aprovechamiento de la energía que alcanza la superficie terrestre procedente del Sol, especialmente si se tiene en consideración que con una pequeña porción de la misma, sería posible abastecer nuestras ciudades cada día.

La *energía solar fotovoltaica* tiene por objeto capturar parte de esta energía luminosa para transformarla directamente en energía eléctrica utilizable. Para ello se emplea un tipo de dispositivo optoelectrónico denominado *célula fotovoltaica*. Este dispositivo está basado en una combinación de láminas semiconductoras que, al ser iluminadas, generan una diferencia de potencial en sus extremos. La agrupación de series de células fotovoltaicas conectadas entre sí, y posteriormente encapsuladas, conforman lo que se denomina como *módulo solar*.

Pero, ¿qué ventajas tiene la instalación de módulos solares para obtener energía eléctrica? [3]

- La fotovoltaica emplea el Sol como fuente de energía, y esta es totalmente gratuita y virtualmente inagotable. Además, presenta la peculiaridad de mostrar un máximo de producción en las horas centrales del día, justo cuando tiene lugar el pico de consumo eléctrico. La fuerte correlación generación-consumo en la fotovoltaica, favorece el abaratamiento de la electricidad para el usuario.
- La energía fotovoltaica no produce ruidos, ni emisiones contaminantes. De hecho, el uso de módulos solares para la generación de electricidad supone una disminución de las emisiones de CO₂ en la atmósfera que pueden ser del orden de 0.6 kg por kilowatio-hora generado.
- La cantidad de energía empleada en la fabricación de un módulo solar se recupera en un

periodo de tiempo que oscila entre 1 y 3 años. De este modo, el módulo asegura durante su vida útil (de media 25 años) la generación de mucha más energía de la que cuesta producirlo.

- Un módulo solar puede ser reciclado al final de este periodo de tiempo, y los materiales que lo forman pueden ser reutilizados. En el caso de las células fotovoltaicas que lo componen, estos materiales son habitualmente abundantes en la corteza terrestre, asegurando así la posibilidad de desarrollar masivamente esta tecnología.
- Los sistemas fotovoltaicos puede ser instalados en grandes estaciones de generación conectadas a la red, o bien de forma descentralizada. Este último aspecto es especialmente interesante en las grandes ciudades europeas, donde el 40 % de los tejados y el 15 % de las fachadas son adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas. Técnicamente, su aprovechamiento permitiría generar cerca del 40 % de la demanda eléctrica anual estimada para la UE en 2020. [3][4]

Sin embargo, a pesar de todas las ventajas asociadas a la energía fotovoltaica, su expansión sigue estando limitada por el coste final de producción de este tipo de tecnología. Ciertamente se han hecho importantes progresos en últimos años para abaratar los costes de fabricación de los módulos solares, pero quizás aún no lo suficiente como para conseguir que este tipo de energía sea lo bastante atractiva y competitiva. Como explicaremos a continuación, una de las soluciones planteadas a este problema consiste en el desarrollo de las denominadas *células fotovoltaicas en lámina delgada*.

1.1.2. Tecnología fotovoltaica en lámina delgada

Se define la *potencia pico* de una célula o módulo fotovoltaico como la máxima que es capaz de suministrar en *condiciones estándar de iluminación y temperatura*, esto es bajo una *irradiancia espectral AM1.5G, 100 mW/cm², 25° C* (ver sección 2.3.2.a). Para diferenciar la potencia eléctrica generada bajo dichas condiciones de iluminación, se recurre habitualmente al término *vatio pico*, W_p . Es precisamente el coste de producción de un W_p el que determina la rentabilidad de una instalación fotovoltaica. En la actualidad el mercado fotovoltaico está dominado por la tecnología del silicio mono- y multicristalino, que presenta hoy día un coste que se encuentra ligeramente por encima de la barrera del 1 \$/ W_p [5][6].

Las células solares basadas en el *c-Si*, se beneficiaron inicialmente de la investigación e inversiones hechas en el pasado por la industria de semiconductores, y han madurado hasta convertirse en una tecnología robusta y fiable, de ahí su popularidad. En este caso, la reducción del precio del vatio pico depende esencialmente de la cantidad de material semiconductor empleado en la fabricación del dispositivo fotovoltaico. Esta barrera resulta difícil de superar, ya que es necesaria una oblea de aproximadamente 250-300 μm para garantizar la absorción de la radiación solar.

El problema se vio acentuado en los últimos años por la expansión que sufrió el mercado fotovoltaico al abrigo de los distintos programas de subvenciones que, países como España, presentaron para la energía solar. Los principales productores de silicio purificado no tuvieron en ese momento capacidad para responder al rapidísimo crecimiento de la demanda de este material. Como consecuencia, se produjo un aumento transitorio del precio de la materia prima hasta que nuevos métodos de producción de silicio cristalino de *grado solar* fueron puestos a punto.

Estos inconvenientes transitorios permitieron que, entre los años 2007-2010, florecieran las denominadas *tecnologías de lámina delgada* [7][8], con las cuales se ha venido trabajando en las últimas décadas. Existen dentro de estas, tres categorías consideradas como las más relevantes, y que se diferencian entre sí por el tipo de material empleado en la fabricación del absorbedor: *telururo de cadmio (CdTe)*, aleaciones de *seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS)*, y ***silicio amorfo hidrogenado (α -Si:H)***.

Los dispositivos de lámina delgada son construidos mediante la deposición de láminas semiconductoras extremadamente finas sobre un sustrato de bajo coste, habitualmente vidrio, acero inoxidable, o plástico. En este tipo de células solares, la cantidad de material requerido para su fabricación es menor, gracias al mayor coeficiente de absorción óptico en relación con el silicio cristalino. De este modo, los espesores oscilan desde unos pocos cientos de nanómetros hasta algunas micras. Así, el coste de producción se reduce drásticamente, hasta el punto de que *es el propio sustrato empleado el que marca en gran medida el precio final de un módulo solar de lámina delgada*.

La fotovoltaica en lámina delgada ofrece además la posibilidad de minimizar el número de procesos involucrados en la fabricación de un módulo solar. En este caso, una vez depositado el material semiconductor, este es cortado mediante láser para definir las distintas células que conformarán el módulo. Dicho proceso, denominado *interconexión monolítica*, elimina la necesidad de emplear soldaduras eléctricas, las cuales reducen el ritmo de producción, y dan lugar a pérdidas de potencia en el módulo final, con la consiguiente disminución en la eficiencia.

Estos aspectos, unidos a la utilización de técnicas de producción para estos materiales más baratas y simples, permiten prever que los dispositivos en lámina delgada podrán reducir el coste del vatio pico por debajo de los $0.5\$/W_p$. Por otra parte, dado que los sistemas de fabricación empleados requieren temperaturas muy inferiores a las de procesado del c-Si, es posible reducir de manera importante el *periodo de retorno energético* (tiempo necesario para recuperar la energía empleada en la fabricación del módulo solar).

1.1.3. Ventajas del silicio amorfo frente a otras tecnologías

Por su parte, el silicio amorfo hidrogenado presenta algunas ventajas adicionales frente a sus competidoras de lámina delgada, las cuales resumiremos brevemente a continuación [5][9][10][11][12][13].

- Esta tecnología está basada en el silicio, que constituye el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre. Ello permite garantizar el suministro ante la posible expansión del mercado fotovoltaico.
- Al contrario que otras tecnologías de lámina delgada, el a-Si:H no introduce elementos tóxicos en la fabricación de sus dispositivos. De esta forma, se minimizan los riesgos asociados al proceso de producción, así como el posible impacto medioambiental del módulo solar al finalizar su vida útil.
- En la fabricación del a-Si:H se emplean técnicas de depósito ampliamente extendidas. En concreto, la deposición química en fase de vapor asistida por plasma (por sus siglas en inglés PECVD), se utiliza habitualmente en el campo de la electrónica, donde ha demostrado con creces su fiabilidad, reproducibilidad, y la posibilidad de depositar en grandes áreas, aspectos estos muy relevantes en la fabricación de un módulo solar.
- En el proceso de crecimiento del a-Si:H las temperaturas pueden ser realmente bajas, inferiores a los 150°C. Esto hace posible la utilización de sustratos muy económicos como los plásticos, que aportan al módulo final características interesantes como flexibilidad, o mayor resistencia a la ruptura. Adicionalmente, permiten emplear interesantes técnicas de producción en masa como la denominada *roll-to-roll (R2R)*. En ella los módulos solares son fabricados de forma continua en un rollo de plástico flexible, reduciendo el tiempo de producción, incrementando aún más la reproducibilidad, y abaratando los costes de manufacturado y transporte.
- El espesor de las células de silicio amorfo es fácilmente controlable durante la fabricación, permitiendo el desarrollo de módulos solares semitransparentes de transmisión homogénea. Este tipo de dispositivos pueden ser fácilmente incorporados en ventanas y fachadas. De igual forma, las características de los módulos flexibles les hacen ideales para su incorporación en tejados. Esta versatilidad coloca al a-Si:H como una de las tecnologías fotovoltaicas con mayor potencial para la integración en edificios.
- En condiciones normales de irradiación, la temperatura de funcionamiento de un módulo solar puede llegar a superar los 60°C. Este calentamiento conlleva generalmente una notable pérdida de eficiencia en el dispositivo fotovoltaico. Sin embargo, las células solares de silicio amorfo se caracterizan por presentar *coeficientes de temperatura* realmente bajos, favoreciendo un rendimiento más estable durante las horas centrales del día, así como en climas calurosos y soleados. Como resultado, una instalación fotovoltaica basada en módulos de a-Si:H puede inyectar en la red más energía a lo largo del año, que otra con la misma potencia pico basada en una tecnología diferente.
- Este mejor rendimiento del silicio amorfo en condiciones "*reales*" también se observa en climas con predominancia de cielos nublados. En este caso, la luz solar es más difusa y

presenta una mayor contribución en la región azul del espectro. Dado que la energía de gap del a-Si:H es mayor que la de otros semiconductores empleados en fotovoltaica, sus dispositivos son más sensibles a este tipo iluminación, y ofrecen un mejor aprovechamiento de la radiación incidente.

- La energía de gap del a-Si:H puede ser modificada ajustando la concentración de hidrógeno, o bien mediante la aleación con otros elementos del grupo IV A. Ello permite la fabricación de células solares especializadas en diferentes intervalos del espectro. El posterior apilamiento de estos dispositivos da lugar a las denominadas *células tándem o multiunión*, capaces de capturar una mayor porción de fotones de la luz solar, y proporcionar valores de tensión externa superiores.

Obviamente, ninguna tecnología fotovoltaica puede presentar tantas ventajas de forma "gratuita". El silicio amorfo, debe precisamente su nombre a la ausencia de orden estructural de largo alcance en el interior del sólido. Este desorden, relaja las reglas de selección mecano-cuánticas para la absorción de fotones en un semiconductor de gap indirecto. Gracias a ello, el a-Si:H presenta un mayor coeficiente de absorción que el c-Si en el UV-VIS, posibilitando su aplicación al desarrollo de dispositivos de lámina delgada.

Sin embargo, la ausencia de un orden de largo alcance también se traduce en la existencia de una alta densidad de defectos en el material. Como consecuencia, los dispositivos basados en silicio amorfo presentan por lo general una limitada eficiencia máxima, siendo este su principal inconveniente. En la práctica esto se traduce en que una instalación fotovoltaica de a-Si:H con una determinada potencia pico requerirá de una mayor superficie.

A pesar de ello, es importante no perder de vista que es el coste final del vatio pico el que determina en última instancia la competitividad de una determinada tecnología fotovoltaica. En este sentido, es posible trabajar en dos direcciones bien diferenciadas. Por una parte, tratando de mejorar la eficiencia de las células solares de silicio amorfo, y por otra, aprovechando al máximo sus virtudes para rebajar el precio final de producción de un módulo. Estos dos puntos marcarán los objetivos principales de este trabajo.

1.2. Objetivos de este trabajo

Como se mostrará en detalle más adelante, las características optoelectrónicas del silicio amorfo presentan ciertas peculiaridades relacionadas en gran medida con el desorden existente en su estructura atómica. Puesto que las propiedades del material serán las que determinen en última instancia el rendimiento de la célula solar, en la primera etapa de este trabajo (condensada en el *capítulo 3*), se ha prestado especial atención a la caracterización completa del a-Si:H y sus aleaciones. El estudio ha permitido *comprender como las condiciones de depósito empleadas influyen en la calidad del semiconductor resultante*, lo que facilitaría posteriormente la optimización de las propiedades optoelectrónicas del a-Si:H.

Finalizado este paso, el esfuerzo se ha focalizado en el *desarrollo de células solares, así como en la mejora del proceso de fabricación y diseño de las mismas* (tal y como se expone en la *sección 4.1*). En esta fase, se ha llevado a cabo un análisis detallado del comportamiento de los dispositivos bajo diferentes condiciones de iluminación y voltaje. De esta forma, ha sido posible detectar, comprender, y posteriormente eliminar, los factores que limitaban la eficiencia de las células solares preliminares. Para tal propósito, *se ha desarrollado un sistema de caracterización de dispositivos optoelectrónicos basado en la iluminación LED*, que complementa las técnicas experimentales empleadas habitualmente en fotovoltaica (ver *sección 2.3.4*).

Alcanzado un cierto punto de madurez tecnológica, la investigación se ha reorientado hacia la puesta en práctica de algunas de las ventajas del a-Si:H en lo que a la producción a gran escala se refiere. En ese sentido, y gracias a la estrecha colaboración con el Centro Láser de la UPM, se han hecho pruebas de interconexión monolítica en células solares de silicio amorfo. Como resultado de esta investigación conjunta, *se han desarrollado los primeros módulos experimentales con tecnología íntegramente española* (ver *sección 4.1.4*).

Posteriormente el trabajo se centró en la reducción de costes de producción, *fabricando los primeros dispositivos desarrollados plenamente en nuestro laboratorio, es decir, sin recurrir a substratos comerciales* (ver *sección 4.2*). Los resultados de este estudio, nos permitió además evaluar el efecto que tiene el tipo de soporte empleado para crecer el a-Si:H, en el rendimiento del dispositivo final.

Por último, la investigación se ha encaminado hacia la deposición de células solares a temperaturas compatibles con el uso de substratos plásticos. Dicho trabajo ha concluido con la *fabricación de dispositivos fotovoltaicos flexibles completamente operativos* (ver *sección 4.3*), resultado este que, unido al de la interconexión monolítica, ponen de manifiesto la capacidad del silicio amorfo para hacer factible la producción de energía eléctrica barata.

1.3. Propiedades del silicio amorfo en lámina delgada

El silicio amorfo (a-Si:H), fue descubierto de forma accidental por R. Chittick [14], quien experimentaba con plasmas de silano (SiH_4). Pasarían varios años hasta que Spear et al. publicasen el primer trabajo sistemático sobre la deposición de este material empleando un reactor PECVD [15]. En dicha investigación, se demostraba que la inclusión en el plasma de otros gases como la fosfina (PH_3), o el diborano (B_2H_6), permitían dopar el a-Si:H.

Se abría así la puerta a la fabricación de dispositivos semiconductores como diodos, transistores, y por supuesto células solares. De este modo surgía el interés por estudiar y aprender a controlar las características estructurales y optoelectrónicas del silicio amorfo.

En los siguientes apartados se presentará de forma resumida cuales son las propiedades más relevantes de este material, con objeto de proporcionar la base que a posteriori facilite la comprensión de los resultados presentados en esta investigación.

1.3.1. La estructura atómica del silicio amorfo

En general, es posible obtener láminas delgadas de silicio puro a partir de diversas técnicas de preparación basadas en la evaporación, o en la pulverización. En todas ellas el resultado es bien un material amorfo, en el que no existe orden atómico de largo alcance, o bien *microcristalino* (μc -Si), en la que es posible encontrar cristales de silicio con tamaños del orden de una micra, separados por una fase amorfa.

A corto alcance, la existencia de desorden estructural se refleja en que la posición de los átomos de silicio vecinos, estará ligeramente desviada respecto de las posiciones cristalinas (ver figura 1.1). Como consecuencia, el ángulo existente entre dos enlaces $Si-Si$ adyacentes, y la longitud de los mismos, presentarán una cierta desviación estándar en torno al valor encontrado en el c-Si [5][16][17][18][19].

A largo alcance, la reproducción de este patrón provoca que algunos átomos de silicio sean incapaces de establecer un enlace estable con todos sus vecinos. Cuando se da este fenómeno, se origina un *enlace no saturado*, un tipo de defecto puntual que posee la particularidad de poder presentar los tres posible estados de carga (positivo, negativo, neutro). Estos enlaces no saturados actúan como centros de recombinación, capturando gran parte de los portadores de carga que son fotogenerados en el semiconductor, y que a posteriori, forman parte de la corriente producida por la célula solar [5][16][17][18][19]. De ahí, que este tipo de defectos constituyan el principal inconveniente del silicio amorfo, y que su densidad en la estructura, determine si el material es apto para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Afortunadamente, la concentración de enlaces no saturados puede ser controlada si el

hidrógeno interviene durante el proceso de crecimiento [20][21]. Esta condición se verifica en los sistemas de depósito PECVD, donde el hidrógeno atómico surge de forma natural de la ruptura de la molécula de SiH_4 . Dicho hidrógeno atómico, tiende a enlazarse con los defectos que surgen del desorden estructural, neutralizándolos. Mediante el ajuste de las condiciones en las que tiene lugar el crecimiento, el efecto pasivante puede ser modificado, lo que en última instancia repercute en la calidad del a-Si:H obtenido.

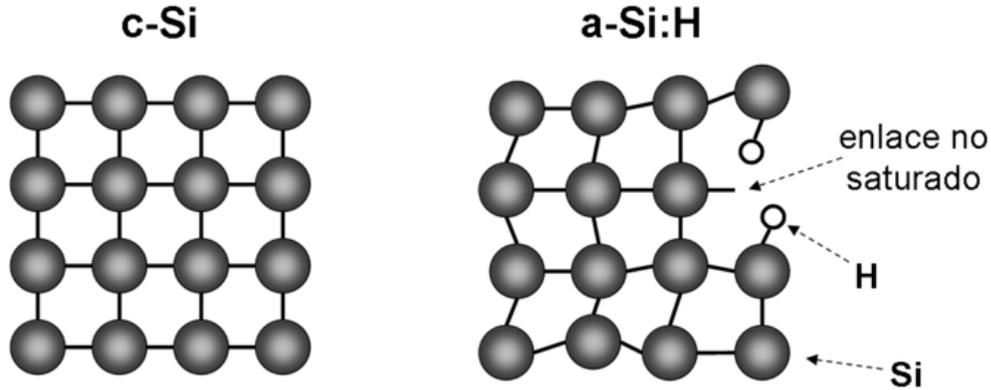


Figura 1.1: Estructura atómica c-Si vs. a-Si:H. En el caso del silicio amorfo el ángulo existente entre dos enlaces Si-Si adyacentes, y la longitud de los mismos, presentarán una cierta desviación estándar en torno al valor encontrado en el c-Si. Este desorden estructural termina dando lugar a la formación de enlaces no saturados. Estos pueden ser neutralizados por el hidrógeno atómico generado en el plasma.

Paradójicamente, el hidrógeno es parte del origen de la *foto degradación* observada en el silicio amorfo. Cuando el a-Si:H es iluminado, gran parte de los portadores de carga fotogenerados se recombinan no radiativamente, liberando energía en la red del material. Como consecuencia de este proceso, aquellos enlaces Si-Si más débiles acaban rompiéndose, con la consiguiente generación de enlaces no saturados adicionales. Este fenómeno, denominado *efecto Staebler-Wronski* [22][23], se vuelve permanente cuando el hidrógeno estructural, en su papel de pasivante, se mueve dentro de la red para neutralizar alguno de los nuevos defectos, dejando otro tras de sí, y bloqueando el restablecimiento natural del enlace Si-Si inicial.

Aunque a priori el efecto S-W puede parecer un serio problema para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, lo cierto es que la foto degradación tiende a saturar transcurrido un cierto tiempo. Por otra parte, el control de las condiciones de preparación permite reducir el desorden estructural, minimizando así la cantidad de enlaces Si-Si débiles producidos en la fase de crecimiento.

1.3.2. La estructura electrónica del silicio amorfo

En un sólido cristalino, la interacción entre los átomos de la red lleva a la formación de bandas de energía que agrupan los posibles estados electrónicos. En concreto, en un semiconductor es

posible distinguir

- La *banda de valencia*, *B.V.*: corresponde a aquellos estados en los que los electrones se encuentran ligados a los átomos individuales.
- La *banda de conducción*, *B.C.*: corresponde a aquellos estados de más alta energía, donde los electrones quedan desligados de los átomos individuales, y pueden moverse libremente por la red.
- El *gap de energía*: corresponde al intervalo de energías "prohibidas", que separa las bandas de valencia y conducción, y en el cual no existen estados electrónicos.

Sin embargo, cuando se trata de un sólido amorfo, la ausencia de periodicidad de largo alcance produce cambios en la interacción interatómica, modificando la estructura de estados electrónicos anteriormente presentada.

En el caso particular del silicio amorfo, la existencia de un cierto orden de corto alcance, permite mantener la banda de valencia y la banda de conducción en la estructura electrónica del material. De hecho, la distribución de estados electrónicos en dichas bandas, $g(E)$, puede aproximarse a una función parabólica, tal y como sucede en el caso del silicio cristalino [24].

Sin embargo, las enormes desviaciones encontradas en la estructura atómica a largo alcance, producen cambios muy importantes en el gap de energía. De hecho, en el a-Si:H no existe realmente una banda de energías prohibidas. El intervalo existente entre la banda de valencia, y la de conducción, es denominado *gap de movilidad*, y en su interior se pueden diferenciar dos tipos de estructuras electrónicas, las *colas de banda*, y los *estados intermedios* (ver figura 1.2) [5][16][17][18][19].

Las colas de banda son una consecuencia directa de la dispersión existente en la longitud y ángulo de los enlaces *Si-Si*. Estas colas surgen en los bordes de la banda de valencia y conducción respectivamente, y decaen exponencialmente a medida que se introducen en el interior del gap de movilidad.

La principal particularidad de las colas de banda, es que se trata de *estados electrónicos localizados*. Al contrario de lo que sucede en los *estados extendidos* de las bandas de conducción y valencia, donde los huecos y electrones pueden moverse libremente por el sólido, en las colas de banda los portadores de carga se encuentran *atrapados*.

Este fenómeno resulta de interés a la hora de comprender el funcionamiento de una célula solar de silicio amorfo, pues aquellos portadores de carga fotogenerados en el semiconductor que "caigan" dentro de las colas de banda, no podrán moverse, y quedarán acumulados sin contribuir a la corriente generada por el dispositivo, hasta que sean reemitidos térmicamente a la banda adyacente.

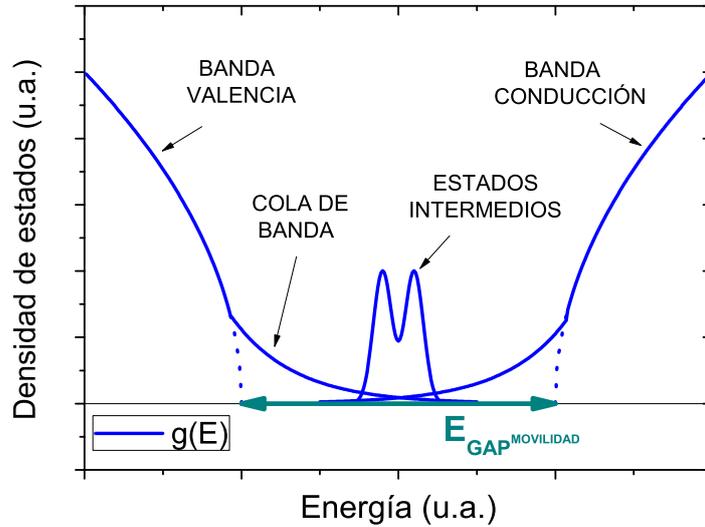


Figura 1.2: Distribución de estados en el silicio amorfo. Las bandas de conducción y valencia continúan mostrando el comportamiento parabólico observado en el c-Si. No obstante, como consecuencia del desorden estructural aparecen colas de banda que se introducen dentro del gap de energía y que corresponden a estados localizados. Así mismo, los enlaces no saturados dan lugar a estados intermedios los cuales favorecen la recombinación no radiativa de los portadores de carga.

Por su parte, los estados intermedios corresponden a estados electrónicos que, como su propio nombre indica, surgen en la zona media del gap de movilidad. Estos se encuentran directamente ligados a la existencia de defectos en la estructura atómica del a-Si:H que no han llegado a ser pasivados por el hidrógeno.

La principal característica de los estados intermedios, es que actúan como *centros de recombinación*, capturando portadores fotogenerados que acaban aniquilándose con otros de signo opuesto. Obviamente, este fenómeno también debe ser considerado al analizar el funcionamiento de una célula de a-Si:H, especialmente si se tiene en cuenta que la concentración de enlaces no saturados es típicamente del orden de 10^{16} cm^{-3} [17].

Dicha recombinación se puede traducir en pérdidas no despreciables de corriente en una célula solar de a-Si:H, lo que ha llevado al desarrollo de modelos físicos específicos para esta clase de dispositivos, en los que se incluye el efecto de los estados intermedios [25][26](ver sección 2.3.2.e).

1.3.3. El coeficiente de absorción del silicio amorfo

El análisis del coeficiente de absorción óptico, $\alpha(h\nu)$, constituye la manera más simple de obtener información directa sobre estas distribuciones de estados electrónicos. Por tanto, la determinación de $\alpha(h\nu)$ permite a su vez extraer conclusiones sobre la estructura atómica del

a-Si:H, tales como el grado de desorden, o la densidad de defectos. En función del tipo de transiciones electrónicas involucradas, pueden distinguirse en el coeficiente de absorción tres regiones claramente diferenciadas [5][16][17][18][19][27].

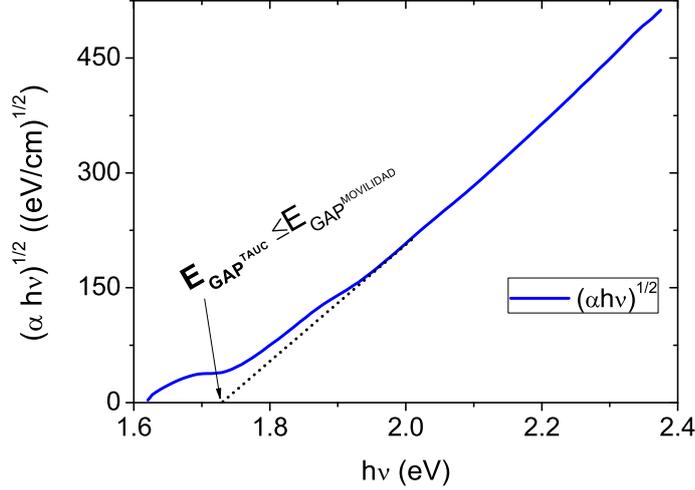


Figura 1.3: Representación de Tauc del coeficiente de absorción en la región UV-VIS para una lámina de a-Si:H intrínseca. El ajuste en la región lineal permite obtener una estimación de la energía de gap del material. No obstante, habitualmente resulta ser inferior a $E_{gap}^{movilidad}$ como consecuencia del efecto de las colas de banda.

La primera de ellas, corresponde al caso en el que la energía de los fotones es típicamente $h\nu > 1.8$ eV, y el salto electrónico tiene lugar entre estados extendidos, es decir, entre las bandas de valencia y conducción. En esta región del espectro electromagnético, el coeficiente de absorción del a-Si:H es casi un orden de magnitud superior al del c-Si, gracias a que el desorden relaja las reglas de conservación del momento, haciendo de este modo que la transición sea más probable.

Combinando la relajación de las reglas mecano-cuánticas para la absorción de fotones, con la aproximación de que la distribución de estados electrónicos en las bandas de conducción y valencia son parabólicas, Tauc et al. obtuvieron la siguiente expresión matemática para la función $\alpha(h\nu)$ en esta región del espectro [28]

$$\alpha(h\nu)h\nu \propto (h\nu - E_{gap}^{Tauc})^2 \quad (1.1)$$

El valor de E_{gap}^{Tauc} corresponde a la *energía de gap* del a-Si:H, es decir, la distancia energética que separa los estados extendidos de la banda de valencia, de los de la banda de conducción (ver figura 1.2). Para su obtención basta con efectuar un ajuste en la región lineal de la representación de Tauc del coeficiente de absorción, $(\alpha/h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ (ver figura 1.3).

Es conveniente señalar que E_{gap}^{Tauc} puede verse afectado por la absorción óptica de las colas de banda (ver subsección 3.2.1.b). De hecho, existen otras aproximaciones más precisas para

la dependencia de $\alpha(h\nu)$ en este intervalo de energías, las cuales conducen a valores de E_{gap} diferentes a los obtenidos por Tauc et al. [29][24]. Sin embargo, la representación de Tauc es sin lugar a dudas la más comúnmente utilizada, y la que se empleará en el transcurso de este trabajo.

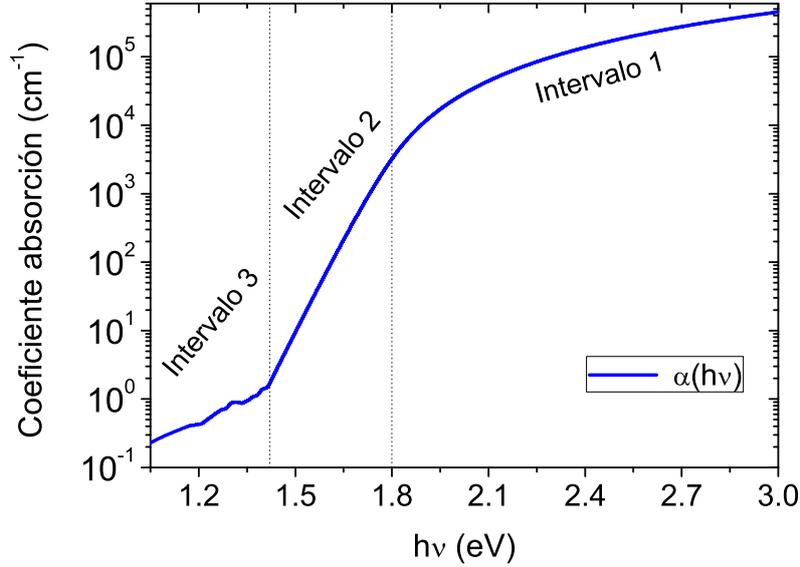


Figura 1.4: Coeficiente de absorción para una lámina de silicio amorfo intrínseco. El intervalo 1 corresponde a las transiciones entre estados extendidos de la banda de valencia a la banda de conducción, proporcionando parámetros de interés como la E_{gap} . En el intervalo 2 intervienen transiciones electrónicas que involucran estados localizados situados en las colas de banda, proporcionando información sobre el desorden estructural. Por último, el intervalo 3 corresponde a aquellas transiciones en las que intervienen estados intermedios, y que por tanto están relacionadas con la densidad de defectos en el material.

Para energías inferiores, $h\nu < 1.8 \text{ eV}$, los saltos electrónicos comienzan a involucrar estados dentro del gap de movilidad. El coeficiente de absorción, pasa entonces a estar controlado por las transiciones entre la cola de banda de la B.V. y la banda de conducción, y entre la cola de banda de la B.C. y la banda de valencia. En este caso, la dependencia funcional $\alpha(h\nu)$, pasa a estar dominada por el decaimiento exponencial de la distribución de estados localizados

$$\alpha(h\nu) \propto \exp(h\nu - E_{Urbach}) \quad (1.2)$$

El valor de la *energía de Urbach*, E_{Urbach} , está directamente relacionado con la rapidez con la que las colas de banda decaen dentro del gap de movilidad. De esta forma, una baja E_{Urbach} , se traduce en la existencia de una distribución de estados localizados que penetra poco dentro del gap de movilidad. De esta forma, la energía de Urbach, proporciona una medida de la dispersión en los valores de longitud y ángulos en los enlaces *Si-Si*, o sea, del desorden estructural. Para su obtención, basta con efectuar un ajuste en la región lineal de la representación $\ln(\alpha(h\nu))$ vs. $h\nu$ (ver figura 1.4).

Por último, para valores de $h\nu \sim 1.2 \text{ eV}$, el coeficiente de absorción pasa a estar dominado por los saltos electrónicos entre los estados intermedios del gap, y los estados extendidos en las bandas de valencia y conducción. En este caso, no existe una dependencia funcional general para $\alpha(h\nu)$. No obstante, experimentalmente se ha encontrado una relación de proporcionalidad entre el valor del coeficiente de absorción en este región, $\alpha(1.2\text{eV})$, y la densidad de enlaces no saturados en la estructura del material [30](ver sección 2.2.4). Así pues, su estudio proporciona información sobre la efectividad del efecto pasivante del hidrógeno durante el proceso de crecimiento del a-Si:H.

1.4. Células solares de silicio amorfo en lámina delgada

Como veremos en los próximos apartados, las propiedades del silicio amorfo anteriormente descritas, determinan en gran medida el comportamiento de las células fotovoltaicas fabricadas con este material. No obstante, antes explicar en profundidad como es uno de estos dispositivos optoelectrónicos, conviene previamente conocer el funcionamiento de una célula solar *ideal*. Sólo de esta forma, es posible comprender los inconvenientes que se presentan a la hora de desarrollar dispositivos fotovoltaicos basados en a-Si:H.

1.4.1. Funcionamiento de una célula solar ideal: la estructura p-n

En esencia, una célula solar es un dispositivo electrónico basado en una unión p-n que ha sido optimizado para la captura y aprovechamiento de la luz solar [31][32].

Imaginemos que un semiconductor dopado con *impurezas aceptoras de electrones (tipo p)* se pone en contacto con otro semiconductor dopado con *impurezas donadoras de electrones (tipo n)*. Rápidamente tendrá lugar un proceso de difusión en el que los electrones del lado n tratarán de moverse hacia el lado p con el objeto de homogeneizar la densidad de portadores de carga en el dispositivo. Sin embargo, a medida que se produce este transvase, las impurezas donadoras de electrones más próximas a la unión comenzarán a quedar cargadas positivamente, mientras que en el lado p, la captura de estos mismos electrones por parte de las impurezas aceptoras originará una densidad de carga negativa. Como resultado se establecerá en la unión un campo eléctrico que aumenta progresivamente de intensidad hasta detener el proceso de difusión (ver figura 1.5).

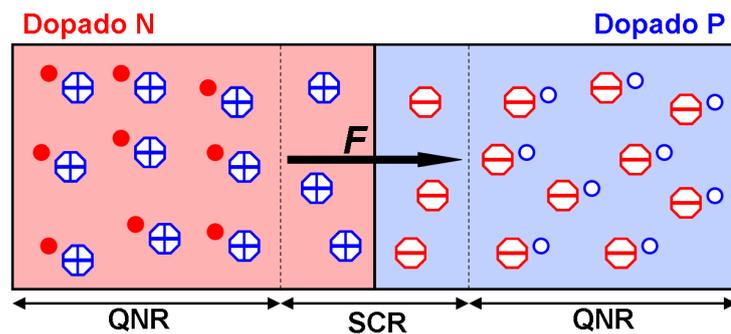


Figura 1.5: Esquema de una unión p-n. Las impurezas donadoras (símbolo (+) azul) más próximas a la unión pierden la neutralidad de carga cuando los electrones más débilmente ligados se difunden y son capturados por átomos aceptores (símbolo (-) rojo) que quedan cargados negativamente. Como consecuencia aparece un campo eléctrico en la unión, F .

Una vez alcanzada la situación de equilibrio, es posible dividir la célula solar en dos tipos de regiones

- Regiones cuasineutras (QNR por sus siglas en inglés *Quasi Neutral Region*): corresponden como su propio nombre indica, a aquellas regiones del dispositivo en las que la densidad espacial de carga puede asumirse como nula.
- Región espacial de carga (SCR por sus siglas en inglés *Space-Charge Region*): delimita la región donde los átomos dopantes han quedado ionizados, y en la que reside el campo eléctrico de la unión

Cuando un dispositivo electrónico de este tipo es iluminado, la absorción de fotones de energía superior a la del gap del semiconductor promociona electrones a la banda de conducción, donde estos son móviles. A su vez, los huecos producidos en la banda de valencia, también se comportan como portadores de carga libres pero de signo opuesto.

Supongamos ahora que esta absorción tiene lugar en la región cuasineutra del lado n. El par electrón-hueco fotogenerado, podrá *difundirse* por el volumen de la misma durante un determinado intervalo de tiempo, antes de que la recombinación tenga lugar. Este *tiempo de vida medio*, τ , determina a su vez la longitud media recorrida, o *longitud de difusión*, definida según la siguiente expresión

$$L_{difusion} = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (1.3)$$

donde D es la difusividad de los portadores.

Si el valor de $L_{difusion}$ es suficientemente grande, el movimiento aleatorio que siguen estos portadores de carga puede llevarles hasta las proximidades de la región espacial de carga. De ser así, el campo eléctrico allí existente empujará el hueco al otro lado de la unión (lado p), mientras que repelerá al electrón que quedará confinado en la QNR donde fue generado (lado n).

Si la iluminación se mantiene, la repetición de este proceso dará lugar a la acumulación de cargas positivas en el lado p, y negativas en el lado n. Como consecuencia del desbalance de carga eléctrica, surgirá una diferencia de potencial entre los extremos del dispositivo que puede ser aprovechada mientras se mantenga la fotogeneración.

Este es en esencia el fundamento físico en el que se basa el funcionamiento de una *célula solar dominada por un mecanismo de difusión*. Es el caso, por ejemplo, de los dispositivos fotovoltaicos de silicio cristalino, donde el valor de $L_{difusion} \geq 200 \mu m$ es del mismo orden que el espesor de material necesario para absorber la luz solar, asegurando así la correcta colección de los portadores fotogenerados.

1.4.2. La estructura p-i-n

Sin embargo, un dispositivo de estas características (unión p-n) basado en el silicio amorfo no mostraría actividad fotovoltaica alguna. La elevada concentración de defectos de este

material reduce el tiempo de vida de los portadores drásticamente, lo que conduce a valores de $L_{diffusion} \sim 0.1 \mu m$ para el a-Si:H intrínseco [33].

El problema se agrava en el caso del a-Si:H tipo p y n, pues la introducción de átomos dopantes distorsiona aún más la estructura del material, incrementando la densidad de enlaces no saturados, y haciendo inviable el desarrollo de una célula solar con una estructura p-n clásica [5].

La solución a estos problemas pasa por extender el campo eléctrico de la unión a lo largo de toda la zona del dispositivo donde los fotones serán absorbidos. De esta forma, los pares electrón-hueco fotogenerados sentirán de manera instantánea una fuerza que tratará de separarlos y arrastrarlos hacia los extremos opuestos de la célula, evitando así la rápida recombinación [5][31][11].

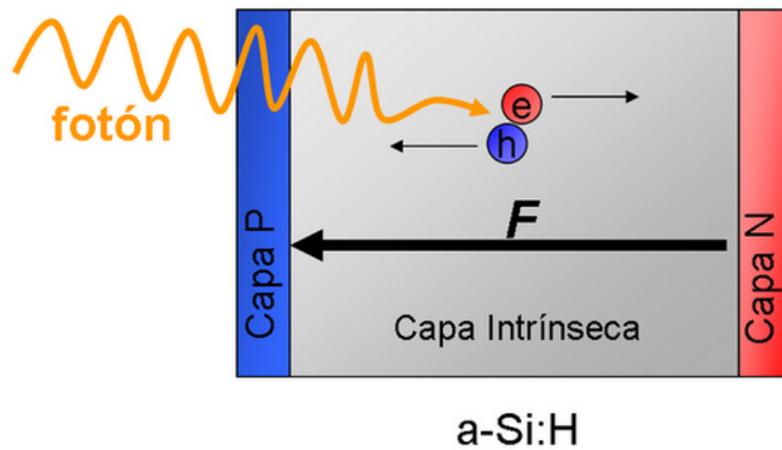


Figura 1.6: Esquema de una unión p-i-n. El campo eléctrico se extiende ahora a lo largo de la mayor parte del dispositivo. Los pares electrón/hueco fotogenerados son instantáneamente arrastrados hacia los extremos de la célula solar, minimizando así la probabilidad de que se recombinen.

Para conseguir esto, es necesario recurrir a un tipo de estructura diferente. La estructura p-i-n permite poner en práctica este nuevo concepto de dispositivo fotovoltaico. En ella, las regiones espaciales de carga generadas en el interior del a-Si:H tipo p y n, dan lugar a un campo eléctrico que se extiende ahora a lo largo de una capa intrínseca del orden de $0.5 \mu m$ de espesor. En dicha lámina i se produce la absorción de la radiación solar, y por tanto la fotogeneración de los portadores de carga (ver figura 1.6). Estos, sometidos a la acción del campo eléctrico, recorrerán una longitud media que vendrá ahora determinada por un nuevo parámetro denominado *longitud de arrastre*, y que se define según la expresión

$$L_{arrastre} = \mu\tau \cdot F \quad (1.4)$$

donde μ es la movilidad de los portadores, τ es su tiempo de vida, y F define la intensidad del campo eléctrico en el *absorbedor*.

Para un silicio amorfo intrínseco de calidad ($\mu\tau \sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/V$), el valor de $L_{arrastr}$ será mayor que el espesor del absorbedor garantizando así la colección de los portadores de carga.

Otra de las ventajas de la *estructura p-i-n*, es que permite reducir drásticamente el espesor de las láminas p y n hasta valores del orden de $0.02 \mu\text{m}$. De esta forma, se minimiza la fotogeneración de portadores en regiones del dispositivo con una elevada densidad de defectos, donde la recombinación ocurriría inmediatamente.

1.4.3. Célula solar de silicio amorfo en configuración de superestrato

Estas *células solares dominadas por un mecanismo de arrastre* pueden presentarse en configuraciones diversas: estructura p-i-n ó n-i-p, de unión simple ó tandem, entre otras. La denominada como *configuración superestrato de unión simple* es sin duda la más popularizada, y la que se ha empleado en este trabajo.

A continuación presentaremos una breve descripción de las partes que componen una célula solar de silicio amorfo de estas características, analizando la función que cumple cada una de ellas en el dispositivo final.

El substrato

Los materiales que constituirán la estructura de la célula solar deberán ser depositados sobre la superficie de un *substrato*. En la configuración de superestrato, la luz deberá atravesar este soporte para llegar a la célula solar (ver figura 1.7). Por esta razón, habitualmente se recurre a vidrios con una alta transmitancia óptica. De esta forma, se garantiza que una mayor porción de fotones penetre en el dispositivo, favoreciendo así la generación de una mayor corriente eléctrica.

No obstante, el substrato empleado constituye uno de los componentes que más influye en el precio final de un dispositivo fotovoltaico de lámina delgada. Por esta razón, existe una cierta tendencia a reducir costes empleando soportes más baratos y versátiles que el vidrio. Un claro ejemplo lo constituyen los substratos plásticos flexibles basados en materiales como el Polietileno Tereftalato (PET).

Este tipo de soporte, facilita la producción en masa y el consiguiente abaratamiento de los módulos solares, así como su incorporación en edificios, o su integración en todo tipo de dispositivos electrónicos, de ahí su interés tecnológico (ver sección 4.3).

El óxido conductor transparente

Uno de los problemas que se presenta a la hora de fabricar una célula solar, es la necesidad de

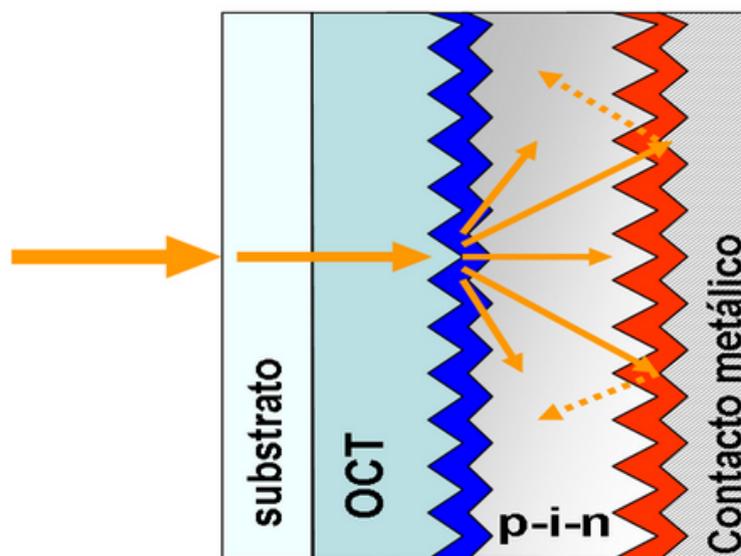


Figura 1.7: Estructura básica de una célula solar *p-i-n* en configuración de superestrato. La luz que es capaz de atravesar el substrato y el óxido conductor transparente, es dispersada por este último dentro de la estructura *p-i-n* de silicio amorfo. Aquellos fotones que no han sido capturados en la capa intrínseca, son reflejados en el contacto metálico posterior, y devueltos al absorbente de la estructura de silicio amorfo.

utilizar un electrodo frontal que, a la vez que extraiga eficientemente la corriente fotogenerada, permita el paso de la luz hasta la estructura de silicio amorfo.

Para cumplir con este cometido se emplean habitualmente óxidos metálicos dopados, también denominados como *óxidos conductores transparentes (OCT)*. Este tipo de materiales destacan por presentar valores de transmitancia óptica promedio en el UV-VIS superiores al 85 %, así como resistencias de hoja del orden de $10 \Omega/\square$ [11]. De este modo, se garantizan las exigencias básicas para el desarrollo de un dispositivo fotovoltaico.

Sin embargo, el OCT debe cumplir otra serie de requerimientos adicionales que afectarán directamente al rendimiento de la célula solar de silicio amorfo, y que conviene indicar.

En primer lugar, es importante que garantice una baja resistencia de contacto con la lámina P de la estructura de silicio amorfo. Dado que la mayor parte de los OCTs existentes tienen un comportamiento tipo N, una incorrecta elección del material puede dar como resultado la aparición de una barrera de contacto que dificultaría la correcta extracción de los huecos.

Otro aspecto relevante del material empleado como contacto frontal será su textura superficial. Esta determinará fuertemente la manera en la que la luz se propaga dentro de la estructura de silicio amorfo. Si el OCT empleado presenta una textura rugosa, los fotones incidentes serán dispersados dentro del absorbente (ver figura 1.7). De esta forma, es posible incrementar la longitud del camino óptico recorrido por dichos fotones, y por tanto la probabilidad de que sean absorbidos [34].

Por último, y no por ello menos importante, el OCT debería presentar una buena resistencia

química en ambientes hidrogenados. Durante la deposición de la lámina P sobre su superficie, el hidrógeno atómico generado en el plasma puede interactuar con el óxido y provocar su reducción química. Si este fenómeno tiene lugar, puede llevar a la formación de una capa metálica superficial, afectando negativamente a la transmitancia óptica del material, y en algunas ocasiones a la calidad de la estructura p-i-n de silicio amorfo [35][36].

El emisor frontal

Denominamos *emisor frontal* de la estructura p-i-n, a la lámina de silicio amorfo dopado que debe ser atravesada por la luz solar para alcanzar el absorbedor, habitualmente la capa p.

Su función en el dispositivo será doble, por una parte asegurar el paso de los fotones hasta la capa intrínseca, y por otra contribuir a la creación del campo eléctrico encargado de arrastrar los portadores fotogenerados. De este modo, y análogamente a lo que ocurriera con el OCT, el emisor frontal deberá presentar una alta transmitancia óptica, y buenas propiedades eléctricas.

El cumplimiento del primero de los requisitos de esta *capa ventana*, pasa necesariamente por el desarrollo de una aleación de silicio-carbono dopada tipo p. Dicha aleación, presentará en general una energía de gap superior, y un coeficiente de absorción inferior al del a-Si:H, minimizando de este modo las posibles pérdidas ópticas en la región UV del espectro.

Ahora bien, ¿porqué puede resultar más apropiado emplear la capa p como emisor frontal?

Para responder a esta pregunta, es necesario considerar dos factores, la asimetría en la colección de electrones y huecos, y la existencia de una fotogeneración no uniforme en el absorbedor.

Los huecos presentan una menor longitud de arrastre que los electrones, debido a que $\mu\tau_{hueco}$ puede ser hasta dos órdenes de magnitud inferior a $\mu\tau_{electrón}$ [11]. Si la fotogeneración de portadores fuera homogénea en el absorbedor, este hecho no tendría importancia. Sin embargo, puesto que la profundidad de penetración de la luz depende de la longitud de onda, una mayor porción de los fotones del espectro solar son absorbidos en los primeros nanómetros de la capa intrínseca.

Obviamente, dado que la distancia que los huecos pueden recorrer para alcanzar la capa p es menor que la que pueden recorrer los electrones para alcanzar la capa n, resulta mucho más eficiente que los pares e-h sean generados en las proximidades de la unión p-i, y no al revés [31].

El absorbedor

La capa intrínseca ó *absorbedor*, constituye el corazón de la célula solar. Esta lámina tiene como funciones, por una parte capturar el mayor número posible de fotones, y por otra permitir la correcta colección de los pares electrón-hueco fotogenerados.

Para cumplir correctamente con el primero de estos cometidos, el a-Si:H intrínseco empleado deberá presentar un elevado coeficiente de absorción, garantizando así el máximo aprovechamiento de la luz solar con el menor espesor de material posible.

En este sentido, el silicio amorfo presenta la ventaja de que su energía de gap puede ser ajustada, bien modificando la concentración de hidrógeno en su estructura [37], o a través de la aleación con otros elementos de la tabla periódica como el carbono, o el germanio (en este último caso, se consigue reducir la E_{gap})[5]. Así, por ejemplo, ampliando el intervalo espectral de fotosensibilidad del absorbedor, es posible generar un mayor número de portadores de carga, a costa eso sí, de reducir el potencial máximo que estos son capaces de producir.

Una vez obtenido el par electrón-hueco, la capa intrínseca deberá asegurar su transporte hasta las láminas n y p respectivamente, lo que implica que $L_{arrastre}$ tendrá que ser mayor que el espesor del absorbedor.

El cumplimiento de esta condición pasa necesariamente por garantizar una baja densidad de defectos en el a-Si:H intrínseco empleado, N_d . Ello se debe a que los enlaces no saturados afectan directamente a los dos parámetros involucrados en la expresión 1.4. En primer lugar, y como es evidente, una mayor concentración de defectos reduce el tiempo de vida de los portadores y su movilidad. De hecho, el producto $\mu\tau$ resulta ser inversamente proporcional a N_d . Por si esto fuera poco, estos defectos pueden en muchos casos encontrarse en un estado de carga no neutro, debilitando el campo eléctrico de arrastre, y por tanto disminuyendo el valor de F [38].

Así pues, la utilización de una capa de a-Si:H intrínseco con una estructura atómica lo más ordenada posible, será fundamental para el correcto funcionamiento de un dispositivo p-i-n.

El emisor posterior

La capa n o *emisor posterior* tiene por objeto contribuir a la formación del campo eléctrico de arrastre. Esta lámina deberá garantizar la correcta colección de los electrones fotogenerados, de ahí que los requisitos para este material se centren en la obtención de buenas propiedades eléctricas.

El contacto metálico posterior

Para extraer los portadores de carga que alcanzan la capa n, la estructura de la célula solar es terminada con un electrodo posterior metálico que asegura un contacto óhmico. Aunque este es su objetivo principal, lo cierto es que el contacto metálico cumple además otra importantísima función que afecta a la correcta absorción de la luz solar.

Como ya se ha indicado anteriormente, la profundidad de penetración de los fotones depende de su longitud de onda. Así pues, para longitudes de onda larga, existe una posibilidad real de que la luz atraviese el absorbedor y escape por la parte posterior del dispositivo.

Mediante la utilización de una capa metálica de alta reflectancia, estos fotones no absorbidos serán devueltos al interior de la estructura p-i-n (ver figura 1.7). De esta forma, se incrementa la probabilidad de que sean capturados, y contribuyan de forma efectiva a la generación de corriente en la célula solar.

1.4.4. Efectos no lineales en dispositivos p-i-n de silicio amorfo

Como se ha indicado previamente, la capacidad de colección de los portadores en un dispositivo p-n clásico, depende de la longitud de difusión de los mismos, $L_{difusión}$, que a su vez es una función de parámetros intrínsecos del material semiconductor. A priori, esto implica que la eficiencia con la que la unión p-n separa los pares electrón-hueco fotogenerados, será independiente de las condiciones de voltaje y nivel de irradiancia a las que se vea sometida la célula solar.

Por el contrario, en un dispositivo p-i-n, la longitud de arrastre de los portadores, $L_{arrastre}$, depende de parámetros como la intensidad del campo eléctrico, F , que sí puede verse afectada por las condiciones de medida. Como consecuencia, es habitual que este tipo de células solares presenten variaciones en la capacidad de colección en función de la tensión aplicada, o de la intensidad luminosa. Esta clase de fenómenos o *efectos no lineales*, no son deseables pues guardan relación con la existencia pérdidas por recombinación de pares e-h en el dispositivo.

El ejemplo más claro, es el de la reducción de la corriente de portadores fotogenerados colectados cuando la célula p-i-n es polarizada en directa (es decir, con voltajes positivos). Bajo estas condiciones, el *potencial interno* producido entre las regiones de carga espacial de los lados p y n, disminuye progresivamente, lo que se traduce en un debilitamiento del campo eléctrico. Como consecuencia, el valor de $L_{arrastre}$ se reduce, aumentando la probabilidad de que los pares e-h sean capturados por los defectos del absorbedor [26][39].

Como este, existen otros efectos no lineales asociados a cambios en el valor de F con el nivel de irradiancia incidente. En este caso, las variaciones en la capacidad de colección están relacionadas con cambios en el estado electrónico de los defectos del absorbedor [38][40].

Ciertamente, podría parecer que estos comportamientos anómalos constituyen una importante desventaja de las células solares dominadas por un mecanismo de arrastre. Esta idea cobra fuerza si se tiene en consideración que las condiciones de trabajo de un dispositivo fotovoltaico, implican necesariamente una polarización en directa, y altos niveles de irradiancia.

Sin embargo, como se mostrará a lo largo de este trabajo, la obtención previa de láminas de silicio amorfo de buena calidad optoelectrónica, unido a un proceso de optimización de

la estructura p-i-n en conjunto, permiten minimizar estos efectos no lineales, y desarrollar dispositivos fotovoltaicos de buen rendimiento.

Bibliografía

- [1] A. Pachauri, R.K. y Reisinger. Ipcc, 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. contribución de los grupos de trabajo i, ii y iii al cuarto informe de evaluación del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático. Technical report, IPCC, Ginebra, Suiza, 2007.
- [2] Europe 2020 Targets. http://ec.europa.eu/europe2020/targets/eu-targets/index_en.htm.
- [3] Solar generation 6: Solar photovoltaic electricity empowering the world. Technical report, EPIA & Greenpeace, 2011.
- [4] M. Pagliaro, R. Ciriminna, and G. Palmisano. Bipv: merging the photovoltaic with the construction industry. *Progress In Photovoltaics*, 18(1):61–72, January 2010.
- [5] A.V. Shah. *Thin-Film silicon solar Cells (Engineering science: Micro- and Nanotechnology)*. EPFL Press, 2010.
- [6] SolarBuzz Retail Price Summary (March 2012 Update). <http://www.solarbuzz.com/node/3184>.
- [7] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta. Thin-film solar cells: An overview. *Progress In Photovoltaics*, 12(2-3):69–92, March 2004.
- [8] S. Hegedus. Thin film solar modules: The low cost, high throughput and versatile alternative to si wafers. *Progress In Photovoltaics*, 14(5):393–411, August 2006.
- [9] A. Shah, J. Meier, A. Buechel, U. Kroll, J. Steinhauser, F. Meillaud, H. Schade, and D. Domine. Towards very low-cost mass production of thin-film silicon photovoltaic (pv) solar modules on glass. *Thin Solid Films*, 502(1-2):292–299, April 2006.
- [10] C. Beneking, B. Rech, S. Wieder, O. Kluth, H. Wagner, W. Frammelsberger, R. Geyer, P. Lechner, H. Rubel, and H. Schade. Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates. *Thin Solid Films*, 351(1-2):241–246, August 1999.

- [11] R.E.I. Schropp and Miro Zeman. *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells (Modeling, Materials and Device Technology)*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
- [12] K. W. Jansen, S. B. Kadam, and J. F. Groelinger. The advantages of amorphous silicon photovoltaic modules in grid-tied systems, 2006.
- [13] Nuria Martín and Ignacio Fernández. *La envolvente fotovoltaica en la arquitectura*. Editorial Reverté, 2007.
- [14] R. C. CHITTICK, ALEXANDE.JH, and H. F. STERLING. Preparation and properties of amorphous silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(1):77–8, 1969.
- [15] W. E. SPEAR, G. WILLEKE, P. G. LECOMBER, and A. G. FITZGERALD. Electronic-properties of microcrystalline silicon films prepared in a glow-discharge plasma. *Journal De Physique*, 42(NC4):257–260, 1981.
- [16] J. J. Gandía. *CÉLULAS SOLARES BASADAS EN ALEACIONES DE SILICIO AMORFO Y MICROCRISTALINO*. PhD thesis, Universidad Complutense Madrid, 2007.
- [17] Wilfried G.J.H.M. van Sark. *Thin Films and Nanostructures*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [18] R.A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [19] Julio Cárabe. *Preparación por descarga luminiscente y caracterización electroóptica de aleaciones de silicio amorfo para células solares*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 1990.
- [20] A. Matsuda. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas. *Thin Solid Films*, 337(1-2):1–6, January 1999.
- [21] A. Matsuda. Microcrystalline silicon. growth and device application. *Journal of Non-crystalline Solids*, 338:1–12, June 2004.
- [22] D. L. STAEBLER and C. R. WRONSKI. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous si. *Applied Physics Letters*, 31(4):292–294, 1977.
- [23] T. Shimizu. Staebler-wronski effect in hydrogenated amorphous silicon and related alloy films. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 43(6A):3257–3268, June 2004.
- [24] T. M. Mok and S. K. O’Leary. The dependence of the tauc and cody optical gaps associated with hydrogenated amorphous silicon on the film thickness: alpha l experimental limitations and the impact of curvature in the tauc and cody plots. *Journal of Applied Physics*, 102(11):113525, December 2007.

- [25] A. V. Shah, F. Sculati-Meillaud, Z. J. Berenyi, O. M. Ghahfarokhi, and R. Kumar. Diagnostics of thin-film silicon solar cells and solar panels/modules with variable intensity measurements (vim). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1):398–403, January 2011.
- [26] J. Merten, J. M. Asensi, C. Voz, A. V. Shah, R. Platz, and J. Andreu. Improved equivalent circuit and analytical model for amorphous silicon solar cells and modules. *Ieee Transactions On Electron Devices*, 45(2):423–429, February 1998.
- [27] K. Tanaka. *Glow-discharge hydrogenated amorphous silicon*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [28] J. TAUC, GRIGOROV.R, and A. VANCU. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*, 15(2):627–&, 1966.
- [29] G. D. CODY, B. G. BROOKS, and B. ABELES. Optical-absorption above the optical gap of amorphous-silicon hydride. *Solar Energy Materials*, 8(1-3):231–240, 1982.
- [30] N. WYRSCH, F. FINGER, T. J. MCMAHON, and M. VANECEK. How to reach more precise interpretation of subgap absorption-spectra in terms of deep defect density in a-si-h. *Journal of Non-crystalline Solids*, 137:347–350, December 1991.
- [31] A. Luque and S. Hegedus, editors. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [32] M.A. Green. *Solar Cells - Operating Principles, Technology and System Applications*. University of New South Wales, 1998.
- [33] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat. Thin-film silicon solar cell technology. *Progress In Photovoltaics*, 12(2-3):113–142, March 2004.
- [34] J. Muller, B. Rech, J. Springer, and M. Vanecek. Tco and light trapping in silicon thin film solar cells. *Solar Energy*, 77(6):917–930, 2004.
- [35] T. MINAMI, H. SATO, H. NANTO, and S. TAKATA. Heat-treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide-films such as zno, sno2 and indium tin oxide. *Thin Solid Films*, 176(2):277–282, September 1989.
- [36] S. S. Hegedus, R. Kaplan, G. Ganguly, and G. S. Wood. Characterization of the sno2/p and zno/p contact resistance and junction properties in a-si p-i-n solar cells and modules, 2000.
- [37] J. C. VAN DEN HEUVEL, M. J. GEERTS, and J. W. METSELAAR. The relation between the optical-properties and the hydrogen concentration in a-si-h. *Solar Energy Materials*, 22(2-3):185–194, July 1991.

-
- [38] J. M. Asensi, J. Merten, C. Voz, and J. Andreu. Analysis of the role of mobility-lifetime products in the performance of amorphous silicon p-i-n solar cells. *Journal of Applied Physics*, 85(5):2939–2951, March 1999.
- [39] R. S. CRANDALL. Modeling of thin-film solar-cells - uniform-field approximation. *Journal of Applied Physics*, 54(12):7176–7186, 1983.
- [40] Q. Wang, R. S. Crandall, and E. A. Schiff. Field collapse due to band-tail charge in amorphous silicon solar cells. *Conference Record of the Twenty Fifth Ieee Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1113 –1116, 1996.

Capítulo 2

Técnicas experimentales de depósito y caracterización

2.1. Técnicas de depósito	44
2.1.1. PECVD	44
2.1.2. Pulverización catódica	50
2.1.3. Evaporación térmica	52
2.2. Técnicas de caracterización de lámina	53
2.2.1. Medida de la conductividad en oscuridad	53
2.2.2. Medida de la conductividad en función de la temperatura	54
2.2.3. Medida de la fotoconductividad. Producto $\mu\tau$	56
2.2.4. Medidas CPM. Densidad de defectos	57
2.2.5. Medidas SSPG. Longitud de difusión ambipolar	59
2.2.6. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	61
2.2.7. Espectroscopía XPS	65
2.2.8. Microscopía AFM	66
2.2.9. Difracción de rayos X	67
2.2.10. Espectroscopía de transmisión y reflexión óptica	68
2.3. Técnicas de caracterización de dispositivos	73
2.3.1. Medida de la respuesta espectral	73
2.3.2. Medida de la característica JV	78
2.3.3. Sistema de degradación de células solares	99
2.3.4. Sistema para la medida de la característica JV bajo luz monocromática de intensidad variable	100

En este capítulo se introducirán los distintos procedimientos utilizados en la preparación tanto de láminas semiconductoras, como de dispositivos fotovoltaicos. Así mismo, se presentarán los equipos de medida empleados en su posterior caracterización.

2.1. Técnicas de depósito

En esta sección vamos a centrarnos en las diferentes técnicas utilizadas para depositar los materiales que permitirán fabricar dispositivos p-i-n de silicio amorfo. Los equipos que se describirán a continuación son comerciales, con la particularidad de que se trata de modelos experimentales. Como consecuencia, para poder conseguir un control preciso de los procesos que ocurren en este tipo de máquinas, ha sido necesario un arduo trabajo asociado a la comprensión de su funcionamiento. De hecho, tal y como se mostrará más adelante (ver sección 4.1.2), algunos de los progresos iniciales obtenidos en el desarrollo de células solares están asociados más bien a un análisis del proceso tecnológico, que al estudio en sí del comportamiento de dichos dispositivos.

2.1.1. PECVD

La técnica de depósito PECVD (por sus siglas en inglés *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) es una de las más extendidas en la industria electrónica. Entre sus ventajas, se encuentra la posibilidad de fabricar dispositivos en grandes áreas. Ello se debe a que esta técnica permite crecer laminas semiconductoras muy homogéneas [1].

En esencia el método se basa en la introducción de un flujo continuo de algún tipo de gas que contenga silicio (habitualmente se emplea el silano, SiH_4) en una *cámara de proceso* en la que se ha efectuado un vacío previo. En el interior de dicha cámara existe una pareja de electrodos paralelos que permiten, mediante el uso de una fuente de potencia, aplicar sobre las moléculas un campo eléctrico alterno. La energía transmitida, provocará la disociación de las moléculas, dando lugar a diferentes radicales neutros, iones positivos, así como a la emisión de electrones desde el electrodo, que interaccionarán entre sí dentro del plasma. Esto generará a su vez diferentes especies químicas SiH_y ($y = 0 - 3$), H_x^+ ($x = 1 - 2$), etc, que pueden ser adsorbidas en la superficie de un sustrato colocado sobre alguno de los electrodos, dando lugar al progresivo crecimiento del material (destacar que la molécula SiH_3 es considerada la responsable del crecimiento de a-Si:H de buena calidad) [1][2][3][4][5].

Como resultado final, obtendremos una lámina de material semiconductor cuyas propiedades optoelectrónicas dependerán de las condiciones en las que haya tenido lugar el proceso: flujos de gases, presión, potencia, distancia interelectródica y temperatura entre otros.

Puesto que la disociación se produce mediante descarga de radiofrecuencia, es posible depositar a temperaturas relativamente bajas de fabricación (por debajo de los $250^\circ C$), lo que supone una gran ventaja respecto a otras técnicas, al permitir emplear sustratos de muy bajo coste como los plásticos flexibles (ver sección 4.3.2), además de reducir considerablemente el coste energético de producción.

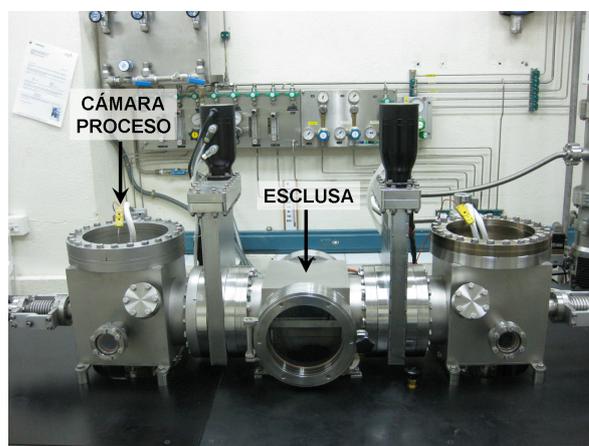
Descripción del sistema PECVD-MVSystems

En este trabajo, los depósitos de láminas de silicio amorfo, así como la fabricación de células solares p-i-n, se han llevado a cabo en un sistema PECVD multicámara fabricado por la empresa MVSystems Inc (ver figura 2.1(a)).

El sistema dispone de dos cámaras de proceso interconectadas mediante una *esclusa de carga* (ver figura 2.1(b)). Esta última, permite la introducción del sustrato dentro de cualquiera de las cámaras sin necesidad de efectuar la presurización de las mismas. De este modo se consigue, por una parte, minimizar la concentración de impurezas durante el proceso de fabricación, y por otra, mantener estable la temperatura de las cámaras de proceso, agilizando el proceso de termalización del sustrato previo al depósito.



(a)



(b)

Figura 2.1: (a) Imagen del equipo PECVD de MVSystems para el desarrollo de láminas y células de silicio amorfo. (b) El equipo cuenta con dos cámaras de proceso interconectadas mediante un esclusa de carga.

Las cámaras de proceso son gemelas, una de ellas destinada a la fabricación de material intrínseco, y la otra dedicada a láminas dopadas tipo p y n. Esto permite tener un mejor control de la calidad del absorbedor de los dispositivos p-i-n, eliminando la posibilidad de que la capa intrínseca pueda contaminarse con impurezas dopantes procedentes de procesos previos en la cámara.

El esquema básico de las cámaras de procesos se muestra en la figura 2.2(a). Su geometría, que también influye en las propiedades del plasma, es cúbica. El volumen encerrado en su interior es mantenido en condiciones de alto vacío, a una presión típica del orden de $\sim 10^{-7}$ Torr. Esto se consigue conectando la cámara a un sistema de extracción constituido por una bomba turbomolecular modelo *VARIAN TV301-Navigator*, en serie con una bomba rotatoria modelo *OERLIKON Trivac-D25* que asiste a la primera.

Hay que resaltar que esta configuración no es la más idónea, pues durante el proceso de fabricación de láminas o células, todos los gases de proceso extraídos tendrán que atravesar la

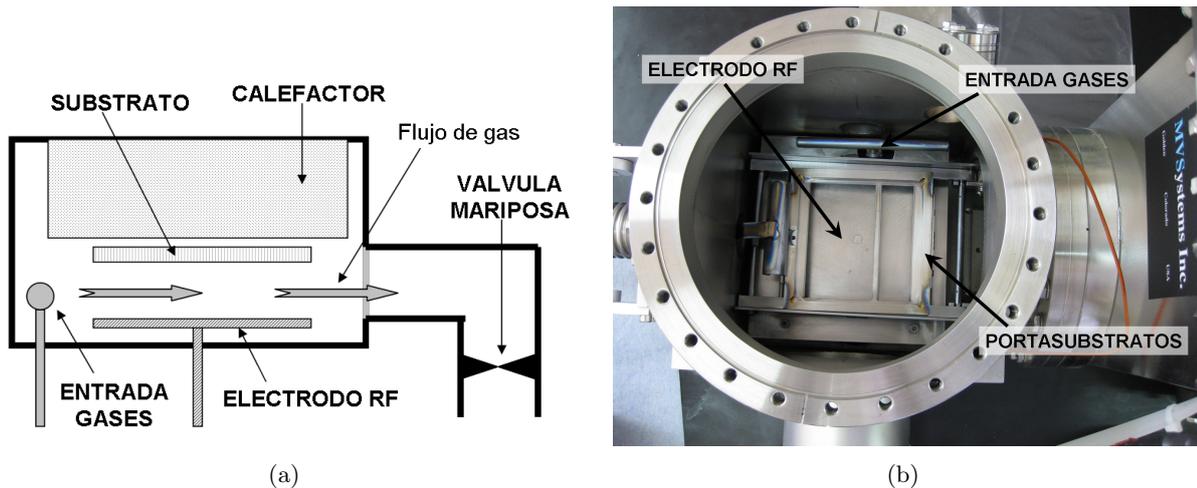


Figura 2.2: (a) Esquema de las cámaras de proceso del equipo MVSystems. (b) Vista superior de una de las cámaras de proceso tras retirar el calefactor.

bomba turbomolecular, haciéndola trabajar en un régimen que no es el más apropiado para este tipo de tecnología de vacío. El principal inconveniente, es que *el flujo máximo de gases de proceso con el que se podrá trabajar estará limitado por la carga máxima que puede soportar la turbomolecular, que es de aproximadamente 100 sccm*. Como veremos, esto impondrá ciertas restricciones para la obtención de laminas de calidad a temperaturas bajas, inferiores a los 150°C (ver secciones 3.1.2, 3.3.1, 3.2.3 y 3.2.4).

Estos gases de proceso se introducen en la cámara mediante una entrada lateral que se encuentra conectada a las distintas líneas de gases que llegan a la máquina. Cada línea dispone de un controlador de flujo previamente calibrado, que permite controlar la concentración de cada gas en la mezcla introducida en la cámara de proceso. En concreto, los gases empleados son los siguientes.

- Silano: SiH_4 . Como ya se comentó previamente, esta es la molécula que da origen a los precursores del crecimiento del material semiconductor a-Si:H.
- Metano: CH_4 . La introducción de carbono en la estructura del silicio amorfo, permitirá ajustar el gap del material, haciéndolo más transparente y por tanto más apropiado para la fabricación de emisores frontales tipo P.
- Diborano: B_2H_6 . Este gas se ha empleado tradicionalmente como gas dopante tipo P. El boro introducido en la red actúa como impureza aceptora.
- Trimetilboro: $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Por su mayor estabilidad, este gas ha pasado progresivamente a sustituir al diborano como gas dopante tipo P.
- Fosfina: PH_3 . Este gas se emplea como gas dopante tipo N. El fósforo introducido en la red actúa como impureza donadora.

- Hidrógeno: H_2 . El hidrógeno en su estado atómico se encuentra de forma natural en el plasma y en la propia estructura del silicio amorfo, algo que se puede deducir del tipo de moléculas empleadas. Sin embargo, como veremos, el control de su concentración, así como de la forma en la que se incorpora en la estructura del material durante la fabricación, será determinante en la obtención de material de buena calidad.
- Trifluoruro de nitrógeno: NF_3 . Este gas es empleado en procesos de ataque químico, como por ejemplo el utilizado para la limpieza de las cámaras de proceso.
- Tetrafluorometano: $CF_4 + O_2$. Este gas se ha empleado en procesos de ataque químico menos agresivos, como por ejemplo el utilizado en el *lijado* de óxidos conductores transparentes (ver sección a 4.2.2.c).

El ritmo de salida de estos gases hacia el sistema de bombeo es regulado por una *válvula de mariposa* (ver figura 2.2(a)). La apertura de esta válvula es ajustada mediante un controlador de presión que, combinado con un sensor de presión capacitivo, permiten fijar de forma automática el valor de este parámetro durante el proceso de depósito.

Utilizando un calefactor y un controlador asociado, la temperatura del sustrato puede ser ajustada previamente al proceso de depósito. Habitualmente la transferencia de calor se produce en condiciones de alto vacío mediante radiación térmica. Sin embargo, esto requiere un tiempo de aproximadamente 4 horas que puede reducirse a tan solo 1 hora si es acelerado a través de la convección térmica. Para ello se emplea un gas inerte a una presión típica de 1.5 Torr en la cámara de proceso.

Dicho sustrato, estará colocado dentro de un soporte metálico o *portasustratos* que actuará como electrodo neutro (ver figura 2.2(b)). El portasustratos puede trasladarse de una cámara a otra, a través de la esclusa, empleando para ello una pareja de brazos mecánicos. Estos hacen posible la fabricación secuencial de las distintas capas de silicio amorfo que conforman un dispositivo *p-i-n*.

En la parte inferior de la cámara, a una distancia de unos 1.5 cm, se encuentra el electrodo de potencia, con unas dimensiones de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Dicho electrodo está conectado a una fuente de radiofrecuencia modelo CoaxialPower RFG100 de 13.56 MHz, que permite ajustar el nivel de potencia incidente, y que acopla de modo automático la impedancia del sistema para minimizar la potencia reflejada en el plasma.

Es importante resaltar que existe de una relación directa entre la distancia interelectrónica y la calidad del material crecido [4][6][7] (ver sección 3.1.1). Sin embargo, el diseño del equipo empleado en este trabajo impide la modificación de dicha distancia sin literalmente desmontar la cámara de proceso. Así pues, debido al enorme esfuerzo que supondría su análisis en profundidad, el efecto de este parámetro no ha sido considerado en el presente trabajo de investigación.

Corrección en la curva de calibración para la temperatura de sustrato

Como se ha mencionado anteriormente el sustrato no se encuentra en contacto directo con el calefactor de la cámara de proceso. La principal consecuencia es que en general existirá una importante diferencia de temperatura entre ambos. Por esta razón el fabricante de un sistema de depósito PECVD facilita habitualmente con el mismo una curva de calibración que establece la correspondencia entre estos dos parámetros, $T_{calefactor}$ vs. $T_{sustrato}$.

La curva experimental proporcionada por MVSYSStems Inc. estaba basada en una regresión lineal con tan solo tres puntos experimentales, que presentaba un coeficiente de regresión $R^2 = 0.997$. Sin embargo, dichos puntos habían sido tomados para valores de $T_{calefactor} \geq 200^\circ C$, y la extrapolación a bajas temperaturas conducía a resultados incongruentes. Así por ejemplo, si el calefactor se encontraba a temperatura ambiente ($T_{calefactor} = 25^\circ C$) la temperatura teórica de sustrato correspondía a $T_{sustrato} = -19^\circ C$.

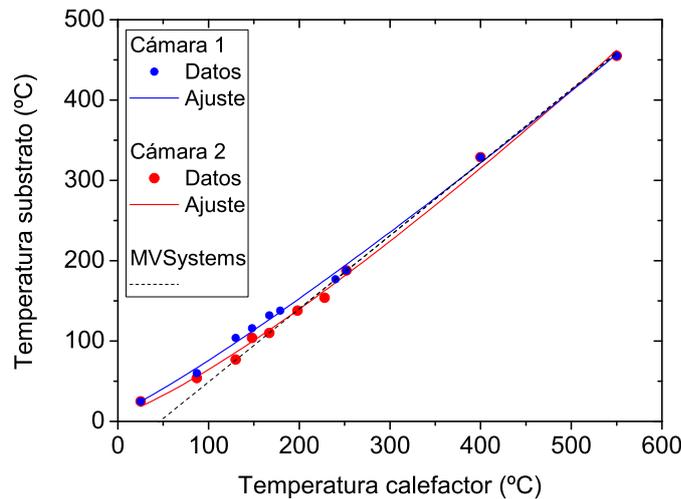


Figura 2.3: Datos experimentales y ajustes obtenidos para las curvas de calibración de la temperatura de sustrato en las cámaras 1 y 2.

Considerando la importancia de $T_{sustrato}$ en el crecimiento de un material semiconductor de calidad (ver sección 3.1.2), y que gran parte del trabajo desarrollado en este trabajo estaría encaminado a la fabricación a bajas temperaturas, parecía necesario determinar con mayor exactitud cual era la temperatura real del sustrato en ese intervalo de trabajo.

Para ello se recurrió al uso de *etiquetas termosensibles adhesivas* modelo *RS-8 niveles*. Este tipo de etiquetas poseen una escala graduada que cambia de color registrando la temperatura máxima alcanzada en su superficie. Su precisión según el fabricante es de $\Delta T = \pm 1^\circ C$, más que suficiente para nuestros objetivos. Así pues, fijada una temperatura de calefactor, la etiqueta era adherida al sustrato que posteriormente se introducía en la cámara de proceso durante el tiempo requerido para su termalización, para posteriormente conocer el valor de $T_{sustrato}$ registrado.

Cámara	A	B	C	R ²
1	11.50	0.35	1.13	0.997
2	8.34	0.20	1.22	0.996

Tabla 2.1: Parámetros obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de temperatura a la expresión $T_{\text{substrato}} = A + B \cdot [T_{\text{calef}}]^C$. La desviación con respecto a la curva de MVSystems Inc. a baja temperatura difiere ligeramente para cada cámara de proceso.

Como era de esperar (ver figura 2.3), existía una cierta desviación de los datos experimentales con la curva proporcionada por el fabricante que parecía ser más relevante a bajas temperaturas. En este intervalo, las discrepancias resultaban ser mayores en el caso de la cámara 1 (habitualmente empleada en el desarrollo de láminas dopadas), que en la cámara 2 (empleada para el material intrínseco).

El ajuste de estos puntos a una expresión matemática del tipo $T_{\text{subst}} = A + B \cdot [T_{\text{calef}}]^C$ devolvía los parámetros presentados en la tabla 2.1, con los cuales se calculó la temperatura real a la que tenía lugar el proceso de fabricación.

Preparación de muestras

A la hora de preparar una muestra mediante PECVD, el tipo de sustrato empleado dependerá del propósito de la misma. Para la caracterización de láminas de silicio amorfo se ha recurrido básicamente a dos tipos de soporte. El estudio de las propiedades ópticas y eléctricas del material se ha llevado a cabo sobre vidrios tipo Corning 7059, ideales por su elevada transmitancia óptica y resistencia eléctrica. Por su parte, el análisis estructural del a-Si:H mediante espectroscopía infrarroja ha sido posible gracias a la utilización de obleas de silicio monocristalino tipo P de alta resistividad de la empresa TopSil, las cuales presentan un bajo coeficiente de absorción en el intervalo de longitudes de onda de interés.

Para el desarrollo de células solares p-i-n, se emplearon sustratos comerciales vidrio/óxido conductor transparente (OCT)- $\text{SnO}_2:F$ del tipo *Asahi-U* de la compañía Asahi Glass. Este tipo de soporte es un estándar en la fabricación de dispositivos de silicio amorfo, destacando por su baja reflectividad óptica y por la elevada conductividad eléctrica de su OCT. Especialmente interesante es la textura del $\text{SnO}_2:F$, optimizada para maximizar el rendimiento de este tipo de células solares.

En el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos flexibles, se recurrió a sustratos plásticos comerciales *Polietileno Tereftalato (PET)/OCT-In₂O₃:Sn* de la empresa Visiontek. Es importante resaltar que, al contrario que en los vidrios Asahi-U, este soporte no estaba diseñado para este tipo de aplicación optoelectrónica concreta.

Antes de ser introducido en el reactor PECVD, cada sustrato era sometido a un proceso de limpieza. De este modo las impurezas que pudieran haberse adherido a su superficie durante

el proceso de fabricación, transporte, o manipulación, eran eliminadas. En el caso de los vidrios Corning 7059 y Asahi-U, se estableció un procedimiento estándar de limpieza que consta de los siguientes pasos

- limpieza manual con acetona
- limpieza manual con jabón diluido en agua destilada
- tres aclarados consecutivos en agua destilada sometido a ultrasonidos durante 3 minutos
- limpieza en isopropanol sometido en ultrasonido durante 3 minutos
- secado con nitrógeno

En el caso de las obleas de silicio monocristalino, estas fueron atacadas con ácido fluorhídrico al 10 % durante 1 minuto con objeto de eliminar el óxido nativo.

Por último, los sustratos PET/ITO comerciales no requirieron de ninguna clase de limpieza. Este tipo de soporte lleva adherido en ambas caras sendas películas plásticas protectoras que eran retiradas justo antes de su introducción en el reactor. Cualquier proceso de limpieza experimentado en ellos, resultó ser contraproducente.

Una vez limpio el soporte para el depósito, este era colocado en el portasustratos para ser posteriormente introducido en la cámara de proceso. Ahí era mantenido durante 1 hora, con un flujo de 5 sccm de un gas inerte, una presión de 1500 mTorr, y la temperatura de calefactor deseada. Experimentalmente se observó que estas condiciones aseguraban la termalización del sustrato independientemente de la temperatura final que debiera alcanzar.

Transcurrido este tiempo la cámara era vaciada, y se iniciaba el proceso de depósito. Una vez finalizado, la muestra se dejaba enfriar en la esclusa en vacío dinámico durante un tiempo de aproximadamente 3 horas, evitando así la oxidación acelerada del semiconductor al exponerlo al aire.

2.1.2. Pulverización catódica

La pulverización catódica, al igual que la deposición química en fase de vapor (CVD), es una técnica orientada al crecimiento de materiales en lámina delgada. Esta se basa en el bombardeo con partículas energéticas de un *blanco* compuesto por el material que se desea depositar.

En un pulverizador, dicho blanco actúa habitualmente como cátodo, mientras que el sustrato donde tendrá lugar el crecimiento de la película hace de ánodo. Estableciendo un campo eléctrico intenso entre ambos, se generan electrones en movimiento capaces de ionizar los átomos de algún gas noble previamente introducido en la cámara. Estos iones son acelerados por ese mismo campo eléctrico y forzados a impactar contra el blanco. En este proceso erosivo, el momento transferido por las partículas incidentes arranca los átomos más superficiales del material. Tras ser liberados, dichos átomos se moverán aleatoriamente. Algunos de ellos alcanzarán la superficie del sustrato, donde condensarán y darán lugar a la lámina deseada.



Figura 2.4: Imagen del pulverizador MVSystems para la fabricación de OCTs

En este trabajo, la pulverización catódica fue empleada en el desarrollo de óxidos conductores transparentes que posteriormente serían empleados como capa ventana en dispositivos p-i-n. Como se comentó en la sección anterior, la preparación de células solares se efectuó principalmente sobre sustratos comerciales tipo Asahi-U. La fabricación de estos OCTs de laboratorio permitió el desarrollo íntegro de dispositivos fotovoltaicos de silicio amorfo en el CIEMAT (ver sección 4.2).

Para la fabricación de estos óxidos se recurrió a un pulverizador monocámara diseñado por la empresa MVSystems Inc. (ver figura 2.4). Este equipo cuenta con un sistema de vacío idéntico al descrito en el reactor PECVD. De hecho, aunque la técnica de crecimiento es completamente diferente, los parámetros que controlan las propiedades del material resultante son esencialmente los mismos, y pueden ajustarse de manera análoga al caso del PECVD. No obstante, hay que destacar que el pulverizador sí permite modificar fácilmente la distancia blanco-sustrato, constituyendo uno de los parámetros empleados en la optimización del OCT.

La máquina cuenta con una línea de gas argón y otra de oxígeno. El primero de ellos se emplea como gas de trabajo, es decir, proporcionando los iones empleados en el bombardeo del blanco. Por su parte, el oxígeno actúa como gas reactivo para generar el óxido en el caso de que se utilice un blanco metálico.

En concreto, el tipo de óxido conductor transparente depositado ha sido $ZnO:Al$, habitualmente denominado AZO. Para ello se empleó un blanco de Al_2O_3-ZnO de la marca Williams Advanced Materials en una proporción 2-98%. Este OCT se presenta en la actualidad como el mejor candidato para el desarrollo de dispositivos p-i-n debido esencialmente a su elevada transmitancia óptica (superior a la del $SnO_2:F$), y a su resistencia a la reducción química provocada por el hidrógeno atómico generado durante el depósito de la estructura de silicio amorfo.

2.1.3. Evaporación térmica

Esta técnica se basa en el calentamiento del material que se quiere depositar hasta que este comienza a evaporarse. Ello restringe su uso al caso de materiales con un relativamente bajo punto de fusión. Por ello, la evaporación térmica se emplea principalmente para depositar metales como aluminio, plata, oro, etc, utilizados habitualmente como contactos eléctricos.

Cuando los átomos del material en estado gaseoso entran en contacto con la superficie fría del substrato, condensan rápidamente dando lugar al crecimiento de la lámina. El proceso tiene lugar en condiciones de vacío, y como consecuencia la trayectoria descrita por dichos átomos es aproximadamente rectilínea. Este fenómeno permite diseñar la geometría más conveniente para el contacto eléctrico mediante el uso de máscaras que dejan al descubierto solo una porción de la muestra sobre la que se quiere evaporar.

En este trabajo, dicha técnica se ha empleado en la colocación de contactos eléctricos en láminas y dispositivos p-i-n. En concreto se ha recurrido a una evaporadora Leibold-Heraeus modelo UNIVEX 300. Este equipo cuenta con un sistema de vacío compuesto por una combinación de bomba turbomolecular y rotatoria.

La evaporación del metal deseado se lleva a cabo por calentamiento mediante resistencia. En este caso el material es colocado sobre un filamento en espiral de wolframio (habitualmente denominada *canastilla*) por el que se hace circular una corriente eléctrica elevada que, gracias al efecto Joule, incrementa su temperatura hasta que se alcanza el punto de fusión del metal. Para este fin, la evaporadora cuenta con una fuente de tensión regulable.

Los metales más empleados en el transcurso de este trabajo han sido el aluminio y la plata. Especial cuidado se ha tenido con su limpieza previa a la colocación en la canastilla. Este simple paso, ha mostrado una pequeña, aunque no despreciable, reducción de la resistencia del contacto al paso de corriente, algo especialmente relevante en el caso de las células solares.

2.2. Técnicas de caracterización de lámina

Las técnicas de depósito anteriormente descritas permiten fabricar cada una de las láminas que componen la estructura completa de un dispositivo p-i-n. Sin embargo, antes de iniciar el desarrollo de células solares es necesario realizar un meticuloso análisis de las propiedades optoelectrónicas del material disponible. Este es sin duda el primer paso hacia el desarrollo de dispositivos de alta eficiencia, y para llevarlo a cabo existe una amplia variedad de técnicas de caracterización de láminas.

En esta sección se detallarán aquellas a las que se ha recurrido en el transcurso de este trabajo, aunque sólo algunas se han utilizado de forma rutinaria para el estudio las propiedades del silicio amorfo.

2.2.1. Medida de la conductividad en oscuridad

La medida de la conductividad en oscuridad, σ_{osc} , es la más sencilla de las técnicas para la caracterización eléctrica de láminas. Esta magnitud está íntimamente ligada a la densidad de portadores libres en el material, N , así como a la movilidad de los mismos, μ . Para el caso de un semiconductor su valor vendrá dado por

$$\sigma_{osc} = q\mu_e N_e + q\mu_h N_h \quad (2.1)$$

donde q es el valor absoluto de la carga del electrón, y los subíndices e y h hacen referencia a electrones y huecos respectivamente. Para su determinación experimental se evaporan sobre la muestra una pareja de electrodos coplanares de $7 \times 5 \text{ mm}^2$ separados entre sí una distancia de $a=1 \text{ mm}$ (ver figura 2.5). Al aplicar entre los contactos eléctricos una diferencia de potencial, V , se establece una corriente eléctrica, I , que circula por el volumen delimitado por los electrodos y el propio espesor de la lámina, d [1][8]. Así pues sobre la base de la ley de Ohm

$$\sigma_{osc} = \frac{a}{b \cdot d} \cdot \frac{I}{V} \quad (2.2)$$

En la práctica, la corriente se mide en un determinado intervalo de voltajes empleando un sistema de medida automatizado que consta de un electrómetro, un voltímetro y una fuente de tensión entre otros equipos electrónicos. Dicho sistema experimental cuenta con una *cazoleta metálica* conectada a tierra que hace de jaula de Faraday, y donde se coloca la muestra en condiciones de oscuridad. La cazoleta posee cuatro puntas de contacto para corriente y tensión, un termopar, y permite regular la temperatura en su base mediante un baño termostático (ver figura 2.7 para el caso de iluminación). Por lo tanto, efectuando un barrido típico entre -100V y +100V, a una temperatura de 25°C, la pendiente resultante del ajuste lineal a los datos, dI/dV , determinará el valor de σ_{osc} en la ecuación 2.2 (ver figura 2.6(b)).

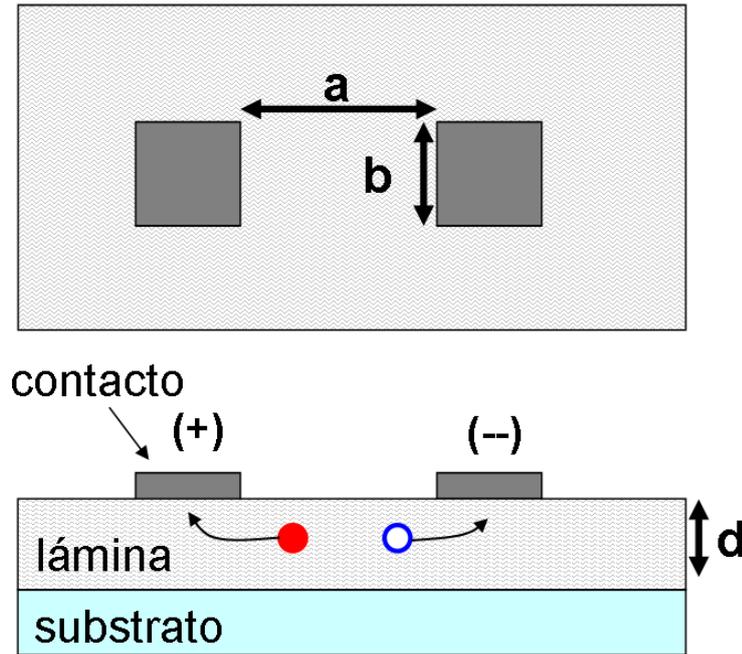


Figura 2.5: Vista superior y lateral de la configuración de contactos coplanarios utilizada en la caracterización eléctrica de láminas de silicio amorfo.

2.2.2. Medida de la conductividad en función de la temperatura

La conductividad en oscuridad permite extraer información adicional sobre la muestra a través del análisis de su variación con la temperatura de la muestra. Mediante la excitación térmica, es posible incrementar la densidad de portadores de carga libres, N , en la ecuación 2.1. Si la promoción de portadores tiene lugar hacia estados extendidos en la banda de conducción o de valencia, se demuestra [9] [8] [10] que la variación de σ_{osc} obedece con bastante exactitud a la siguiente expresión

$$\sigma_{osc} = \sigma_0 \exp(-E_A/kT) \tag{2.3}$$

donde k corresponde a la constante de Boltzmann, y σ_0 es un prefactor débilmente dependiente de la temperatura que contiene información sobre la movilidad de los portadores de carga.

En dicha ecuación, el parámetro más relevante es la denominada *energía de activación*, E_A , que define el salto energético existente entre la posición del nivel de Fermi y el borde de la banda de conducción para el transporte por electrones (o el borde de la banda de valencia para conducción por huecos). Así pues, combinado con la energía de gap de la muestra bajo análisis, E_{gap} , el valor de E_A será un buen indicador de la presencia o ausencia de impurezas (para un intrínseco ideal, $E_A = E_{gap}/2$).

En lo que al desarrollo de dispositivos respecta, el conocimiento de este parámetro es de vital

importancia, pues la distancia energética entre los niveles de Fermi del material tipo P (empleado en el emisor frontal) y N (empleado en el emisor posterior) determinará en primera aproximación el *potencial interno del dispositivo* (ver sección 2.3.2.f), íntimamente ligado a la tensión máxima y la intensidad del campo eléctrico de arrastre de la célula solar.

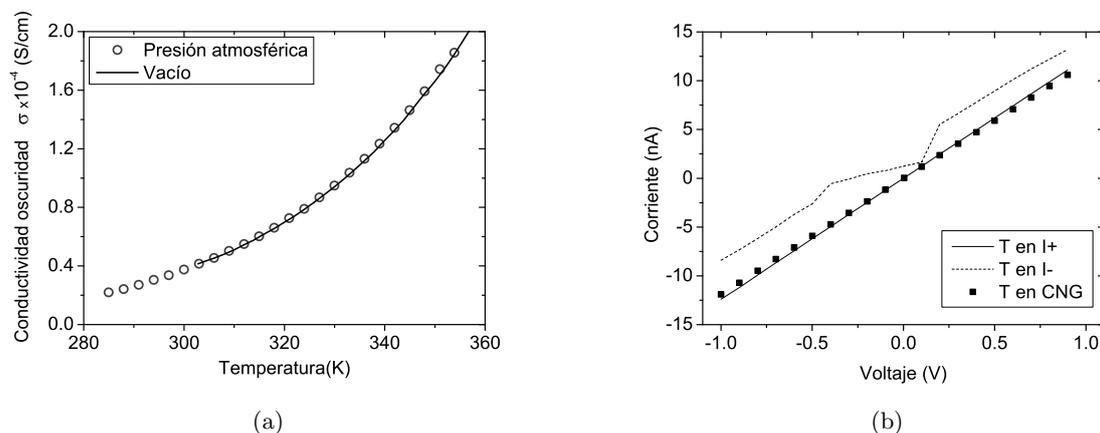


Figura 2.6: (a) Aunque la medida a presión atmosférica no es la idónea, la comparativa no muestra desviaciones en la dependencia $\sigma(T)$ con respecto a los resultados obtenidos en el criostato. (b) Efecto de la posición del termopar en la curva IV. Todas las medidas se efectuaron a 25°C . La pequeña diferencia observada en la pendiente al posicionar el termopar en el contacto activo ó fuera de la muestra, se deben a que en este último caso, no se registra la temperatura exacta de la muestra. Este efecto se vuelve más relevante para valores mayores de $T(^{\circ}\text{C})$

Para su determinación experimental, se ha empleado el mismo sistema de caracterización que para las medidas de σ_{osc} a temperatura ambiente. En este caso, la temperatura de la muestra se incrementa desde los 10 hasta los 80°C mediante el baño termostático, mientras el sistema informático que controla los equipos de medida evalúa el valor de la conductividad cada 2°C .

La elección de este intervalo de temperaturas es una consecuencia de las condiciones de presión atmosférica en las que tiene lugar la caracterización. Una mayor reducción de la temperatura de la muestra conlleva un exceso de condensación de vapor de agua sobre la misma que puede afectar al valor real de la conductividad. Por otra parte, un excesivo calentamiento de la lámina puede provocar su oxidación, alterando sus propiedades optoelectrónicas. Sin embargo, en el intervalo anteriormente indicado, se ha observado experimentalmente la existencia de un muy buen acuerdo entre los resultados a presión atmosférica y aquellos obtenidos en condiciones de vacío (que son las ideales) en un criostato destinado a la caracterización capacidad-voltaje de dispositivos (ver figura 2.6(a)).

Otro factor importante es la correcta determinación de la temperatura, pues existirán gradientes térmicos que pueden inducir a error en la medida. Para resolver este inconveniente, el contacto termopar-muestra se ha garantizado mediante el uso de una pasta térmica. Además, dicho termopar ha sido siempre dispuesto directamente sobre la lámina, en particular sobre el

electrodo donde se coloca el contacto activo de la fuente de tensión (ver figura 2.7 para ver el caso análogo en iluminación).

Esta configuración, permite asegurar que las fugas de corriente que puedan tener lugar a través del termopar, no falsearán la medida de la conductividad, dado que el valor de corriente registrado por el electrómetro seguirá siendo el que atraviesa el material semiconductor (ver figura 2.6(b)).

2.2.3. Medida de la fotoconductividad. Producto $\mu\tau$

La medida de la fotoconductividad, σ_{ph} , permite realizar una primera estimación de la calidad de las láminas de silicio amorfo intrínseco. Dicha magnitud se define como la diferencia entre la conductividad medida en iluminación, σ_{ilum} , y la obtenida en oscuridad

$$\sigma_{ph}(\lambda) = \sigma_{ilum}(\lambda) - \sigma_{osc} = q \cdot \mu\tau(\lambda) \cdot G(\lambda) \quad (2.4)$$

En esta ecuación, se considera que la contribución principal al proceso de la conducción es debida a los electrones [10]. Por tanto, q es el valor absoluto de su carga eléctrica, μ su movilidad, τ el tiempo de vida medio en la banda de conducción, y G corresponde al ritmo de generación de estos portadores en el volumen de la lámina, determinado por

$$G(\lambda) = \frac{\eta \cdot \phi(\lambda) \cdot [1 - R_{\acute{o}ptica}(\lambda)] \cdot [1 - \exp(-\alpha(\lambda)d)]}{d} \quad (2.5)$$

donde η es la eficiencia cuántica de fotogeneración ($\eta = 1$ para los fotones absorbidos), ϕ es el flujo total de fotones incidentes, $R_{\acute{o}ptica}$ la reflectancia de la superficie de la película de silicio amorfo, α su coeficiente de absorción, y d su espesor.

La combinación de las expresiones 2.4 y 2.5 permite extraer el valor del producto mu-tau, $\mu\tau$, cuya importancia estriba en que esta magnitud es inversamente proporcional a la densidad de *enlaces no saturados (dangling bonds)* en el material, N_d (ver ecuación 2.6)[10][11]. Como se comentó en la introducción (ver secciones 1.3.1 y 1.4.2), la recombinación en este tipo de defectos es el principal factor limitante en los dispositivos p-i-n, hecho este que será tratado en profundidad en la sección 4.3.2.c.

$$\mu\tau \propto \frac{1}{N_d} \quad (2.6)$$

Es importante resaltar que en la ecuación 2.5, $R_{\acute{o}ptica}$, ϕ y α son funciones de la longitud de onda de iluminación, de modo que en la expresión 2.4 existe una dependencia implícita de la fotoconductividad con λ que debe ser tenida en cuenta siempre que la medida no se efectue bajo luz monocromática.

Es posible demostrar [1][8][12] que dada una distribución de irradiancia espectral absoluta, $E_{abs}(\lambda)$, es posible extraer un valor efectivo para el producto mu-tau a partir de la siguiente expresión

$$\mu\tau = \frac{\sigma_{ph} \cdot d/q}{\int E_{abs}(\lambda) \cdot [\lambda/hc] \cdot [1 - R_{\acute{o}ptica}(\lambda)] \cdot [1 - \exp(-\alpha(\lambda)d)] \cdot d\lambda} \quad (2.7)$$

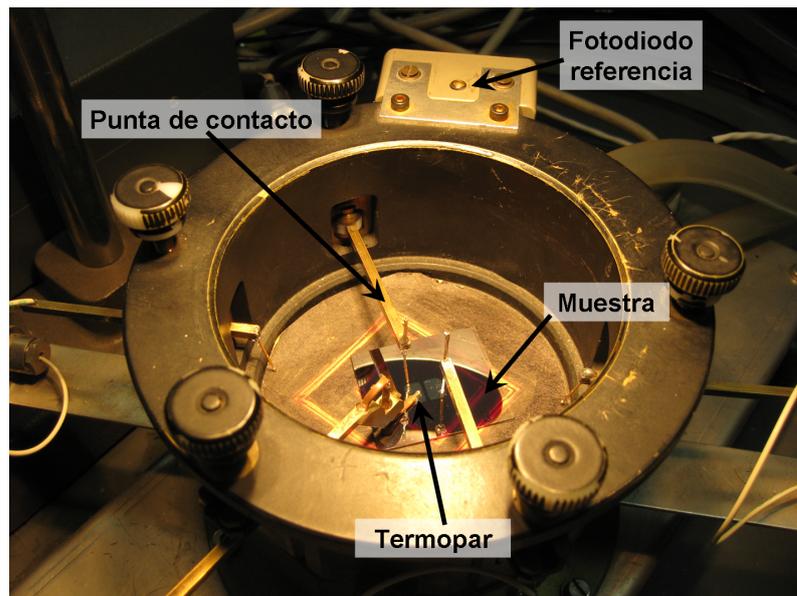


Figura 2.7: Cazoleta empleada en la caracterización de láminas y dispositivos. Caracterización de una lámina de silicio amorfo intrínseca en iluminación. El termopar es dispuesto sobre el electrodo activo.

donde en este caso σ_{ph} es la fotoconductividad medida bajo la irradiancia espectral $E_{abs}(\lambda)$, h es la constante de Planck, y c es la velocidad de la luz en el vacío.

El procedimiento experimental por el que se obtiene σ_{ph} es análogo al caso de oscuridad. La medida de la curva corriente-tensión se efectúa normalmente en *condiciones estándar de iluminación y temperatura* $100 \text{ mW/cm}^2 \text{ AM1.5G}$ y 25°C [13], empleando para ello un simulador solar previamente calibrado. Este proceso de calibración es especialmente crítico en la correcta caracterización de dispositivos, por lo que se explicará en detalle más adelante (ver sección 2.3.2.a).

El control preciso de la temperatura de la muestra es otro de los factores que deben ser tenidos en cuenta, ya que la absorción de luz produce un rápido incremento de este parámetro que puede falsear el ritmo real de portadores fotogenerados, G . Por ello, al igual que en la medida de energía de activación, el termopar ha sido dispuesto sobre el contacto positivo, efectuando la caracterización a una temperatura de $T=25 \pm 0.5^\circ \text{C}$ (ver figura 2.7).

2.2.4. Medidas CPM. Densidad de defectos

Como se ha comentado anteriormente, el producto $\mu\tau$ de una lamina intrínseca, y por tanto su fotoconductividad, esta íntimamente ligada a la densidad de enlaces no saturados. Precisamente esta propiedad es la que utiliza la técnica *CPM* (por sus siglas en inglés *Constant Photocurrent Method*) para determinar el coeficiente de absorción *sub-bandgap*, y a partir de este extraer una medida directa de la densidad de defectos en el material (ver sección 1.3.3) [14][15][16][17].

Si consideramos el ritmo de generación de portadores para el caso de luz monocromática

débilmente absorbida, $\alpha d \ll 1$ (como ocurre para fotones con energía $h\nu < E_{gap}$), entonces la ecuación 2.5 puede ser aproximada por

$$G(h\nu) = \eta \cdot \phi(h\nu) \cdot [1 - R_{\text{óptica}}] \cdot \alpha(h\nu) \quad (2.8)$$

Combinada con las expresiones 2.2 y 2.4, es posible deducir que la fotocorriente medida en la lámina será

$$I_{ph}(h\nu) = \frac{bd \cdot \sigma_{ph}(E)}{a} \cdot V \propto \tau \cdot \phi(h\nu) \cdot \alpha(h\nu) \quad (2.9)$$

El objetivo de la técnica CPM es la obtención del coeficiente de absorción sub-bandgap $\alpha(h\nu)$, pues su origen está asociado a transiciones electrónicas en las que intervienen estados profundos. Como se explicó en la sección 1.3.2, dichos estados surgen de la existencia de enlaces no saturados en la estructura del material.

La medida de la curva $\alpha(h\nu)$ debe efectuarse a tensión V constante, y asumiendo que la movilidad de los portadores, μ , así como la reflectividad de la muestra, $R_{\text{óptica}}$, son invariantes durante el barrido en energías (aproximaciones estas que ya han sido consideradas en el último miembro de la ecuación 2.9). Por su parte, el tiempo de vida de los portadores, τ , dependerá del ritmo de recombinación de los mismos, siendo aproximadamente invariante mientras el valor de la fotocorriente generada, I_{ph} , permanezca constante. Bajo esas condiciones, la expresión 2.9 puede reescribirse como:

$$\alpha(h\nu) = \frac{C}{\phi(h\nu)} \quad (2.10)$$

donde C es simplemente una constante de proporcionalidad.

En esencia un equipo de medida CPM, evalúa para cada longitud de onda (o energía de fotón incidente), el flujo de fotones $\phi(h\nu)$ necesario para obtener un determinado valor de I_{ph} previamente fijado. De este modo se extrae una curva $\alpha(h\nu)$ relativa que tendrá que ser posteriormente escalada empleando los valores absolutos resultantes de las medidas de transmitancia-reflectancia (ver sección 2.2.10).

Hecho esto, la representación en escala logarítmica de esta curva permitirá extraer la *energía de Urbach* a partir de la pendiente en la región lineal (ver sección 1.3.3), mientras que el valor del coeficiente de absorción en torno a 1.2 eV puede transformarse en densidad de defectos según la relación [18]:

$$N_d = 2.4 \times 10^{16} \cdot \alpha(1.2\text{eV}) \quad (2.11)$$

La caracterización CPM de muestras intrínsecas depositadas por PECVD se llevó a cabo en las instalaciones del Departamento de Física de Dispositivos de la Universidad de Utrecht. El sistema experimental empleado [17] consta de una lámpara halógena conectada a una fuente de alimentación regulable. La luz blanca emitida por esta lámpara es focalizada sobre una rueda con 25 filtros pasa-banda. De este modo es posible obtener a la salida luz monocromática con energías de fotón que van desde los 2.2 hasta los 0.8 eV. Tras la rueda de filtros se dispone un

divisor de haz de tal forma que parte del haz monocromático incide sobre un fotodiodo calibrado que permite determinar el flujo de fotones incidente en el plano de medida.

La fotocorriente de la muestra iluminada es determinada en condiciones de temperatura ambiente y vacío, empleando para ello un criostato. El valor de dicha fotocorriente es obtenido empleando un sistema fuente-medidor. El sistema al completo esta automatizado, de modo que una vez evaluada I_{ph} , la potencia en la lámpara halógena será regulada hasta reobtener el valor prefijado de la fotocorriente, momento en el que el flujo de fotones es registrado.

2.2.5. Medidas SSPG. Longitud de difusión ambipolar

Como se ha venido mostrando, el estudio de la conductividad eléctrica bajo diversas condiciones de medida es capaz de reportar una gran cantidad de información sobre el material. En cada una de las técnicas presentadas hasta ahora es necesario aplicar una diferencia de potencial elevada para coleccionar los portadores de carga libres y así determinar el valor de σ . Sin embargo, la conductividad en ausencia de campo eléctrico (o para ser exactos cuando el campo eléctrico aplicado es muy pequeño) también puede resultar útil.

Consideremos un semiconductor intrínseco en el que existe una elevada concentración local de pares electrón-hueco fotogenerados. Mientras no exista un campo eléctrico de arrastre, estos portadores tratarán de difundirse hacia aquellas regiones donde la concentración sea menor (regiones en oscuridad). El transporte de carga en este caso se dice que es *ambipolar*, y su conductividad eléctrica asociada estará ligada a la longitud de difusión de los portadores. Sin embargo, al contrario de lo que ocurría en la determinación del producto $\mu\tau$, en este caso la conductividad estará dominada por la difusividad de los portadores menos móviles, los huecos.

El interés en la determinación de esta *longitud de difusión ambipolar*, L_{amb} , está estrechamente ligado al desarrollo de dispositivos p-i-n. Como se verá más adelante (ver sección 2.3.2.e), la existencia de enlaces no saturados próximos a las interfaces *p-i* e *i-n* producen el debilitamiento del campo eléctrico de arrastre, que puede llegar a anularse en determinadas regiones del absorbedor. En estas zonas de campo nulo, los portadores fotogenerados solo tendrán la posibilidad de moverse por difusión, y la menor movilidad de los huecos será el principal lastre para la eficiencia de la célula solar.

La técnica *SSPG* (por sus siglas en inglés *Steady State Photocarrier Grating*) se basa en la iluminación de la muestra empleando una pareja de haces láser polarizados con intensidades I_0 e I_1 (donde $I_0 \gg I_1$) que interfieren entre sí. Este fenómeno dará lugar a un patrón constituido por franjas de interferencia constructiva y destructiva paralelas a los electrodos coplanares. En concreto la distribución de intensidad luminosa será de tipo sinusoidal obedeciendo a la siguiente ecuación [19][20][17]

$$I_x = (I_0 + I_1) \left[1 + A \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (2.12)$$

donde, A , es una constante que involucra la intensidad de los haces láser, x , es la coordenada perpendicular a los electrodos, y Λ , es la periodicidad espacial de las franjas que viene a su vez determinada por $\Lambda = \lambda/(2\sin(\delta/2))$, siendo λ la longitud de onda de iluminación y δ el ángulo entre los haces incidentes.

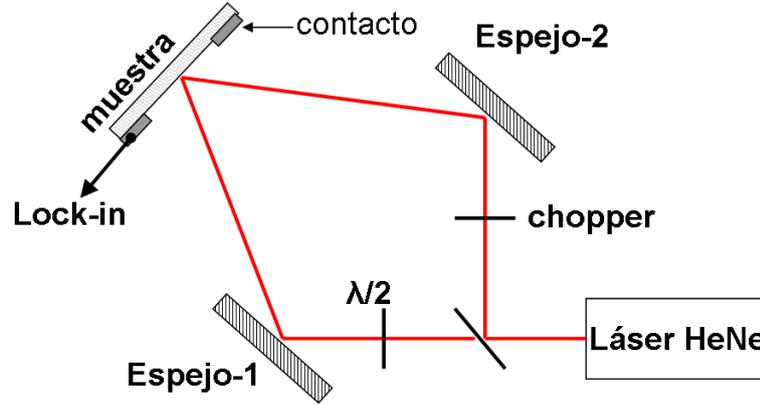


Figura 2.8: Esquema de un sistema de medida SSPG. El espejo 2 es móvil, y el soporte para la muestra permite rotaciones según un eje vertical, permitiendo así modificar el parámetro Λ

Obviamente, esta distribución de intensidad dará lugar a la fotogeneración no uniforme de portadores de carga, favoreciendo el proceso de difusión de los mismos. La conductividad obtenida bajo este patrón interferencial, σ_{interf} , será el promedio a lo largo de un periodo completo. Por tanto su valor dependerá de la separación entre franjas (o sea de Λ), así como de la longitud de difusión de los portadores L_{amb} .

Para la determinación experimental de este último parámetro, en el montaje experimental el haz de menor intensidad I_1 es modulado con un interruptor de haz. De esta forma, el uso de un amplificador lock-in permite aislar su contribución a la conductividad total que vendrá dada por $\sigma_{interf} - \sigma(I_0)$, siendo el sustraendo la conductividad debida a I_0 . Definiendo ahora, $\sigma(I_0 + I_1)$, como la conductividad resultante cuando los haces se superponen pero no interfieren entre sí (lo que se consigue forzando que la polarización de I_0 sea perpendicular a la de I_1), es posible demostrar [19][20][17] que el siguiente parámetro β

$$\beta = \frac{\sigma_{interf} - \sigma(I_0)}{\sigma(I_0 + I_1) - \sigma(I_0)} \quad (2.13)$$

esta íntimamente ligado a la longitud de difusión ambipolar y a la periodicidad espacial según la expresión

$$\Lambda^{-2} = C \cdot \sqrt{\frac{1}{1 - \beta}} - (2\pi L_{amb})^{-2} \quad (2.14)$$

donde C es una contante.

En esencia, la técnica SSPG evalúa la conductividad de la lámina bajo estudio cuando los haces láser superpuestos interfieren y cuando no. De esta forma el parámetro β puede ser calculado. Modificando a continuación el ángulo entre dichos haces, se consigue variar la separación entre

las franjas de interferencia, Λ . Por tanto, determinado el valor de β para diferentes valores de la periodicidad espacial, la representación Λ^{-2} vs. $(1 - \beta)^{-1/2}$, dará lugar a una recta cuyo punto de corte con el eje de ordenadas proporcionará el valor de L_{amb} .

La caracterización SSPG de muestras intrínsecas depositadas por PECVD se llevó a cabo en las instalaciones del Departamento de Física de Dispositivos de la Universidad de Utrecht [17]. El sistema experimental empleado consta de un láser HeNe de 5 mW, que proporciona luz polarizada con una longitud de onda de 632.8 nm. La emisión láser se divide en dos haces coherentes empleando una ventana de vidrio óptico tipo BK7. El cambio de la polarización de la componente más intensa, se consigue mediante un retardador ó lámina de $\lambda/2$. El montaje cuenta a su vez con una pareja de espejos móviles que dirigen los haces de luz sobre la muestra. Dichos espejos están dispuestos sobre un goniómetro, de tal forma que es posible conocer el ángulo entre los haces, y así evaluar Λ . Las medidas se efectúan aplicando un voltaje del orden de 10 voltios entre los electrodos, suficientemente bajo para asegurar que nos encontramos en el régimen de difusión ambipolar.

2.2.6. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Tal y como se explicó en la introducción de este trabajo (ver sección 1.3.1), la incorporación de hidrógeno en el silicio amorfo es condición indispensable para su aplicación en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. Su importancia está relacionada con la capacidad que tiene para pasivar gran parte de los enlaces no saturados que existen en el material.

No obstante, en la práctica, solo un pequeño porcentaje del hidrógeno introducido en la estructura servirá para reducir la densidad de defectos. Por tanto, más allá de mejorar la conductividad eléctrica del silicio amorfo, la manera en la que el hidrógeno se incorpora en la red del material determinará propiedades tan diversas como la energía de gap [21], la compacidad [22], la tensión intrínseca [23], o la estabilidad frente a la degradación por efecto Staebler-Wronski [24].

Así pues, el estudio del tipo de enlace *silicio/hidrógeno* predominante, y su dependencia con las condiciones de depósito, serán fundamentales para comprender a posteriori las características optoelectrónicas del silicio amorfo fabricado.

La técnica experimental más extendida para realizar este tipo de análisis es la *espectroscopía infrarroja* ó *FTIR* (por sus siglas en inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). La técnica explota el hecho de que, dentro de la matriz amorfa, cada tipo de enlace entre dos átomos vecinos posee unos modos de vibración característicos. Esta oscilación interatómica produce cambios en el momento dipolar del enlace con una frecuencia que vendrá determinada por la masa y el tipo de interacción de los átomos involucrados. Si sobre la muestra se hace incidir radiación infrarroja de frecuencia igual a la de alguno de los modos presentes, la oscilación de los átomos asociados

entrará en resonancia con el campo electromagnético, y la radiación será absorbida.

Así pues, efectuando un barrido en longitudes de onda (típicamente entre 400 y 3000 cm^{-1}), es posible observar la existencia de bandas de absorción, cada una de las cuales corresponderá a un tipo de enlace atómico, y cuya intensidad vendrá determinada por la densidad del enlace en el material.

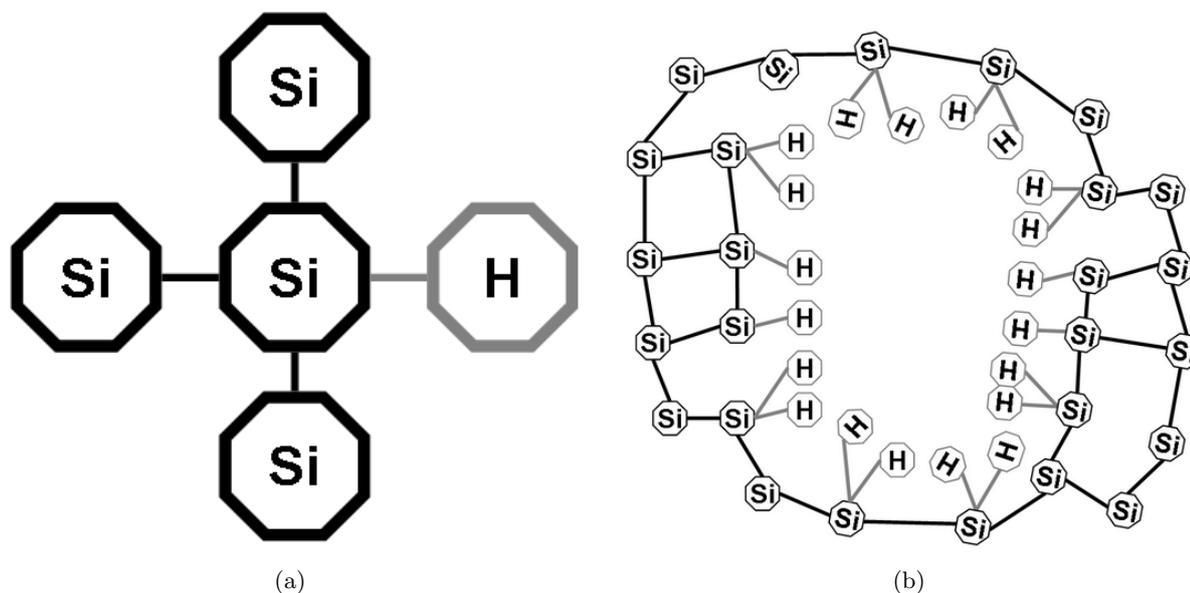


Figura 2.9: (a) Configuración ideal para el enlace Si-H. En este caso, el hidrógeno está fuertemente ligado, y permite reducir la densidad de enlaces no saturados (b) La agrupación de enlaces tipo SiH_2 suele estar asociada a la formación de microcavidades dentro de la estructura del material.

Para obtener el espectro de transmisión IR de las muestras de silicio amorfo fabricadas en este trabajo, se recurrió a un equipo FTIR Nicolet Nexus Magna. Al contrario de lo que ocurre en un espectrofotómetro de dispersión, el FTIR permite medir simultáneamente el espectro en un amplio intervalo de longitudes de onda. Para ello el equipo emplea un interferómetro y evalúa a posteriori la transformada de Fourier de la señal resultante. Esto le confiere una mayor rapidez y precisión en las medidas.

Una vez obtenida la curva de transmitancia, $T(\omega)$, es necesario extraer a partir de ella el coeficiente de absorción de la muestra, $\alpha(\omega)$, pues es esta magnitud la que guarda una relación directa con la densidad de cada tipo de enlace en la matriz amorfa.

Sin embargo, en este proceso de conversión es necesario tener en cuenta que la curva $T(\omega)$ está afectada por la contribución del sustrato monocristalino empleado (ver *preparación de muestras* en 2.1.1), así como por las posibles reflexiones de la radiación incidente dentro de la lámina y del sustrato. Por ello la transmitancia del sustrato atacado es medida antes de depositar la película amorfa, y posteriormente sustraída de $T(\omega)$ total.

A continuación el coeficiente de absorción es evaluado empleando el denominado *método BCC* [25], cuyas principales suposiciones son la consideración de que las múltiples reflexiones

en sustrato y lámina no interfieren entre sí, y que el valor del índice de refracción de la película de a-Si:H es muy próximo al del c-Si, despreciando así posibles reflexiones en la interfaz lámina/sustrato. Bajo tales aproximaciones se puede demostrar que

$$T = \frac{4T_0^2 \cdot e^{-\alpha d}}{(1 + T_0)^2 - (1 - T_0)^2 \cdot e^{-2\alpha d}} \quad (2.15)$$

que permite extraer la función $\alpha(\omega)$, conocido el espesor d de la lámina y el valor de la transmitancia cuando el coeficiente de absorción es nulo, $T_0 \simeq 0.54$.

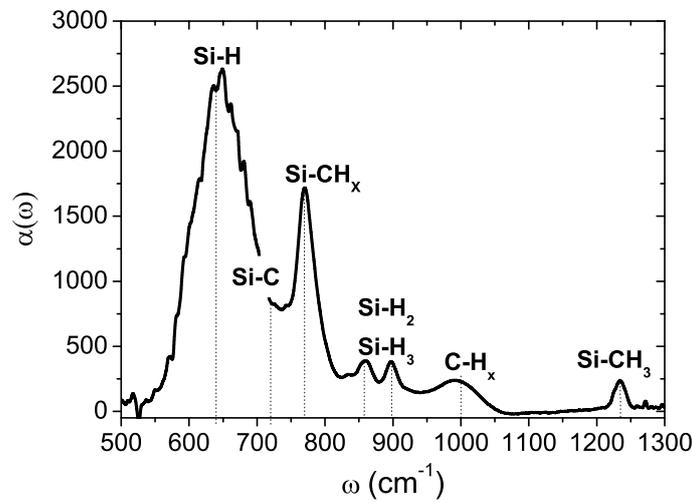


Figura 2.10: Espectro infrarrojo de una muestra de silicio-carbono amorfo. Se indican las contribuciones más importantes entre 500 y 1300 cm^{-1} . La banda en torno a 2000 cm^{-1} (no mostrada aquí) permite evaluar el factor de microestructura

Bandas de absorción en silicio amorfo

El coeficiente de absorción de una lámina de silicio amorfo presenta tres bandas bien diferenciadas (ver figura 2.10). Cada una de ellas está asociada de distinta forma a las tres posibles configuraciones de enlace silicio/hidrógeno, SiH_x ($x=1,2,3$) [26][27][28][1][8][10]

- *Pico ancho en torno a 640 cm^{-1}* : Todas las posibles configuraciones de enlaces contribuyen a esta banda de absorción. Por esta razón, el área integrada bajo dicho pico permitirá hacer una estimación de la cantidad de hidrógeno total contenido en la muestra, N_H , y de su concentración en tanto por ciento atómico, $C_H = N_H / (N_H + N_{\text{Si}})$ ($N_{\text{Si}} \approx 5 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$). A partir de medidas empíricas se demuestra que es posible asumir la relación

$$N_H(\text{cm}^{-3}) = 2.1 \times 10^{19} \int \frac{\alpha_{640}(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.16)$$

- *Doblete entre 800 y 900cm⁻¹*: Este doblete puede observarse en algunas muestras en función de las condiciones de preparación. Esta asociado a la existencia de enlaces SiH_2 y SiH_3 . La energía necesaria para romper un enlace silicio/hidrogeno en esta configuración es menor que en el caso SiH (ver figura 2.9(a)). Por ello, estas muestras pueden presentar una mayor degradación por efecto Staebler-Wronski, y la existencia de un doblete demasiado intenso suele ser indicativo de que el material fabricado es de baja calidad.
- *Banda entre 1900 y 2200cm⁻¹*: Esta banda está compuesta por la superposición de dos picos. El primero de ellos, centrado en torno a $2000cm^{-1}$, esta asociado a aquellos enlaces silicio/hidrógeno en configuración SiH que se encuentran inmersos dentro de la matriz amorfa.

El segundo de los picos, centrado en torno a $2100cm^{-1}$, corresponde principalmente a hidrógeno en la configuración SiH_2 , y SiH dispuesto en el interior de superficies internas, como podría ser el caso de *microcavidades* (ver figura 2.9(b)). Precisamente el cambio en la frecuencia de vibración tiene su origen en el efecto que el entorno tiene sobre la constante de fuerza del oscilador Si-H [29]. Estas microcavidades son realmente perjudiciales, pues en su interior existe una mayor probabilidad de que se produzcan enlaces no saturados, y el hidrógeno estará mas débilmente enlazado, favoreciendo la degradación de la lámina por efecto Staebler-Wronski. Tanto es así, que la calidad de la película de silicio amorfo puede cuantificarse definiendo el *parámetro de microestructura*, R^* [30],

$$R^* = \frac{I_{2100}}{I_{2100} + I_{2000}} \quad (2.17)$$

donde I_{2100} y I_{2000} corresponden a la integral de $\alpha(\omega)/\omega$ para cada uno de los picos que componen la banda.

Por tanto un menor parámetro de microestructura será indicativo de la existencia de una lámina más compacta y con menos imperfecciones (una buena lámina de silicio amorfo intrínseco tendrá un parámetro de microestructura con un valor típico $R \leq 0.1$).

Bandas de absorción en aleaciones de silicio-carbono amorfo

En el caso particular en el que se analiza el espectro infrarrojo de una lámina de silicio-carbono amorfa, es necesario incluir nuevas contribuciones al coeficiente de absorción descrito anteriormente (ver figura 2.10) [31][32][33][34].

- *Pico ancho en torno a 720cm⁻¹*: Este pico se asocia a la existencia de enlaces Si-C. Algunos autores proponen la existencia de una relación directa entre el área integrada bajo este pico y la densidad total de átomos de carbono en la muestra.
- *Pico estrecho en torno a 770cm⁻¹*: Este pico esta relacionado con la vibración de enlaces $Si - CH_x$ ($x = 2, 3$). Este tipo de enlace implica la introducción de átomos de carbono que

no están realmente integrados en la estructura de la matriz amorfa. Por ello, los grupos CH_3 podrían ser responsables de la formación microcavidades en laminas de a-Si:C:H.

- *Pico ancho centrado en $1000cm^{-1}$* : Este pico esta asociado a la vibración de enlaces $C - H_x$
- *Pico estrecho en torno a $1245cm^{-1}$* : Este pico se relaciona con otro de los modos de vibración del enlace $Si - CH_3$. Normalmente solo es detectable en muestras en las que existe una elevada concentración de carbono.

El principal inconveniente que uno encuentra al analizar este tipo de aleaciones, es que la mayoría de las picos en las que interviene el carbono se solapan entre sí, y con las bandas asociadas a las distintas configuraciones de enlaces Si-H. Como veremos, esto dificulta enormemente el análisis cuantitativo de las densidades de los distintos tipos de enlaces.

2.2.7. Espectroscopía XPS

Como se ha mostrado, la espectroscopía infrarroja permite realizar un estudio detallado del tipo de enlace y molécula predominante en el volumen de la muestra. Sin embargo, para ciertas aplicaciones es necesario restringir el análisis composicional a la superficie del material. El desarrollo de células solares es un claro ejemplo, pues en las interfaces entre las distintas láminas que componen el dispositivo, tendrá lugar una parte considerable de las pérdidas por recombinación en el mismo [35].

Para llevar a cabo este tipo de examen existen diversas técnicas, entre las cuales la *espectroscopía XPS* (por sus siglas en inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una de las más populares. El análisis XPS se basa en la emisión de fotoelectrones por parte de los átomos que componen la muestra, mediante su excitación con rayos-X de una determinada longitud de onda. La energía cinética con la que estos electrones son emitidos esta relacionada con su energía de enlace al núcleo. De esta forma, el espectro obtenido reproduce la estructura electrónica de niveles del elemento químico, permitiendo así su identificación.

Dado que la posibilidad de colisión entre uno de estos electrones y el resto del sólido es muy elevada, únicamente aquellos que sean generados a una profundidad típica inferior a los 10 nm podrán escapar y llegar al detector sin ser alterados. De esta forma la caracterización se restringe a las primeras capas atómicas del material.

Tras este proceso, el átomo ionizado tratará de encontrar un estado más estable mediante el decaimiento de electrones de las capas externas hacia niveles más profundos. Esto puede llevar a la emisión de electrones secundarios denominados *electrones Auger*, que permitirán además determinar el tipo de enlace químico existente entre el átomo y su entorno.

Para la obtención de los espectros XPS presentados en este trabajo, se recurrió a un equipo Perkin Elmer PHI 5400. Este cuenta básicamente con una cámara de análisis en la que se obtienen condiciones de ultra alto vacío (presiones del orden de 10^{-10} Torr), una fuente de rayos-X para

producir los fotoelectrones, y un analizador que determina la energía cinética de estos portadores evaluando la desviación producida en su trayectoria al aplicar un campo electromagnético.

Como ya se ha mencionado, la información obtenida de este tipo de análisis es en primer lugar cualitativa, proporcionando datos sobre las distintas especies químicas y los posibles enlaces que pudieran haberse formado en las capas más externas del material. Así, por ejemplo, este tipo de estudio ha permitido caracterizar la superficie de los óxidos conductores transparentes desarrollados en el laboratorio, así como los cambios producidos tras la aplicación de algún tipo de tratamiento o ataque químico (ver sección 4.2.2.c).

Por otra parte, el área encerrada bajo cada uno de los picos del espectro es capaz de proporcionar información cuantitativa sobre la concentración atómica del elemento correspondiente. Para ello es necesario emplear *factores de sensibilidad* empíricos que permiten realizar esta conversión correctamente. Como ejemplo, el análisis cuantitativo hizo posible la determinación de la concentración de átomos de silicio y carbono en aleaciones a-Si:C:H (ver subsección 3.2.1.c), resultados estos que se complementan con aquellos extraídos a partir de FTIR.

2.2.8. Microscopía AFM

Si el examen de la composición química en las interfaces es importante en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, no menos relevante resulta el estudio morfológico de estas superficies. Por ejemplo, la textura del OCT tendrá un enorme impacto en la corriente máxima que es capaz de generar la célula solar (véase subsección 1.4.3). En algunos casos, esta morfología puede llegar incluso a afectar ciertas propiedades del material semiconductor depositado a continuación, como su compacidad.

Mediante las técnicas de microscopía óptica y electrónica es posible obtener la imagen bidimensional de una superficie con factores de aumento realmente altos, del orden de $100.000\times$ cuando se utilizan haces de electrones. Sin embargo, para el tipo de análisis citado anteriormente la técnica *AFM* (por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*) resulta más apropiada, pues permite extraer la topografía tridimensional de la superficie, proporcionando información sobre la profundidad y altura de las estructuras en ella.

El funcionamiento de un equipo AFM se basa en la detección de la fuerza de interacción, F , que surge entre una sonda y la superficie de la muestra (por ejemplo fuerzas de van der Waals) cuando estas se encuentran lo suficientemente próximas.

Dicha sonda esta constituida por una punta muy aguda, con un diámetro típico inferior a los 50 nm, colocada en el extremo de una palanca. Al efectuar un barrido en el plano XY, la punta *siente* los cambios en la topografía como variaciones de la fuerza de interacción. Esto a su vez se traduce en una deflexión de la palanca, d , que obedecerá a la ley de Hooke ($F = -k \cdot d$). La longitud de desplazamiento, d , puede determinarse empleando un haz láser que, reflejado en la superficie de la palanca, incide sobre una matriz de fotodetectores que a su vez registran los cambios en la posición de la mancha de luz.

Para controlar el barrido de la sonda, así como su posición relativa a la superficie, el conjunto palanca/punta cuenta con un sistema de movimiento tridimensional basado en materiales piezoeléctricos. Estos poseen un coeficiente de expansión del orden de 0.1 nm por voltio, proporcionando así una alta precisión en el desplazamiento que permite alcanzar factores de aumento del orden de $1.000.000\times$ en el plano horizontal.

Las imágenes AFM presentadas en este trabajo, fueron obtenidas utilizando el denominado *modo contacto*. En dicho régimen, la fuerza registrada por la sonda es de carácter repulsivo, y la electrónica del sistema ajusta permanentemente la tensión aplicada al piezoeléctrico que controla la posición vertical de la punta, para que su distancia a la superficie sea en todo momento constante. De este modo, es el propio valor de la tensión el que permite obtener la topografía.

2.2.9. Difracción de rayos X

En el silicio amorfo no existe una estructura periódica a larga distancia. Como se ha visto, para este caso particular son técnicas como la espectroscopía IR (por medio del factor de microestructura), o las medidas CPM (a través del cálculo de la energía de Urbach), las que permiten dilucidar el orden atómico a corta y media distancia.

Por el contrario, la estructura de los óxidos conductores transparentes empleados en el desarrollo de células solares, tiene habitualmente un carácter microcristalino. La orientación preferencial de estos microcristales, así como su tamaño de grano, determinarán las propiedades ópticas y eléctricas de este tipo de láminas. Así pues, la difracción de rayos X será una técnica fundamental en la caracterización estructural de este tipo de materiales cristalinos (ver como ejemplo subsección 4.3.2.b).

En esencia, la muestra bajo estudio es irradiada con fotones de longitudes de onda entre 0.5 y 2.5 angstrom, es decir, del mismo orden de magnitud que la distancia interatómica en este tipo de sólidos. Al interactuar con la radiación incidente, los electrones de cada uno de estos átomos se comportan como emisores de rayos X de la misma longitud de onda. Esta emisión tiene lugar en todas direcciones, dando lugar a la aparición de fenómenos de interferencia que se traducen en una dependencia angular de los rayos X dispersados. El fenómeno se asemeja al que concurriría si la radiación incidente fuera reflejada por los planos cristalográficos del material, aunque solo para ángulos concretos. Este comportamiento viene descrito por la ley de Bragg

$$m\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.18)$$

siendo el número entero que define el orden de la reflexión, m , la longitud de onda de los rayos X, λ , el espaciado entre los planos cristalográficos paralelos que difractan, d , y por último, el ángulo que forman el haz incidente y difractado con dicha familia de planos es θ .

En esencia, un equipo de difracción de rayos X dispone de un tubo emisor de radiación monocromática, un portamuestras, y un detector cuya posición angular puede ser modificada. De esta forma, el aparato es capaz de determinar las posiciones 2θ (correspondiente al ángulo entre

el haz incidente y el difractado) en las cuales se obtiene interferencia constructiva, evaluando además el número de fotones dispersados en esa dirección.

El difractograma resultante permite así conocer la orientación preferencial de crecimiento del material bajo estudio. Además, mediante la anchura a mitad de altura del pico mas intenso, δ , es posible estimar el tamaño de grano, ψ , a través de la formula de Scherrer

$$\psi = \frac{0.9\lambda}{\delta \cos\theta} \tag{2.19}$$

2.2.10. Espectroscopía de transmisión y reflexión óptica

El estudio de las propiedades ópticas de los distintos materiales que componen un dispositivo p-i-n, es imprescindible para poder optimizar ópticamente la célula solar. Así por ejemplo, el índice de refracción del óxido conductor transparente tendrá que ser ajustado para minimizar las pérdidas por reflexión de luz en la superficie del silicio amorfo depositado. No menos relevante será el análisis del coeficiente de absorción de la capa intrínseca, pues determinará en gran medida el intervalo de longitudes de onda en el que la célula tiene capacidad de respuesta.

La espectroscopía de transmisión y reflexión óptica, permite obtener estos parámetros mediante varios procesos de cálculo numérico. A continuación realizaremos una breve descripción de los mismos, sin entrar en detalle en lo que a la formulación matemática se refiere.

2.2.10.a. Procedimiento de cálculo de parámetros ópticos

Como ya se mencionó (sección 2.1.1-preparación de muestras), la caracterización óptica de materiales semiconductores se llevó a cabo sobre sustratos de vidrio de alta transmitancia. Al hacer incidir un haz de luz normal sobre la superficie del sistema aire/lámina/sustrato/aire, la radiación electromagnética sufre múltiples reflexiones en las distintas interfaces, dando lugar a la aparición de fenómenos interferenciales (ver figura 2.11).

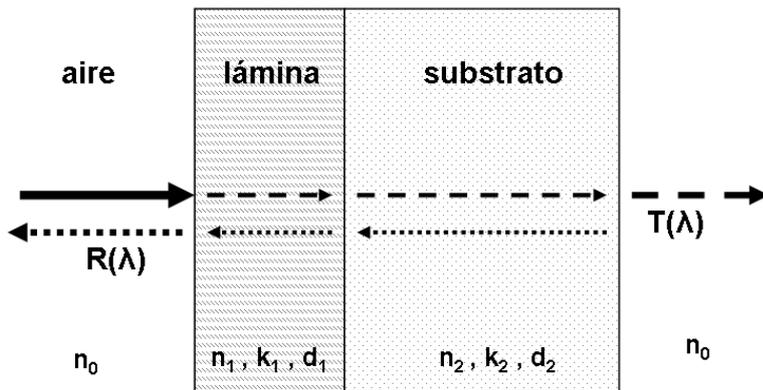


Figura 2.11: Esquema del sistema óptico bajo estudio. La luz incidente sufre múltiples reflexiones (línea punteada) en las distintas interfaces. El haz transmitido (línea discontinua) también se verá afectado por los fenómenos interferenciales.

La extracción del índice de refracción complejo, $n_1^*(\lambda) = n_1(\lambda) + ik_1(\lambda)$, y del espesor de la lámina semiconductor, d_1 , es posible mediante la resolución del sistema de ecuaciones formado por la transmitancia y la reflectancia especular del sistema óptico, magnitudes estas que estarán moduladas por las interferencias existentes (ver figura 2.12).

$$T_{\text{óptica}}^{\text{calculado}}[n_1(\lambda), k_1(\lambda), d_1, \lambda] - T_{\text{óptica}}^{\text{experimental}}(\lambda) = 0 \quad (2.20)$$

$$R_{\text{óptica}}^{\text{calculado}}[n_1(\lambda), k_1(\lambda), d_1, \lambda] - R_{\text{óptica}}^{\text{experimental}}(\lambda) = 0 \quad (2.21)$$

Sin embargo, las expresiones para $T_{\text{óptica}}$ y $R_{\text{óptica}}$ obtenidas inicialmente por Heavens [36], presentan una dependencia funcional con el índice de refracción, n_1 , y el coeficiente de extinción, k_1 , muy compleja. Este problema fue abordado por Tomlin [37], quien observó que las funciones $f_1 = (1 + R_{\text{óptica}})/T_{\text{óptica}}$ y $f_2 = (1 - R_{\text{óptica}})/T_{\text{óptica}}$ mostraban un comportamiento muchísimo más suave. En particular, f_2 elimina en gran parte el efecto de las interferencias observadas en las curvas experimentales (ver figura 2.12) lo que resulta especialmente interesante a la hora de minimizar los errores en el posterior cálculo del coeficiente de absorción óptico [38]. Este hecho, unido a la relativa facilidad con que pueden escribirse las diferentes derivadas parciales $\partial f_2/\partial k_1$, $\partial f_2/\partial n_1$, $\partial f_1/\partial k_1$, $\partial f_1/\partial n_1$, hacen que el sistema de ecuaciones 2.22 sea ideal para evaluar los parámetros del sistema óptico aplicando el método de Newton-Raphson.

$$\left(\frac{1 \pm R_{\text{óptica}}}{T_{\text{óptica}}}\right)^{\text{calculado}} - \left(\frac{1 \pm R_{\text{óptica}}}{T_{\text{óptica}}}\right)^{\text{experimental}} = 0 \quad (2.22)$$

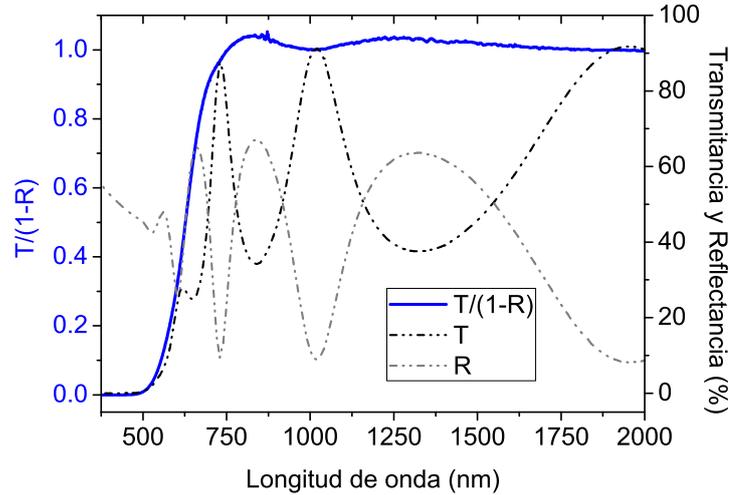


Figura 2.12: Transmancia y reflectancia ópticas para una lámina de silicio amorfo. Se observa claramente el efecto de la interferencia dentro del sistema óptico. Por el contrario, la función $T/(1-R)$, elimina en gran parte este efecto, facilitando la posterior obtención del coeficiente de absorción

No obstante, el nuevo conjunto de ecuaciones sigue presentando algunas complicaciones. La más importante es que una vez fijado d_1 y calculado $k_1(\lambda)$, es posible encontrar para cada longitud

de onda múltiples valores de n_1 que serán solución del sistema. De este modo, la resolución del sistema $(1 \pm R_{optica})/T_{optica}$ da lugar a un campo de raíces para n_1 .

Denton et al. mostrarían posteriormente la existencia de una fuerte dependencia del campo de raíces con el espesor introducido en el algoritmo [39]. Basándose en ello, propondrían que mediante la variación progresiva de d_1 , es posible encontrar un valor preciso del espesor (que se corresponderá con el real de la lámina) que genere un campo de raíces en el que se pueda definir una curva de dispersión, $n_1(\lambda)$, suave y continua para todo λ (ver figura 2.13).

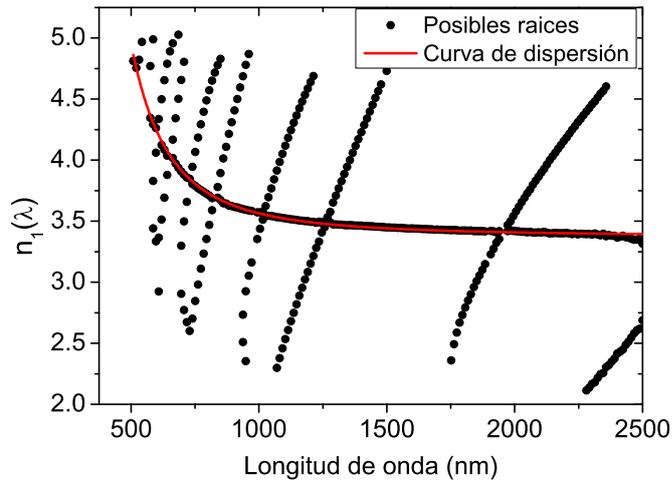


Figura 2.13: Campo de raíces generado por GRAFO tras la resolución de las ecuaciones 2.22. Tras ajustar el espesor y el factor de coherencia, es posible definir una función de dispersión continua.

El método funciona hasta cierto punto, pues en ocasiones existen serias dificultades para hallar un valor de d_1 que produzca un campo de raíces satisfactorio. En ese caso, la curva de dispersión presenta discontinuidades en torno a las longitudes de onda correspondientes a los extremos de la interferencia. El origen de este fenómeno puede atribuirse a la pérdida de coherencia de la luz en el sistema óptico, causada, por ejemplo, por la rugosidad de la superficie de la lámina, la falta de uniformidad del índice de refracción complejo, o bien la falta de uniformidad en su espesor.

Para tener en cuenta su efecto, Hernández-Rojas et al. introdujeron en el sistema de ecuaciones de Tomlin un nuevo parámetro empírico denominado *factor de coherencia*, FC , que permitía extraer una curva continua para $n_1(\lambda)$ [40]. Las ecuaciones modificadas, serían posteriormente corregidas y ampliadas por el J.J. Gandía para el caso en el que existe absorción en el substrato ($k_2 > 0$), proporcionando así una descripción más exacta del comportamiento de la luz en el sistema óptico [8].

Precisamente el método Hernández-Rojas-Gandía ha sido empleado en el cálculo de $n_1^*(\lambda)$ y d_1 para los materiales estudiados en este trabajo. A partir de la función $k_1(\lambda)$ obtenida, es posible extraer el coeficiente de absorción de la lámina, $\alpha = 4\pi k_1/\lambda$, y así otros parámetros de interés como su energía de gap, E_{gap} (ver sección 1.3.3).

La resolución del sistema de ecuaciones ha sido posible gracias a la aplicación informática GRAFO [8], desarrollada por J.J. Gandía, y que implementa los algoritmos numéricos necesarios. Es importante destacar que para que dicho algoritmo converja, es imprescindible que los parámetros iniciales estén relativamente cerca de los valores reales. Para salvar este escollo, se recurrió a la combinación de los métodos propuestos por Aranda y Goodman, basados en la posición de los máximos y mínimos de transmitancia. Sin embargo, esta aproximación falla cuando el patrón interferencial no está lo suficientemente marcado.

Por otra parte, aunque esta fase inicial sea superada con éxito, los posibles errores en la medida pueden llevar a que las posiciones de dichos máximos y mínimos en $T_{\text{óptica}}^{\text{experimental}}(\lambda)$ y $R_{\text{óptica}}^{\text{experimental}}(\lambda)$ aparezcan desplazados entre sí. Esto se traduce normalmente en errores en la posterior estimación de la curva de dispersión y del coeficiente de absorción, que difícilmente pueden ser corregidos.

La validez del método ha sido probada en múltiples trabajos de investigación, así como en el grupo de dispositivos de silicio depositado del CIEMAT durante muchos años [8][41]. No obstante, no satisfechos con esto, la fiabilidad del método fue corroborada para una pequeña selección de muestras de silicio amorfo. En concreto, los resultados proporcionados por GRAFO para estas láminas semiconductoras, fueron comparados con aquellos extraídos a partir del *algoritmo de minimización sin restricciones* propuesto por Birgin et al. para el cálculo de parámetros ópticos [42][43]. Este nuevo procedimiento, no requiere de valores iniciales de las constantes ópticas, solamente emplea la curva de transmitancia experimental, y además es capaz de proporcionar una única solución sin la intervención del usuario.

El acuerdo encontrado entre los parámetros obtenidos a partir de estos dos métodos, fue satisfactorio en todos los casos estudiados. Sin embargo, el algoritmo de Birgin et al. requería de un elevado tiempo de computo para realizar cálculos con una precisión similar a la del método Hernández-Rojas-Gandía, haciéndolo poco práctico para su uso rutinario. Por esta razón, esta última fue la opción escogida para el análisis óptico de los materiales desarrollados en el transcurso de esta investigación.

2.2.10.b. Procedimiento de medida

Para la caracterización óptica de las distintas láminas semiconductoras, se recurrió a un espectrofotómetro de dispersión de doble haz Perkin Elmer Lambda 950. Este equipo cuenta con una fuente de iluminación doble, constituida por una lámpara de deuterio para el intervalo UV, y una halógena para la región VIS/NIR. El sistema posee un monocromador formado por una pareja de redes de difracción con λ_{blaze} centrada en el UV/VIS y NIR respectivamente. La detección de la señal luminosa resultante se lleva a cabo mediante la combinación de un fotomultiplicador para el intervalo UV/VIS y un sensor de PbS para la región NIR.

Las curvas de transmitancia y reflectancia especular fueron obtenidas para valores de λ entre

250 y 2500 nm. Considerando que el intervalo de respuesta típico de un dispositivo de silicio amorfo está entre los 300 y 800 nm, este intervalo de medida puede parecer carente de sentido. Sin embargo, el cálculo del campo de raíces para longitudes de onda largas (donde $k'_1(\lambda) \approx 0$), facilita la posterior *visualización* de la curva de dispersión $n'_1(\lambda)$ (en este intervalo $\alpha(\lambda)$ tendrá que ser evaluada por otras técnicas) (ver sección 2.2.4).

La velocidad y el paso del barrido son ajustados en cada región del espectro en función de la sensibilidad requerida. Así, por ejemplo, el comportamiento del sistema óptico es medido con una mayor precisión para aquellas longitudes de onda próximas al borde absorción del semiconductor.

Previamente al proceso de caracterización de muestras, el equipo efectúa de manera automática una *corrección de fondo y de cero*. De este modo, el posible efecto de las diferencias de intensidad entre el canal de referencia y de medida, así como del ruido en el sistema para bajos niveles de irradiancia, es eliminado del resultado.

Para realizar las medidas de reflectancia especular, es necesario emplear un accesorio suministrado por el fabricante que asegura un haz incidente sobre la muestra con un ángulo de 6° . En este caso, la corrección de fondo se lleva a cabo colocando un espejo patrón calibrado por el CSIC.

Dicho esto, hay que resaltar que más allá de la obtención de los parámetros n_1^* y d_1 en láminas semiconductoras, el enorme potencial del espectrofotómetro tiene otras aplicaciones interesantes en el estudio y optimización del comportamiento óptico de las células solares.

Mediante el uso de un módulo constituido por una esfera integradora de 150 mm de diámetro, es posible conocer la componente difusa de la reflectancia y la transmitancia del sistema óptico analizado. Estas medidas están íntimamente ligadas a la textura de las superficies involucradas, y proporcionan información sobre las pérdidas ópticas que puedan darse en el dispositivo fotovoltaico final.

Así por ejemplo, la reflectancia hemisférica será imprescindible para conocer la porción total de luz reflejada en la superficie de la célula solar, y evaluar a posteriori cual es la eficiencia de conversión *fotón_aabsorbido/par_e - h_eextraído* (ver sección 2.3.1.a). Por su parte, la componente difusa de la transmitancia estará ligada en gran medida al camino óptico recorrido por la luz dentro del dispositivo, y por tanto determinará la probabilidad de que un fotón sea absorbido en el mismo. En este caso, es habitual trabajar con la fracción de luz difusa respecto del total transmitida, parámetro este denominado *factor de dispersión*, $D_T(\lambda)$, donde

$$D_T(\lambda) = \frac{T_{difusa}(\lambda)}{T_{difusa}(\lambda) + T_{especular}(\lambda)} \quad (2.23)$$

2.3. Técnicas de caracterización de dispositivos

Hasta ahora hemos presentado las diversas técnicas empleadas en el estudio y caracterización de las láminas semiconductoras. Tras ser optimizadas, estas láminas formarán parte del dispositivo fotovoltaico final. Sin embargo, una serie de materiales con buenas propiedades optoelectrónicas no aseguran la obtención de células solares de alta eficiencia. Para ello deberán solventarse nuevos problemas como pudieran ser los relacionados con la calidad de las interfaces en cada unión, o con el efecto que el sustrato empleado puede tener en el crecimiento. Así pues, los dispositivos fotovoltaicos requieren del uso de técnicas específicas de caracterización que nos permitan determinar no sólo cuál es su rendimiento, sino también cuales son los factores que lo limitan. Entre estas técnicas destacan, por ser las más extendidas, la respuesta espectral y la medida de la característica JV en iluminación. En ellas se sustentará principalmente el análisis de las células desarrolladas en este trabajo.

2.3.1. Medida de la respuesta espectral

2.3.1.a. Introducción. La eficiencia cuántica

La medida de respuesta espectral es una herramienta imprescindible en el estudio de células solares. En ella el dispositivo es iluminado con un haz de luz monocromático mientras se registran simultáneamente la corriente producida por éste y la potencia luminosa incidente sobre él.

En esencia esta técnica permite obtener información sobre la capacidad de colección de los portadores de carga en función de la longitud de onda de iluminación [44][45][3]. Su principal virtud surge al considerar la dependencia del coeficiente de absorción del material con el color de la luz empleada. Así por ejemplo, la luz ultravioleta será absorbida en los primeros nanómetros del dispositivo, mientras que fotones con energías en el infrarrojo cercano tendrán una mayor capacidad de penetración, alcanzando incluso el contacto posterior de la célula solar. De este modo, la respuesta espectral detecta, a diferentes profundidades, la posible existencia de procesos de recombinación que dan lugar a pérdidas de corriente (ver figura 2.14).

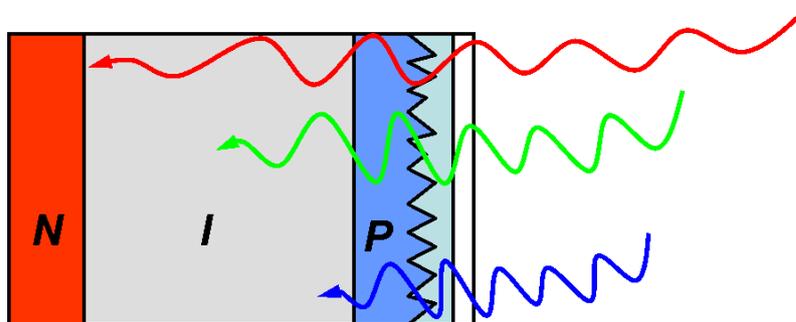


Figura 2.14: Aprovechando la variación de la profundidad de penetración con la longitud de onda de iluminación, la respuesta espectral permite analizar las distintas regiones e interfaces de la célula solar.

La respuesta espectral, SR , para una longitud de onda, λ , se define como el cociente entre la

densidad de carga generada por la célula en condiciones de cortocircuito, J_{sc} , y la potencia de luz incidente para cada intervalo infinitesimal de longitudes de onda, que viene determinada por la irradiancia espectral, $E(\lambda)$.

$$SR(\lambda) = \frac{\delta J_{sc}(\lambda)}{E(\lambda) \cdot \delta \lambda} \quad (2.24)$$

El inconveniente que presenta trabajar con la respuesta espectral, es que para longitudes de onda cortas, cuando la energía de los fotones es mucho mayor que la del gap del absorbedor, el balance entre carga generada y potencia incidente es muy pequeño (ver figura 2.15). En este caso la mayor parte de la energía se pierde en la emisión de fonones, y se hace necesario otra magnitud que permita discernir con mayor claridad las posibles pérdidas de colección en el dispositivo. Para ello se calcula, a partir de SR , la denominada *eficiencia cuántica externa*, EQE . Este parámetro se define como el cociente entre el número de pares electrón-hueco generados y el flujo de fotones incidente $N_{fotones}$.

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{q \cdot N_{fotones}(\lambda)} = \frac{hc}{q\lambda} \cdot SR(\lambda) \quad (2.25)$$

De esta forma EQE , cuyo valor varía entre cero y uno, permite mostrar con mayor claridad aquellas regiones del dispositivo en las que las pérdidas de colección son importantes.

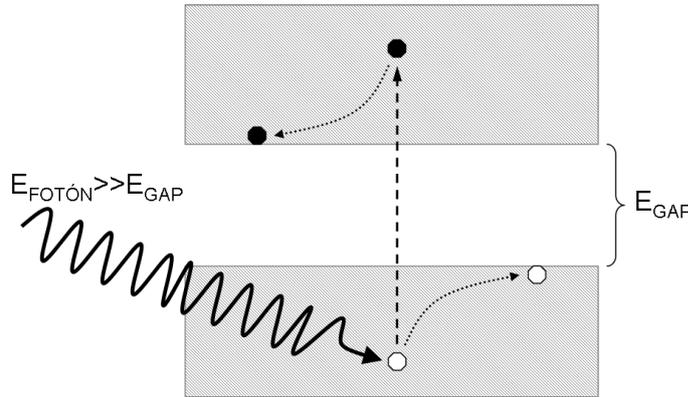


Figura 2.15: Cuando un fotón es absorbido, gran parte de la energía se pierde por emisión multifonónica. La célula solar tendrá una menor respuesta espectral cuanto mayor sea E_{foton} en comparación con E_{gap} .

A su vez, la denominada *eficiencia cuántica interna*, IQE , elimina las pérdidas ópticas por reflexión, que vienen determinadas por la reflectancia hemisférica (difusa + especular, ver sección 2.2.10.b), $R_{hemisférica}$, de la superficie de la célula (ver figura 2.16). La IQE considera exclusivamente aquella fracción de fotones que es absorbida en el dispositivo y que por lo tanto puede contribuir a la corriente fotogenerada.

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R_{hemisférica}(\lambda)} \quad (2.26)$$

El interés en la obtención de la curva $EQE(\lambda)$ ó $IQE(\lambda)$ de un dispositivo, estriba en la relación existente con la denominada *eficiencia de colección*, χ . Este parámetro define la probabilidad de

que un par electrón-hueco fotogenerado dentro del dispositivo sea efectivamente separado antes de recombinarse. Así pues, χ , es en última instancia la función que contiene la información sobre la pérdida de colección en las distintas regiones de la célula solar. Conocida la IQE , el coeficiente de absorción del material intrínseco del dispositivo p-i-n, $\alpha(\lambda)$, y el espesor del mismo, L , la eficiencia de colección puede determinarse para cada longitud de onda a partir de la siguiente expresión genérica:

$$IQE = \chi \cdot (1 - \exp(-\alpha L)) \quad (2.27)$$

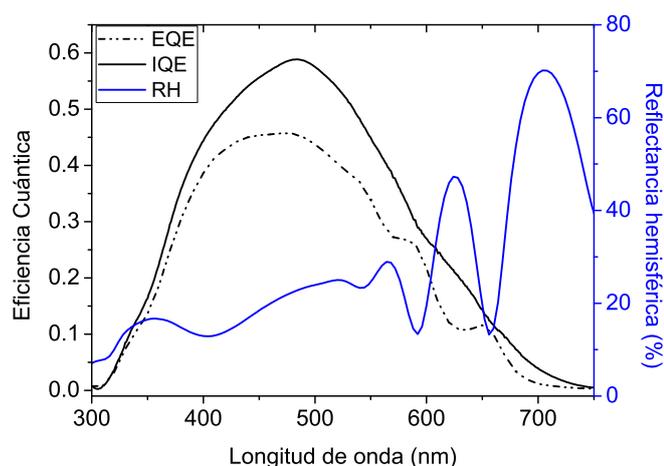


Figura 2.16: Curvas EQE , IQE y reflectancia hemisférica obtenidas para un dispositivo p-i-n flexible. La EQE considera la proporción de fotones incidentes que, tras ser convertidos en pares e-h, son extraídos de la célula solar. Por su parte, la IQE elimina la contribución de aquellos fotones que son reflejados en la superficie del dispositivo. De esta forma, se obtiene información sobre las pérdidas de colección a diferentes profundidades de la estructura p-i-n.

2.3.1.b. Limitaciones experimentales de la técnica

No obstante, en la práctica el potencial de esta técnica se ve restringido por las enormes dificultades que presenta la obtención de una medida fiable y absoluta, A/W , de la respuesta espectral de una célula solar. Estas restricciones son una consecuencia directa de

- Las propias limitaciones de los sistemas de medida de respuesta espectral
- La existencia de efectos no lineales en los dispositivos bajo estudio

En lo que al sistema experimental se refiere es posible enumerar diversos problemas [8][41]. Así por ejemplo la baja intensidad luminosa obtenida a la salida del monocromador conlleva, por una parte que la corriente eléctrica generada por el dispositivo fotovoltaico sea muy débil, y por otra que la luz residual pueda tener un efecto no despreciable en la medida. Este escollo es fácilmente resoluble combinando, el uso de un haz monocromático modulado, y la detección y amplificación de la señal producida por la célula mediante amplificadores lock-in.

Sin embargo, el verdadero obstáculo para obtener una medida absoluta de la respuesta espectral surge como consecuencia de la competición entre la monocromaticidad del haz y la homogeneidad del flujo de fotones en el plano de medida. Cuanto más monocromática sea la luz incidente, más heterogénea será la distribución de intensidad luminosa en el área del dispositivo. Por el contrario, un flujo de fotones más homogéneo en el plano implicará un haz con una mayor dispersión en longitudes de onda. Este inconveniente, que será más importante en el caso de células de área grande, se vuelve aún más relevante si la superficie activa del dispositivo de referencia empleado para calibrar el sistema difiere de la del dispositivo caracterizado.

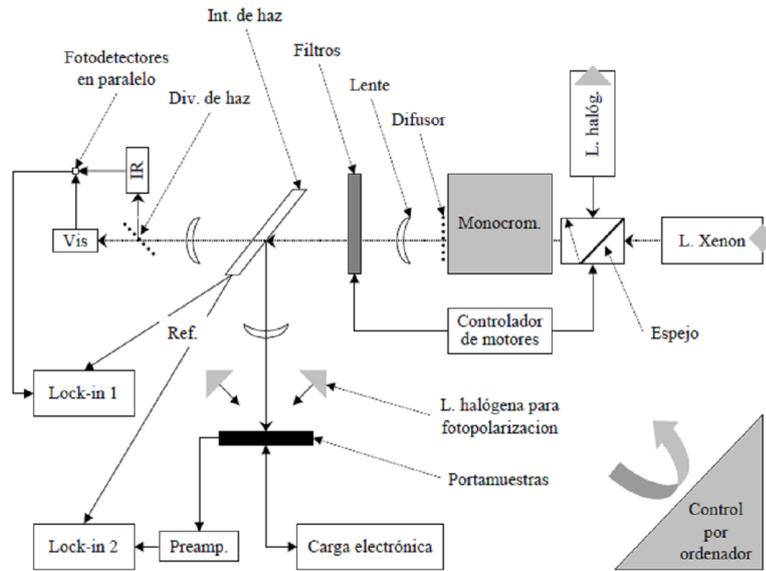


Figura 2.17: Esquema del sistema de medida de respuesta espectral empleado en este trabajo. Las medidas se efectuaron en condiciones de oscuridad.

Como consecuencia, habitualmente lo que se obtiene es una curva de *respuesta espectral relativa*, SR_{rel} , es decir, se mide la variación de la respuesta de la célula con la longitud de onda, sin conocer su valor real en A/W . Esta información sigue siendo de gran utilidad, aunque requiere de un proceso de normalización si se quieren obtener valores de EQE ó IQE acotados entre cero y uno.

Para ello habitualmente se recurre a la expresión 2.24. A partir de esta, y determinando experimentalmente la corriente de cortocircuito de la célula medida bajo un espectro de referencia conocido, típicamente el estándar AM1.5G (ver sección 2.3.2.a), es posible obtener una *constante de normalización*, C , que permite obtener la *respuesta espectral absoluta*, SR_{abs} .

$$SR_{abs} = C \cdot SR_{rel}(\lambda) = \frac{J_{sc}}{\int SR_{rel}(\lambda) \cdot E(\lambda) d\lambda} \cdot SR_{rel}(\lambda) \quad (2.28)$$

Es importante resaltar que mientras para la obtención de la curva SR_{rel} los niveles de iluminación son muy bajos, pudiendo ser del orden de $1 \mu W/cm^2$, la corriente de cortocircuito es

determinada en condiciones estándar, con niveles de irradiancia del orden de los 100 mW/cm^2 . Así pues, la aplicación de la ecuación 2.28 presupone que el dispositivo fotovoltaico caracterizado tiene un *comportamiento lineal*. Esto significa entre otras cosas, que para cada longitud de onda la corriente generada por la célula es estrictamente proporcional a la potencia luminosa incidente, es decir, que la curva de respuesta espectral será independiente del nivel de irradiancia.

Desafortunadamente (y aquí entra en juego la segunda de las restricciones anteriormente mencionadas) este no es el caso de las células solares p-i-n de silicio amorfo, en las que normalmente el nivel de irradiancia, no solo afecta al valor de la constante de normalización, sino que también modifica la forma de la curva de respuesta espectral, introduciendo errores en el procedimiento anteriormente descrito (ver figura 2.18)[46][47][48][49]. Para este tipo de dispositivos, la constante de normalización pasa a ser una función, $C(E, \lambda)$.

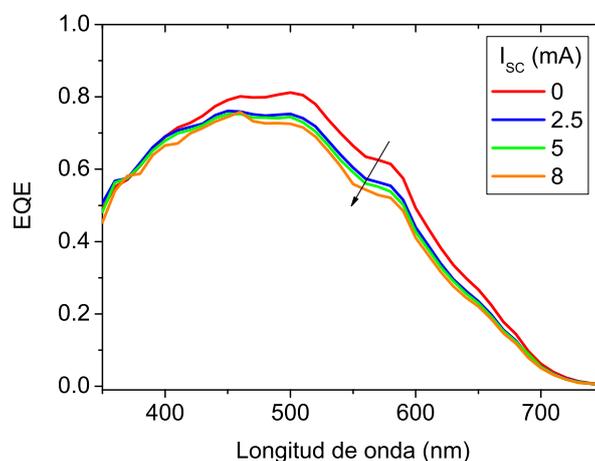


Figura 2.18: Evolución de la curva EQE en condiciones de cortocircuito con el nivel de irradiancia para un dispositivo p-i-n desarrollado en el CIEMAT. Los resultados han sido proporcionados por la Departamento de Física de Dispositivos de la Universidad de Utrecht. A medida que aumenta el nivel de irradiancia incidente, y por tanto la corriente generada por la célula, la curva EQE cambia ligeramente su altura y su forma.

No obstante es posible introducir modificaciones en el sistema experimental para minimizar este error. La más extendida consiste en añadir luz blanca continua de polarización. De este modo la respuesta espectral del dispositivo es obtenida bajo condiciones de iluminación similares a las estándar [50][51]. Sin embargo, en la práctica los amplificadores lock-in son incapaces de detectar la señal periódica generada por el haz monocromático y tienden a saturarse. Ello hace necesario el uso de pre-amplificadores especiales, con una elevada capacidad para filtrar previamente la componente de corriente continua generada por la luz blanca de polarización. De hecho las pruebas realizadas en el sistema de respuesta espectral utilizado en este trabajo mostraban demasiado ruido como para ser útiles.

Otra opción interesante, consiste en sustituir la luz blanca de polarización por una tensión de polarización, lo que permite obtener en parte un efecto análogo en el comportamiento del

dispositivo. Ello se debe a que las células p-i-n de silicio amorfo sufren por lo general, para niveles de irradiancia altos, un progresivo debilitamiento de la intensidad del campo eléctrico de arrastre (ver sección 4.1.1), tal y como ocurriría al polarizar el dispositivo en directa. De hecho la medida de la respuesta espectral a distintas tensiones de polarización, en directa e inversa, es un método rápido para discernir entre pérdidas ópticas y eléctricas en un dispositivo fotovoltaico [52].

En cualquier caso, a la hora de comparar el comportamiento espectral de distintas células solares p-i-n, puede ser razonable considerar en primera aproximación que estas son lineales, y que la constante de normalización C extraídas de la ecuación 2.28 es válida siempre.

Como veremos, esta afirmación que será válida para dispositivos de alta eficiencia, estará sustentada en los resultados proporcionados por un nuevo sistema experimental de medida de curvas JV bajo luz monocromática. Este permitirá analizar en profundidad los posibles efectos no lineales anteriormente mencionados (ver sección 2.3.4).

2.3.2. Medida de la característica JV

Después de la respuesta espectral, la característica densidad de corriente-voltaje (curva JV) es la herramienta más importante para el estudio de células solares. A pesar de que la SR contiene una mayor información sobre la física del dispositivo, es de la curva JV de la que se extraen los parámetros que definirán la calidad del mismo, permitiendo una comparativa entre células de distintas tecnologías [44][45][3].

Las características JV de los dispositivos p-i-n desarrollados se obtuvieron en condiciones de oscuridad e iluminación. Para ello se empleó el mismo sistema experimental utilizado en la caracterización eléctrica de láminas de silicio amorfo (ver secciones 2.2.1 y 2.2.3).

El control preciso de la temperatura es importante en la caracterización del dispositivo en oscuridad. Así, por ejemplo, el valor de la corriente medido cuando la célula es polarizada en inversa es un indicativo de la calidad de la unión. Dado que no hay inyección de portadores esta corriente tendrá su origen en la excitación térmica de pares electrón/hueco en el absorbedor, y por tanto la correcta termalización del dispositivo será de vital importancia.

Por razones análogas, la velocidad con la que se efectúa la medida también debe ser un parámetro a tener en cuenta a la hora de obtener una característica JV en oscuridad fiable. Ello se debe a que la aplicación de un voltaje en inversa durante un tiempo excesivamente largo, puede llevar a un progresivo calentamiento de la célula solar. Por esta razón, una de las precauciones tomadas consistió en la caracterización de las distintos dispositivos empleando el mismo retardo, paso, e intervalo de voltaje.

2.3.2.a. Medida de la curva JV en iluminación. Método SMC

Calibración de un simulador solar

Para la medida de la curva JV en iluminación es necesario emplear simuladores solares. Esta es la única forma de caracterizar el dispositivo bajo condiciones realmente controladas. Sin embargo, este procedimiento presenta algunos inconvenientes relacionados con el hecho de que, en general, la curva de irradiancia espectral, $e_{simul}(\lambda)$, diferirá de un simulador solar a otro [53][46].

Sobre la base de la definición de respuesta espectral (ver ecuación 2.24), es fácil deducir que este hecho implica que la corriente total generada, y por tanto la curva JV en iluminación del dispositivo, será diferente en función del laboratorio donde sea caracterizado.

Para salvar este escollo, se ha definido como estándar internacional para la caracterización de células solares el denominado *espectro AM1.5G 100 mW/cm²*[13]. Dicha curva de irradiancia espectral, $e_{1.5G}(\lambda)$, se define como aquella obtenida en la superficie terrestre, sobre un plano inclinado 37° que encara el Sol (ángulo cenital de 48°) y que ha sido normalizada a 100 mW/cm².

Obviamente la curva $e_{simul}(\lambda)$ será diferente de aquella obtenida en la superficie terrestre de forma natural (ver figura 2.19). Así pues, la determinación de la característica JV en iluminación que proporcionaría un dispositivo bajo condiciones estándar de iluminación requiere de la *calibración del simulador solar*.

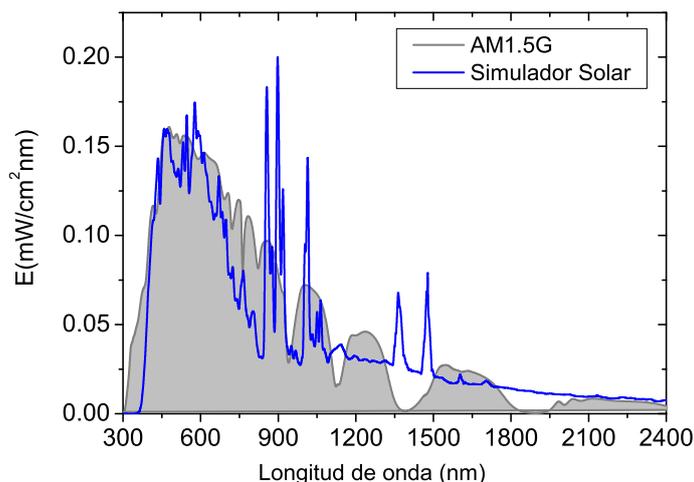


Figura 2.19: Comparativa entre la irradiancia espectral estándar AM1.5G y la proporcionada por el simulador solar *Steuernagel Lichttechnik SC-575*. Las diferencias existentes hacen necesario el cálculo de un factor de desajuste espectral que corrija la curva JV obtenida en iluminación.

Para llevar a cabo dicha calibración se han desarrollado diferentes procedimientos que se basan en la determinación de un parámetro denominado *factor de desajuste espectral*, F' . Este parámetro tiene en consideración las discrepancias existentes entre $e_{simul}(\lambda)$ y $e_{1.5G}(\lambda)$, y define en cierta manera lo próximo que estará la medida JV en nuestro simulador, de la que se obtendría en condiciones estándar de iluminación.

Para su obtención es necesario disponer de

- Un dispositivo patrón de respuesta espectral absoluta conocida, $SR^{patrón}(\lambda)$, que permita

calibrar el nivel de irradiancia del simulador solar

- La curva de irradiancia espectral relativa del simulador solar, $e_{simul}(\lambda)$
- La respuesta espectral relativa de la célula a examinar, $SR^{célula}(\lambda)$

El método para la calibración de simuladores solares más extendido es el denominado *ASTM* [54]. Sin embargo, su aplicación de forma estricta es muy complicada cuando se trabaja con dispositivos fotovoltaicos experimentales. Sin entrar en detalle, podríamos decir que esto se debe principalmente a dos aspectos

- La necesidad de disponer de una célula de referencia con una respuesta espectral muy similar a la del dispositivo examinado
- La necesidad de aplicar una corrección espectral a toda la curva JV sobre la base de un modelo teórico específico para el tipo de dispositivo analizado

En el caso de células solares en fase de desarrollo, la curva de respuesta espectral presenta importantes cambios a medida que el diseño del dispositivo evoluciona y va siendo optimizado. De este modo, resulta imposible disponer de una célula de referencia para cada etapa de dicha evolución.

Por otra parte, en este tipo de dispositivos experimentales generalmente no se tiene suficiente información sobre los mecanismos que limitan su rendimiento. Por tanto, la elaboración de un modelo específico que describa su funcionamiento no resulta una tarea sencilla.

Para superar dichos inconvenientes, en este trabajo se ha recurrido a un método alternativo para la calibración del simulador solar denominado *método SMC* [8]. La base de este método desarrollado por Gandía-Cárabe et al.[55], consiste en ajustar el nivel de irradiancia integrada del simulador solar, E_{simul} , de tal forma que el efecto obtenido en la célula bajo examen (en términos de corriente de cortocircuito) sea el mismo que el que produciría el estándar AM1.5G 100mW/cm². Definiendo el factor de desajuste espectral como

$$F'(E_{simul}) = \frac{I_{simul}^{célula}(E_{simul})}{I_{AM1.5G}^{cel}} \quad (2.29)$$

donde $I_{simul}^{célula}(E_{simul})$ corresponde a la corriente generada por la célula examinada bajo el simulador, y $I_{AM1.5G}^{cel}$ corresponde al valor de corriente que proporcionaría en condiciones de iluminación estándar. De esta forma, el anterior enunciado implica que el simulador estará calibrado para aquel valor de E_{simul} tal que $F' = 1$.

El valor de $F'(E_{simul})$ para un nivel de potencia dado del simulador es determinado a partir de la ecuación 2.30. Para ello basta con medir el valor de la corriente generada por la célula patrón bajo el simulador (las curvas $SR^{célula}(\lambda)$, $SR^{patrón}(\lambda)$ y $e_{simul}(\lambda)$ son conocidas)

$$F' = \frac{\int e_{simul}(\lambda, E_{simul}) SR^{célula}(\lambda) d\lambda}{\int e_{AM1.5G}(\lambda) SR^{célula}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{\int e_{AM1.5G}(\lambda) SR^{patrón}(\lambda) d\lambda}{\int e_{simul}(\lambda, E_{simul}) SR^{patrón}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{I_{simul}^{patrón}}{I_{AM1.5G}^{patrón}} \quad (2.30)$$

De esta forma, al poder evaluar con anterioridad el valor de E_{simul} que hace que $F' = 1$, es como si la corrección de desajuste espectral en la curva JV de la célula examinada se realizase antes de medirla, eliminando la necesidad de recurrir a modelos.

Por otra parte, del análisis de la expresión 2.30 se demuestra que el resultado obtenido para F' es independiente de la forma de la curva $SR^{patrón}(\lambda)$. Por tanto, el método SMC permite emplear un patrón convencional de silicio cristalino para la posterior caracterización de células solares de lámina delgada.

Los detalles exactos del proceso de calibración y posterior caracterización de dispositivos mediante el método SMC han sido descritos previamente. [8][55]

El sistema experimental

Como fuente de iluminación se emplearon dos simuladores solares. El primero de ellos, y el más comúnmente utilizado, fué un simulador Steuernagel Lichttechnik SC-575 de clase A, identificación esta que asegura una irradiancia espectral muy próxima al estándar AM1.5G (ver figura 2.19). Alternativamente se contaba con un segundo simulador de fabricación propia basado en lámparas halógenas empleado en la medida de la fotoconductividad de láminas intrínsecas (ver sección 2.2.3).

En particular, para las medidas efectuadas en este trabajo, se recurrió a un patrón de silicio cristalino con un filtro Schott BG18. Este filtro modula la curva de respuesta espectral del dispositivo confiriéndole a $SR^{patrón}(\lambda)$ un aspecto más parecido al de los dispositivos de silicio amorfo.

El sistema de medida cuenta además con un fotodiodo de referencia que permite monitorizar y ajustar el nivel de irradiancia, E_{simul} , tras la calibración previa (ver figura 2.7). El proceso es controlado en todo momento por ordenador mediante una aplicación informática que además se encarga de evaluar el factor de desajuste espectral, F' , para la célula bajo examen [8][41].

Es importante destacar que el uso de este patrón optimizado, combinado con un simulador solar clase A, no son imprescindibles, pero hacen que el método SMC sea más robusto, minimizando los posibles errores en el cálculo del factor de $F'(E_{simul})$.

No obstante, siendo francos, las medidas siguen estando afectadas por un cierto porcentaje de error cuyo origen está en la posible no linealidad de los dispositivos analizados.

Tal y como se comentó en el apartado 2.3.1, las células solares de a-Si:H muestran generalmente

una respuesta espectral que depende del nivel de irradiancia incidente (ver figura 2.18). Puesto que su medida se realiza habitualmente en condiciones próximas a las de oscuridad, la curva $SR^{célula}(\lambda)$ introducida en el cálculo del F' en la expresión 2.30, no corresponderá exactamente con la que se obtendría en condiciones estándar de iluminación, generando un error que será mayor cuanto menos lineal sea el dispositivo analizado [46][56][8].

En cualquier caso, dado que los dispositivos p-i-n de silicio amorfo muestran en general una pérdida de colección para niveles altos de irradiancia, este fenómeno únicamente podría conducir a subestimar ligeramente la eficiencia real de los dispositivos al caracterizarlos, y nunca lo contrario.

2.3.2.b. Ecuaciones generales para una célula solar

Para poder extraer información a partir de la característica JV de una célula solar, es necesario conocer previamente cuáles son las expresiones matemáticas que describen su comportamiento. Estas expresiones surgen de la resolución de las ecuaciones de transporte de carga dentro del dispositivo. Debido a su complejidad, ciertas aproximaciones tienen que ser hechas para abordar este problema [44].

La más importante fue introducida por Shockley, quien consideró que el dispositivo está subdividido en dos tipos de regiones acopladas (véase sección 1.4.1), las regiones cuasineutras, QNR , y la región espacial de carga, SCR . Combinada con otra serie de suposiciones, entre las que destacan:

- La consideración de que los niveles de inyección de portadores son bajos en las distintas regiones de la célula
- La consideración de que corriente de oscuridad y fotocorriente no están dominadas por la contribución de la SCR

es posible llegar a la siguiente expresión simplificada para el caso de un dispositivo ideal.

$$J(V) = J_{oscuridad}(V) - J_L \quad (2.31)$$

En la ecuación 2.31 subyace el denominado *principio de superposición*[57][58][59]. En ella J_L corresponde a la *densidad de corriente fotogenerada por la célula*, mientras que $J_{oscuridad}(V)$ es la *curva característica del diodo en oscuridad* que viene dada por

$$J_{oscuridad}(V) = J_s^{QNR} \cdot (e^{qV/kT} - 1) + J_s^{SCR} \cdot (e^{qV/2kT} - 1) \quad (2.32)$$

En esta última expresión, el primer sumando surge de la competición entre la corriente de recombinación originada por el proceso de difusión de portadores (véase sección 1.4.1), y la corriente generada en las $QNRs$ por excitación térmica. El segundo de los sumandos en 2.32 tiene en cuenta la posibilidad de que los procesos de generación/recombinación en la SCR , cuyo origen estaría asociado a la existencia de centros de recombinación en esta región, no sean despreciables.

Habitualmente la expresión 2.32 se escribe de una forma más compacta (y en cierto sentido incorrecta) como:

$$J_{oscuridad}(V) = J_s \cdot (e^{qV/nkT} - 1) \quad (2.33)$$

donde V corresponde a la tensión aplicada a la célula, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura del dispositivo.

En la ecuación 2.33, J_s es denominada como *corriente de saturación del diodo* que combina los efectos de J_s^{QNR} y J_s^{SCR} . Este parámetro empírico define el orden de magnitud de las corrientes de recombinación asociadas a los procesos mencionados anteriormente. Por su parte, n , corresponde al denominado *factor de idealidad*. Este último parámetro es un indicador de la calidad de la unión P-N, aproximándose a 1 para el caso ideal en el que las *QNRs* (y por tanto la corriente de difusión) dominan el comportamiento del diodo, y a 2 si la densidad de defectos en la región de carga espacial (y por tanto la corriente de generación/recombinación asociada) resulta ser más relevante.

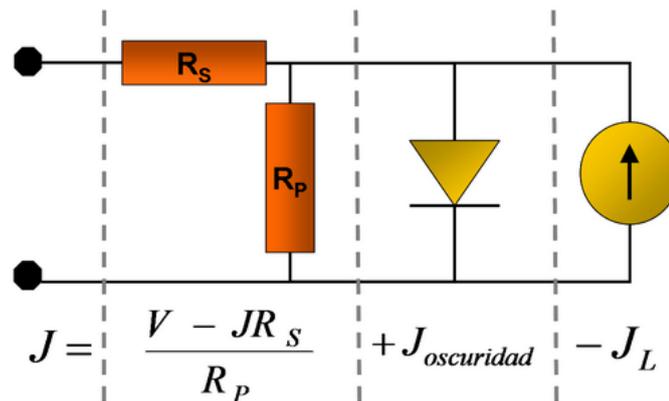


Figura 2.20: Esquema del circuito equivalente para una célula solar real, correspondiente al modelo de una exponencial.

No obstante, el comportamiento de una célula real presenta desviaciones con respecto al comportamiento descrito por las ecuaciones 2.31 y 2.33. Esto es consecuencia principalmente de

- La aparición de fugas de corriente en los bordes del dispositivo y a través de cortocircuitos dentro de la propia unión.
- La formación de barreras de contacto en las interfaces, y la propia resistencia de los contactos eléctricos que producen caídas de tensión.

Para describir estos fenómenos se introducen los conceptos de *resistencia paralelo*, R_p (que da cuenta de las pérdidas de corriente), y *resistencia serie*, R_s (que da cuenta de las pérdidas de

tensión). De este modo, el principio de superposición puede extenderse al caso de un dispositivo real según la siguiente expresión

$$J(V) = J_s \cdot \left[\exp\left(q \cdot \frac{V - JR_s}{nkT}\right) - 1 \right] - J_L + \frac{V - JR_s}{R_p} \quad (2.34)$$

La ecuación 2.34 define el habitualmente conocido como *modelo de una exponencial*, el cual lleva asociado un circuito eléctrico equivalente que sintetiza el comportamiento de una célula solar en iluminación (ver figura 2.20).

Para terminar, es importante resaltar que la ecuación 2.34 seguirá siendo igualmente válida para describir una célula solar en oscuridad, sin mas que considerar que $J_L = 0$.

2.3.2.c. Análisis básico de curvas experimentales JV

El análisis *visual* de la característica JV de un dispositivo es una forma rápida de obtener información sobre la calidad del mismo, permitiendo además detectar posibles problemas o limitaciones en la célula bajo estudio. Esto es realmente interesante cuando se comparan diferentes dispositivos o se analiza la evolución de una serie de células solares. Por ello nos detendremos brevemente en este punto para explicar cuales son las características más importantes que se deducen de una curva JV en oscuridad e iluminación, y como detectarlas al estudiar su gráfica.

Curva JV en oscuridad

La curva de oscuridad se caracteriza porque la densidad de corriente registrada aumenta varios ordenes de magnitud al pasar de polarización inversa a directa. Este hecho unido a la dependencia exponencial con la tensión externa anteriormente señalada (ecuación 2.34), sugieren la representación en escala logarítmica como la más conveniente para analizar la calidad del diodo.

En general, la curva JV en oscuridad puede subdividirse en tres regiones claramente diferenciadas (véase la figura 2.21).

1. Para polarización inversa y voltajes positivos pequeños, la curva JV está dominada por la resistencia paralelo del dispositivo. Este parámetro fijará el orden de magnitud de la densidad de corriente en esta región. Así por ejemplo, corrientes altas serán indicativo de la existencia de cortocircuitos (es decir valores de R_p pequeños). Si por el contrario el valor de R_p es grande, el efecto de la recombinación asociada a la corriente de saturación deja de estar enmascarado, y en ese caso J_s definirá el intervalo de voltajes en el que se extiende dicha región.
2. Para voltajes intermedios, la curva JV esta dominada por la dependencia exponencial de la recombinación asociada a la difusión de portadores. En este caso, la mayor o menor

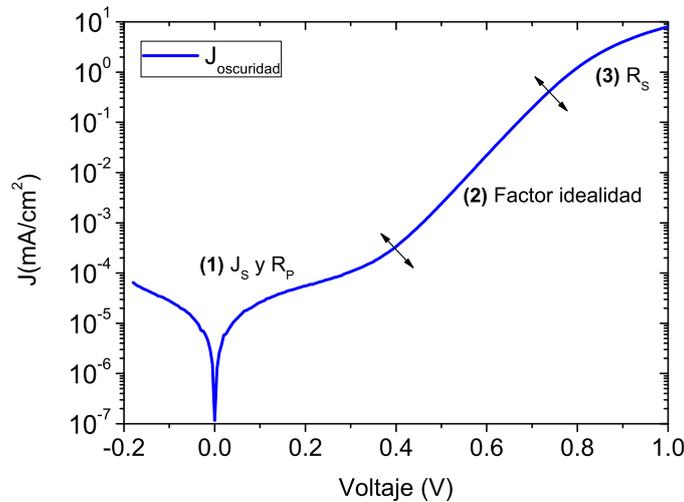


Figura 2.21: Representación en escala logarítmica de una curva JV en oscuridad de un dispositivo $p-i-n$ de silicio amorfo. En la figura se indican las distintas regiones a tener en cuenta en el análisis visual y que parámetros del modelo de una exponencial están asociados a cada una de ellas.

pendiente estará relacionada con el factor n , y por lo tanto con una unión P-N más o menos ideal.

3. Para voltajes suficientemente grandes, el efecto de la resistencia serie comienza a hacerse apreciable. Así cuanto mayor sea la densidad de corriente en esta región, y menor sea el efecto de *curvamiento* de la característica JV , menor será la R_s , indicando en general un mejor contacto entre las distintas partes de la estructura de la célula, y una mayor conductividad del OCT empleado.

Curva JV en iluminación

Tal y como se deduce del principio de superposición (ecuación 2.31), la característica JV en iluminación de una célula solar surge al trasladar la curva de oscuridad en el eje de ordenadas una cantidad $-J_L$. Esto hace que parte de dicha curva atraviese el cuarto cuadrante, lo que implica un intervalo de voltaje en el que es posible extraer potencia del diodo (ver figura 2.22).

En el caso de la curva JV en iluminación, la calidad del dispositivo vendrá definida por la posición de los puntos de corte con el eje de abscisas y ordenadas, así como con la cuadratura de la propia curva. De hecho estos puntos permitirán hacer una primera cuantificación de la calidad de la célula fotovoltaica analizada. Para ello es necesario definir varios parámetros de interés cuyo significado se detalla a continuación.

- *Densidad de corriente de cortocircuito*, J_{sc} , se define como la densidad corriente máxima que es capaz de proporcionar la célula solar. Es el valor de densidad de corriente registrado cuando la tensión aplicada es nula.

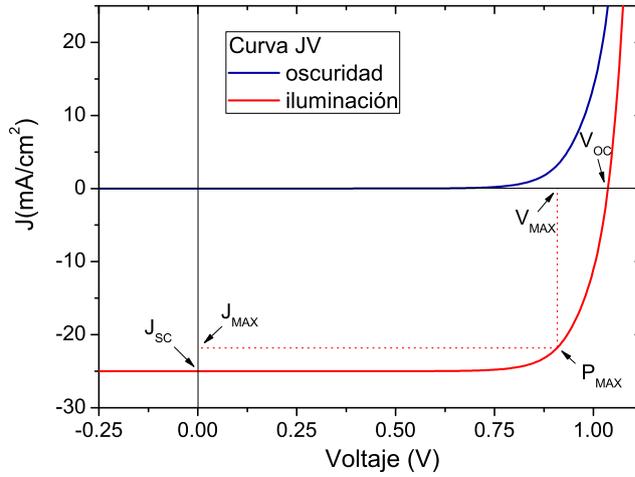


Figura 2.22: Parámetros de interés en la curva JV en iluminación. La curva de oscuridad aparece desplazada definiendo un área dentro del cuarto cuadrante.

- *Tensión de circuito abierto*, V_{oc} , corresponde a la tensión máxima que es capaz de proporcionar la célula solar. Es el valor de voltaje registrado cuando la corriente que circula por el dispositivo es nula.
- *Punto de máxima potencia*, P_{max} , se define como la potencia máxima que es capaz de suministrar el dispositivo. Su posición viene determinada por el valor de corriente, J_{max} , y tensión, V_{max} , en el que la potencia $P = I \cdot V$ verifica que $dP/dV = 0$.
- *Resistencia de cortocircuito*, R_{sc} , da idea de la inclinación de la curva JV al pasar por el punto de tensión nula.

$$R_{sc} = 1 / \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0} \quad (2.35)$$

Su valor está íntimamente ligado a las pérdidas de corriente en la célula solar y por tanto a R_p . No obstante, en el caso particular de los dispositivos de silicio amorfo, dichas pérdidas están dominadas por la recombinación en los enlaces no saturados existentes en el absorbedor. De esta forma, el valor de R_{sc} estará directamente relacionado con la longitud de arrastre, y con la capacidad de colección de portadores en la célula p-i-n (véase sección 2.3.2.e).

- *Resistencia de circuito abierto*, R_{oc} , determina la inclinación de la curva JV al pasar por el punto de corriente nula. Su valor está íntimamente ligado a las pérdidas de tensión en la célula solar y por tanto a R_s . No obstante, si el factor de idealidad del dispositivo es muy grande, puede llegar a afectar a la pendiente de la curva en esta región. De esta forma, el valor de R_{oc} también puede contener información sobre la calidad de la unión P-N.

$$R_{oc} = 1 / \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{J=0} \quad (2.36)$$

- *Factor de forma, FF* , es el parámetro que determina cuán cuadrada es la característica JV del dispositivo. Su valor varía entre cero y uno ($0 \leq FF \leq 1$).

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.37)$$

Como se puede extraer de la figura 2.22, el factor de forma está dominado por los parámetros R_{sc} y R_{oc} . De esta forma, el valor del FF es un excelente indicador de la existencia de pérdidas electrónicas en el dispositivo, y por tanto del rendimiento del mismo.

- *Eficiencia, η* , se define como el porcentaje de la potencia luminosa incidente que es convertida en potencia eléctrica cuando la célula solar trabaja en el punto de máxima potencia. Su valor se obtiene a partir de la expresión

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} \cdot 100 \quad (2.38)$$

2.3.2.d. Cálculo de parámetros a partir de curvas experimentales JV

Hasta ahora se ha presentado un análisis puramente cualitativo de las curvas JV. Los únicos datos cuantitativos extraídos sobre la calidad del dispositivo se obtienen a partir de tres puntos concretos de la característica en iluminación: el punto de cortocircuito, el punto de circuito abierto, y el punto de máxima potencia.

Sin embargo, analizando la curva JV al completo, es posible extraer información valiosa sobre el tipo de pérdidas que limitan la eficiencia de la célula fotovoltaica. Para ello es necesario previamente que los distintos parámetros del modelo de una exponencial sean determinados.

Existen diversas formas de proceder a la hora de calcular el valor de dichos parámetros. En este trabajo se ha recurrido tanto a métodos analíticos, como a métodos numéricos, siendo estos últimos los más empleados en la caracterización de las células p-i-n fabricadas en nuestro laboratorio.

Método analítico de obtención de parámetros

El procedimiento analítico, se basa en reagrupar los términos de la ecuación 2.34 de tal forma que la nueva representación de la curva JV permita extraer el valor de los elementos del circuito equivalente (ver figura 2.20) mediante un simple ajuste lineal. Sin embargo, lejos de ser trivial, este método presenta ciertos inconvenientes que pueden inducir errores en el cálculo de los parámetros del modelo.

En primer lugar, el efecto que algunos de estos parámetros tienen en la característica JV puede ser difícil de distinguir, especialmente en condiciones de iluminación. Un ejemplo claro lo constituyen el factor de idealidad y la R_s , capaces de originar una degradación similar del FF del dispositivo que sin embargo tendría un origen físico muy diferente.

En segundo lugar, fenómenos como la existencia de contactos no óhmicos pueden dar lugar a desviaciones respecto del comportamiento descrito por la ecuaciones del modelo de una exponencial, que se traducen en importantes errores en el cálculo de los parámetros del circuito equivalente.

Este problema fue abordado por Mauk et al. [60][52][61], quien introdujo un método diferencial que permitía calcular el valor de la resistencia serie y el factor de idealidad con una incertidumbre muy pequeña. Por si fuera poco, su método hacía posible la detección visual de aquellas desviaciones asociadas a la existencia de contactos rectificantes. De esta forma, la determinación fiable de los valores de R_s y n , permitía extraer a posteriori el valor de la corriente de saturación con precisión. A continuación se detalla el procedimiento estándar a seguir y las expresiones matemáticas involucradas.

- *Representación de la derivada $r(J) = (dJ/dV)^{-1}$ frente a $(J + J_{sc} + V/R_{sc})^{-1}$.*

Se demuestra a partir de la ecuación 2.34 que

$$r(J) \equiv \frac{dV}{dJ} \cong R_s + \frac{nkT}{q} \cdot (J + J_{sc} + V/R_{sc})^{-1} \quad (2.39)$$

Así pues, mediante ajuste en la región lineal es posible calcular el valor de R_s y n a partir del punto de corte y la pendiente respectivamente. La posible existencia de contactos rectificantes se reflejará claramente como una desviación del comportamiento lineal, mostrando habitualmente un hombro para valores de $(J + J_{sc} + V/R_{sc})^{-1}$ pequeños.

- *Representación del logaritmo $\ln(J + J_{sc} - V/R_{sc})$ frente a $(V - R_s J)$.*

Análogamente se demuestra a partir de la ecuación 2.34 que

$$\ln(J + J_{sc} - V/R_{sc}) \cong \ln(J_s) + \frac{q}{nkT}(V - R_s J) \quad (2.40)$$

Así pues, empleando el valor de R_s anteriormente obtenido, el punto de corte y la pendiente del ajuste en la región lineal de esta curva nos proporcionará J_s y n respectivamente

Es importante resaltar que estas ecuaciones surgen de la aceptación del principio de superposición. Sin embargo, en la práctica este no se verifica en las células solares de lámina delgada (ver figura 2.23)[58][59][62].

Esta desviación del caso ideal es originada por factores diversos, como la recombinación en las múltiples interfaces del dispositivo, función de colección dependiente de la tensión externa, etc, que en función de las condiciones de medida, afectarán en mayor o menor grado el comportamiento célula solar.

Es este precisamente, el segundo inconveniente más importante que uno puede encontrarse en el análisis de la característica JV (especialmente en condiciones de iluminación). La solución

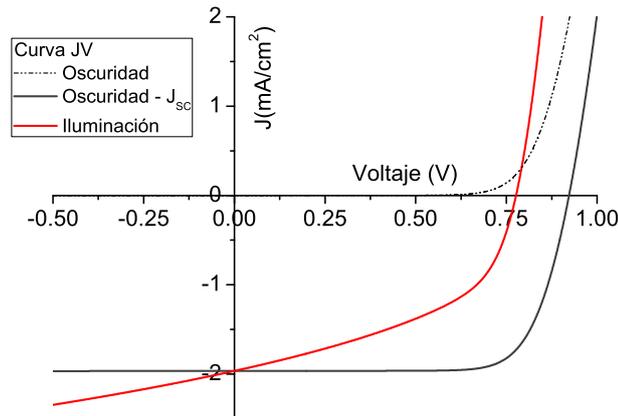


Figura 2.23: Incumplimiento del principio de superposición en un dispositivo p-i-n de baja eficiencia. La curva de oscuridad está trasladada en el eje de ordenadas hasta el valor correspondiente a la J_{sc} de la curva en iluminación. A pesar del bajo nivel de iluminación (un orden de magnitud inferior al valor estándar de 100 mW/cm^2) es posible visualizar un cambio de forma importante, que lleva a una degradación especialmente notable del FF.

pasa inevitablemente por el desarrollo de modelos más complejos, que tengan en cuenta las particularidades de los dispositivos de lámina delgada (ver 2.3.2.e).

En cualquier caso, este fenómeno no resta valor a la información extraída a partir del modelo de una exponencial, que sigue siendo igualmente válida. Sin embargo, como consecuencia de estos *efectos no lineales*, los parámetros R_s , R_p , n y J_s obtenidos bajo unas determinadas condiciones de medida, no serán extrapolables a otras. En concreto, es habitual observar una fuerte dependencia con el nivel de irradiancia incidente. Por tanto, siendo estrictos, las expresiones 2.39 y 2.40 deberán aplicarse tanto a la característica en iluminación, como en oscuridad, teniendo en cuenta en este último caso que $J_{sc} = 0$ y que la R_{sc} obtenida corresponderá a la R_p del dispositivo.

Para concluir, es importante resaltar que en el anterior sistema de ecuaciones se da por hecho que $J_L \approx J_{sc}$, lo cual no es estrictamente cierto en dispositivos basados en un mecanismo de arrastre, y puede inducir a errores en el caso de células de baja calidad.

Método numérico de obtención de parámetros

El segundo tipo de procedimiento, consiste en el uso de un algoritmo numérico que busque la combinación de valores R_s , R_p , n , J_s y J_L , que genera el mejor ajuste a la curva experimental.

En este trabajo, dicho proceso de ajuste se lleva a cabo mediante la aplicación GRAFO mencionada previamente [8][41]. Este software permite poner a prueba diferentes modelos para

células solares, algunos de ellos específicos para dispositivos tipo p-i-n (véase sección 2.3.2.e). El programa recurre al método de Newton para encontrar la solución óptima en cada caso. El error cometido en cada iteración es evaluado de forma diferente en función del tipo de curva analizada:

- **Oscuridad:** se toma como medida del error la desviación media del logaritmo del valor absoluto de la corriente, normalizada a la suma de las corrientes de la curva experimental

$$Error_{osc} = 100 \cdot \frac{\sum |\log|J_k^{teo}| - \log|J_k^{exp}||}{\sum |\log|J_k^{exp}||} \quad (2.41)$$

- **Iluminación:** se toma como medida del error el área comprendida entre la curva experimental y la curva teórica, normalizada al área bajo la curva experimental [63]

$$Error_{ilum} = 100 \cdot \frac{\sum |(J_k^{teo} + J_{k+1}^{teo} - J_k^{exp} - J_{k+1}^{exp}) \cdot (V_{k+1}^{exp} - V_k^{exp})|}{\sum |(J_k^{exp} + J_{k+1}^{exp}) \cdot (V_{k+1}^{exp} - V_k^{exp})|} \quad (2.42)$$

La principal ventaja de este procedimiento radica en la posibilidad de caracterizar los elementos del circuito equivalente en un breve intervalo de tiempo. Sin embargo, el ajuste de curvas JV presenta inconvenientes que deben ser tenidos en cuenta.

- Por lo general el resultado final dependerá fuertemente de los valores iniciales introducidos en el algoritmo. Como consecuencia su correcta elección será determinante a la hora de obtener parámetros fiables.
- Las relativamente numerosas variables del modelo dan lugar a múltiples mínimos locales de la función error. Como consecuencia puede ocurrir que el proceso iterativo se detenga antes de que se alcance la solución real.

Estas dificultades parecen limitar a priori la aplicabilidad del método numérico. No obstante, GRAFO minimiza su efecto en el resultado final de dos formas.

1. El programa efectúa de manera automática una estimación de los valores de arranque del algoritmo. En el caso de la característica de oscuridad, evalúa la primera derivada de la curva JV en cada una de las tres regiones descritas anteriormente (ver sección 2.3.2.c), obteniendo así los valores de arranque para R_p , n y R_s . En el caso de la curva JV en iluminación, el software recurre al denominado *método de los cinco puntos* [63]. Este método se basa en el uso de ecuaciones analíticas aproximadas que permiten determinar n , R_s , J_s y J_L a partir de los parámetros extraídos del punto de cortocircuito, circuito abierto, y máxima potencia.
2. En segundo lugar, durante el proceso de ajuste, las variables del modelo son modificadas de forma cíclica, comenzando siempre por aquellas que tienen mayor peso en la evolución del error. De este modo, se consigue salvar en parte la problemática introducida por los mínimos locales. No obstante hay que resaltar que debido al enorme peso que el factor

de idealidad tiene en la curva JV teórica, en algunos casos resulta conveniente modificar manualmente su valor, típicamente con un paso $\Delta n = 0.05$, mientras el resto de parámetros varían libremente.

Todas estas precauciones permiten en principio tener la certeza de que los valores calculados estarán muy próximos a los reales para el dispositivo fotovoltaico. Lo cierto es que esto es así cuando uno se restringe al caso de la característica de oscuridad de la célula solar.

Sin embargo, como ya se ha mencionado, bajo iluminación confluyen varios fenómenos que dificultan el análisis mediante el modelo de una exponencial [64]. Por una parte, el efecto que cada uno de los parámetros del modelo tiene en la curva JV se vuelve más difícil de aislar, generando errores en el cálculo. Por otra parte, se hace más evidente la existencia de comportamientos anómalos, asociados a distintos mecanismos de pérdidas que son característicos de los dispositivos de lámina delgada.

En el caso del procedimiento que hemos llamado analítico, los errores que se cometen al ajustar en células no-lineales, quedan de manifiesto y más acotados por la desviación que aparece respecto del comportamiento lineal aproximado predicho por las ecuaciones 2.39 y 2.40. Mientras que en el caso del procedimiento que hemos llamado numérico, los errores quedan enmascarados debido a que virtualmente, varias combinaciones de parámetros pueden dar lugar a ajustes similares. Por esta razón, en este trabajo de investigación se ha evitado aplicar el modelo de una exponencial mediante el método numérico.

La solución en este caso pasa por adoptar un modelo más refinado, que describa de una manera más precisa el tipo de pérdidas que afectan al dispositivo de lámina delgada bajo estudio. En el caso particular de las células solares de silicio amorfo tipo p-i-n, esto supone considerar la recombinación en el absorbedor provocada por los numerosos *enlaces no saturados* existentes en la estructura del material (ver subsección 1.4.4).

Como veremos a continuación, el resultado permite obtener una extensión del principio de superposición, de tal forma que los parámetros R_s , R_p , n y J_s obtenidos en oscuridad pueden seguir siendo considerados como válidos en iluminación mediante la inclusión de un nuevo término que da cuenta de estas pérdidas electrónicas en el absorbedor. La contribución de dicho término a la corriente total, sí podrá ser aislada y caracterizada mediante procedimiento numérico, ya que el resto de parámetros estarán fijos durante el proceso de ajuste.

2.3.2.e. Modelo de recombinación en el absorbedor para células p-i-n. El método VIM.

Como se ha venido mostrando, el modelo de una exponencial explica las pérdidas en el dispositivo a través de parámetros como el factor de idealidad, o la resistencia serie. Otra

característica importante del modelo es que concentra toda la dependencia funcional con el voltaje externo en la curva de oscuridad. Por el contrario, un parámetro tan importante como la fotocorriente generada por la célula solar, J_L , no parece aportar mucha información sobre su funcionamiento.

Esto es así cuando se considera un dispositivo ideal. En ese caso, la fotocorriente será una magnitud proporcional al nivel de irradiancia incidente y no dependerá de ningún otro parámetro externo. Sin embargo, dicho comportamiento no se verifica en las células solares tipo p-i-n de a-Si:H. De hecho, los múltiples factores de los que suele depender la fotocorriente, son el origen de muchos de los desacuerdos entre el modelo de una exponencial y el comportamiento observado en estos dispositivos.

La consecuencia más directa es que en la práctica dicho modelo, difícilmente es capaz de generar una curva teórica que pase al mismo tiempo por el punto de cortocircuito, el punto de circuito abierto y el punto de máxima potencia experimentales.

Como se ha mencionado anteriormente, los dispositivos fotovoltaicos tipo p-i-n se basan en un mecanismo de arrastre de portadores, lo que impone una cierta dependencia de J_L con el voltaje aplicado (ver sección 1.4.2). Por otra parte, experimentalmente se observa que la fotogeneración no es exactamente proporcional al nivel de irradiancia incidente, fenómeno este que como veremos tiene su origen en el cambio del estado de ocupación de los defectos del absorbedor, así como en la acumulación de portadores de carga en las colas de banda del a-Si:H intrínseco (ver subsecciones 4.1.1 y 4.3.1.b).

Así pues, la fotocorriente en sí misma contiene información interesante para el análisis y posterior optimización de la célula solar. Es por ello que un modelo más completo debe poder describir el comportamiento de J_L , y más concretamente de la eficiencia de colección del dispositivo (descrita en la sección 2.3.1.a), y de la que depende directamente según la ecuación

$$J_L = J_{L0} \cdot \chi(V, E) \quad (2.43)$$

donde J_{L0} corresponde a la *fotocorriente total generada (ópticamente limitada)*, y la eficiencia de colección, χ , podrá ser en este caso función de parámetros externos como la tensión de polarización V , o el nivel de irradiancia E .

El modelo de Merten-Asensi

El avance más relevante en el desarrollo de este tipo de modelos analíticos para dispositivos de silicio amorfo fue hecho por Crandall [65], quien introdujo la denominada *aproximación de campo uniforme*. Con objeto de determinar una expresión matemática que describiese el comportamiento de la fotocorriente, Crandall consideró tres suposiciones básicas

- El campo eléctrico dentro de la capa intrínseca es homogéneo

- Los fenómenos de difusión de portadores son despreciables
- La recombinación en el absorbedor obedece a la estadística *clásica* de Shockley-Read-Hall

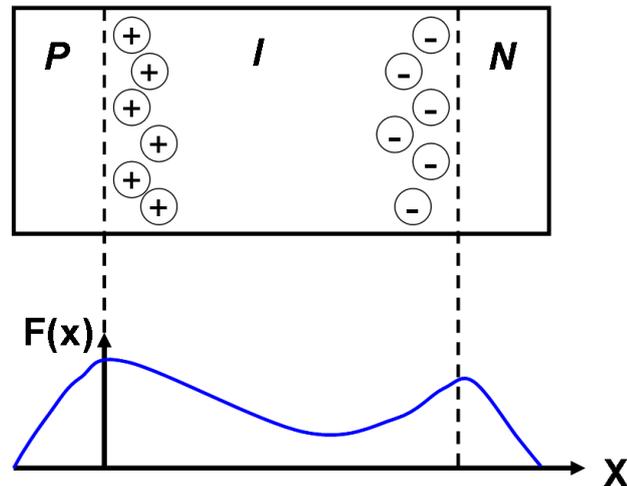


Figura 2.24: El modelo de campo uniforme considera que el campo eléctrico dentro del absorbedor es uniforme. En dispositivos p-i-n reales, el debilitamiento provocado por la aparición de defectos cargados próximos a las interfaces hace que esta condición no se verifique estrictamente.

La primera de estas aproximaciones es la que da nombre a su modelo, y supone sin duda el mayor lastre para el mismo. Ello se debe a que en las regiones próximas a las interfaces p-i e i-n aparecen defectos cargados que apantallan y debilitan el campo eléctrico del dispositivo (véase figura 2.24). Su origen radica por una parte en la existencia de zonas de transición de un material a otro que son más defectuosas, y por otra a la aparición de enlaces no saturados cargados, lo que hace que el fenómeno cobre aún más relevancia cuando la célula p-i-n está degradada.

A pesar de ello Crandall consiguió obtener una expresión matemática simple que reproducía con precisión la dependencia de la fotocorriente con la tensión de polarización y que la relacionaba con la longitud de arrastre de los portadores en el absorbedor (ver subsección 1.4.2).

Posteriormente Hubin y Shah [66], introdujeron ciertas mejoras en el modelo. Para ello realizaron una descripción más realista del comportamiento de los enlaces no saturados, considerando que estos poseían tres posibles estados de carga (y no dos como había asumido Crandall). Esto les llevó a obtener una ecuación más exacta para la eficiencia de colección χ .

$$\chi = \frac{1}{L} \cdot \frac{l_e l_h}{l_e \exp(L/L_c) - l_h \exp(-L/L_c)} \cdot [\exp(L/L_c) - \exp(-L/L_c)] \quad (2.44)$$

En la expresión 2.44, L es el *espesor del absorbedor* de la célula, y l_e , l_h , definen las *longitudes de arrastre de electrones y huecos* respectivamente, a partir de las que se extrae la denominada *lon-*

gitud de colección, L_c , que determina la distancia media recorrida por los portadores fotogenerados antes de recombinarse.

El principal inconveniente, es que esta ecuación presenta una dependencia funcional muy compleja, lo que supone un impedimento a la hora de extraer información sobre el dispositivo mediante el análisis de la curva JV en iluminación.

Merten y Asensi et al. [62] resolvieron el problema asumiendo que la longitud de arrastre de electrones y huecos es lo suficientemente grande como para que la mayor parte de estos portadores alcancen el lado N y P respectivamente ($l_e, l_h \gg L$). De este modo se lograba simplificar enormemente la expresión de χ para células solares de silicio amorfo:

$$\chi = \frac{L_c^*}{L_c^* + L} \quad (2.45)$$

donde la longitud de de colección que se extrae del modelo de Merten y Asensi et al., L_c^* , se define como

$$L_c^* = 2 \frac{l_e l_h}{l_e + l_h} = \mu \tau_{eff} F \quad (2.46)$$

En la ecuación 2.46, $\mu \tau_{eff}$, es el *producto movilidad-tiempo de vida efectivo de los portadores en el absorbedor del dispositivo*. Este parámetro es sin lugar a dudas el más relevante del modelo, ya que determina las pérdidas por recombinación que tienen lugar en la capa intrínseca de la célula. El $\mu \tau_{eff}$ contiene información sobre aquellos factores que limitan la capacidad de colección de portadores, a saber:

- La densidad de enlaces no saturados en la capa intrínseca, N_d .
- La posible heterogeneidad del *campo eléctrico de arrastre*, F .

El valor de dicho campo eléctrico (supuesto homogéneo), dependerá de la tensión externa aplicada a la unión, $(V - JR_s)$,

$$F = \frac{V_{bi} - (V - JR_s)}{L} \quad (2.47)$$

siendo V_{bi} el *potencial interno de la célula*. Este parámetro define la intensidad de F , e impone un límite superior al V_{oc} que es capaz de proporcionar la célula fotovoltaica. Su determinación experimental será explicada en detalle mas adelante (ver sección 2.3.2.f)

En este punto, el principio de superposición puede extenderse al caso de dispositivos p-i-n de silicio amorfo. Para ello el valor de J_L en la ecuación 2.34, debe ser sustituido por la función que describe el comportamiento de la fotocorriente en esta clase de células solares, y que se extrae de la combinación de las expresiones 2.43-2.47. Si definimos la *corriente de recombinación en el absorbedor*, J_{rec} , como la porción de la corriente total fotogenerada que no es colectada

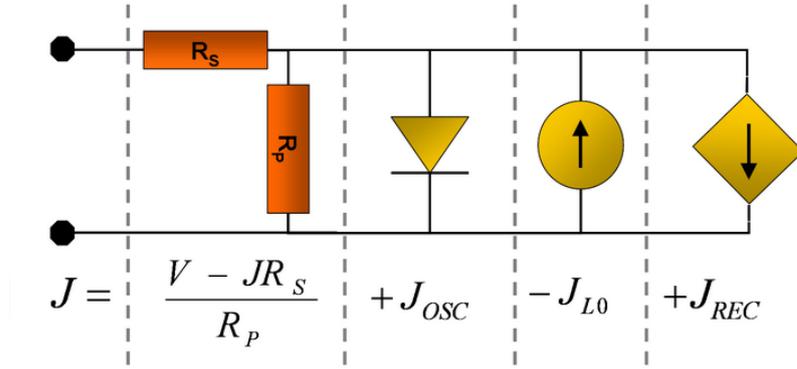


Figura 2.25: Circuito equivalente para una célula solar p-i-n de silicio amorfo basado en el modelo de Merten y Asensi et al. El nuevo elemento introducido describe la corriente de recombinación en el absorbedor cuyo sentido es opuesto al de la corriente fotogenerada.

$$J_{rec} = J_{L0} - J_{L0} \cdot \chi(V, E) \quad (2.48)$$

la ecuación para $J(V)$ en células fotovoltaicas tipo p-i-n de a-Si:H puede escribirse como

$$J(V) = J_{oscuridad}(V) + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{L0} + J_{L0} \cdot \frac{L^2}{\mu\tau_{eff}[V_{bi} - (V - JR_s)] + L^2} \quad (2.49)$$

Análogamente a lo que ocurriera en el modelo de una exponencial, la ecuación 2.49 tiene asociado un circuito equivalente (ver figura 2.25), cuya principal novedad es la inclusión de un nuevo elemento que da cuenta de las pérdidas por recombinación en el absorbedor.

El modelo de Merten-Asensi et al., que será el empleado en este trabajo, claramente separa los efectos relacionados a la tecnología del dispositivo (R_s , R_p , etc) de aquellos efectos asociados a la física de la unión p-i-n (determinados por $\mu\tau_{eff}$). De esta forma, es posible resolver algunos de los problemas descritos anteriormente al emplear el modelo de una exponencial para el análisis de curvas JV en iluminación (ver subsección 2.3.2.d).

Con este nuevo modelo, los parámetros extraídos a partir de la característica de oscuridad permanecerán constantes durante el proceso de ajuste de la curva en iluminación, utilizando como única variable en el algoritmo el valor del producto mu-tau efectivo.

Para concluir, es importante resaltar que la dependencia con el nivel de irradiancia indicada en la función de colección $\chi(V, E)$, no aparece explícitamente en la ecuación 2.49. Sin embargo, como se mostrará más adelante, experimentalmente se observa que el $\mu\tau_{eff}$ varía con la intensidad luminosa (ver subsección 4.3.1.b).

El metodo VIM

Merten y Asensi et al. [62] fueron más allá y desarrollaron un método experimental para determinar de forma analítica el valor del $\mu\tau_{eff}$. Este método recibe el nombre de VIM (por sus siglas en inglés *Variable Illumination Measurement*), y en esencia consiste en medir a diferentes niveles de irradiancia la característica JV del dispositivo bajo examen. Originariamente fue desarrollado para estudiar la evolución del efecto Staebler-Wronski en células solares de silicio amorfo.

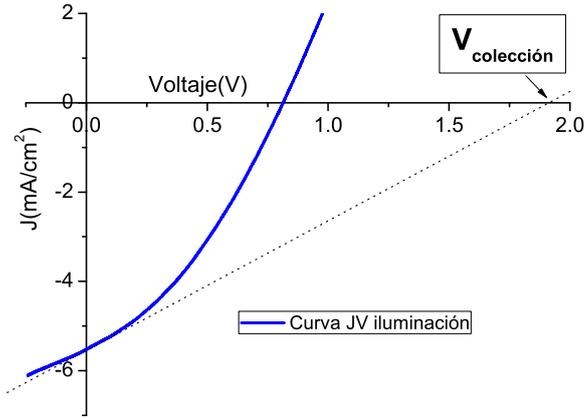


Figura 2.26: Tensión de colección para un dispositivo p-i-n flexible no optimizado. Gráficamente la $V_{coleccion}$ define el punto de intersección de las tangentes en el punto de cortocircuito de cada una de las curvas JV obtenidas con el método VIM (tangentes que serían paralelas en el caso ideal).

El potencial del método VIM radica en el modelo con el que se complementa. En concreto, Merten y Asensi et al. fueron capaces de percibir la existencia de una relación directa entre la resistencia en el punto de cortocircuito, R_{sc} , y la capacidad de colección de portadores de la célula solar. Para estudiar dicha relación basta con determinar el valor de R_{sc} obtenido a partir de la ecuación 2.49, cuando el efecto de R_s y R_p es despreciado

$$R_{sc} \approx \mu\tau_{eff} \left(\frac{V_{bi}^*}{L} \right)^2 / J_{L0} \quad (2.50)$$

donde V_{bi}^* se ha definido como

$$V_{bi}^* = V_{bi} + \frac{L^2}{\mu\tau_{eff}} \quad (2.51)$$

Merten y Asensi et al. particularizaron estas expresiones al caso de dispositivos p-i-n de alta eficiencia, en los cuales se puede asumir que $\chi \approx 1$, condición esta que a su vez da validez a las siguientes aproximaciones: $J_{L0} \approx J_{sc}$ y $V_{bi}^* \approx V_{bi}$. Con ellas, de la ecuación 2.50 puede extraerse que el producto $R_{sc} \cdot J_{sc}$ es una función lineal con el $\mu\tau_{eff}$. Dicho producto, constituye en sí mismo

un nuevo parámetro denominado *tensión de colección*, $V_{coleccion}$ [67][68], cuyo valor se puede demostrar que es inversamente proporcional a la corriente de recombinación en el absorbedor, J_{rec} , en condiciones de cortocircuito. Así pues, una alta tensión de colección, es una garantía de que la mayor parte de los pares electrón-hueco fotogenerados conseguirán alcanzar los extremos del dispositivos, contribuyendo de forma efectiva a la generación de corriente.

$$V_{coleccion} = R_{sc} \cdot J_{sc} = \mu\tau_{eff} \cdot (V_{bi}/L)^2 \propto [J_{rec}(V = 0)]^{-1} \quad (2.52)$$

Un *diagrama VIM* (ver figura 2.27) consiste básicamente en una representación $\log(R_{sc})$ vs. $\log(J_{sc})$. Su análisis sobre la base de la ecuación 2.50 para el caso de células de alta eficiencia, permite extraer la $V_{coleccion}$ y el $\mu\tau_{eff}$ a partir de la región lineal que generalmente se observa para niveles de irradiancia intermedios. De este modo el método VIM proporciona información sobre la calidad del absorbedor y su estado de degradación (es decir sobre la densidad de defectos N_d), así como sobre la heterogeneidad del campo eléctrico de arrastre (implícita en el cociente V_{bi}/L).

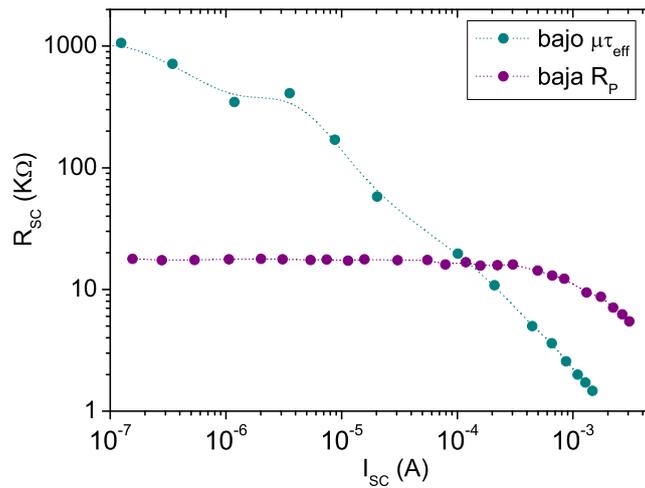


Figura 2.27: Diagrama VIM para el caso de dispositivos p-i-n de silicio amorfo de baja eficiencia. En la comparativa se muestra el caso de una célula solar cuyo campo eléctrico es especialmente débil, lo que provoca un rápido aumento de la recombinación con el nivel de iluminación (bajo $\mu\tau_{eff}$). En el segundo dispositivo la capacidad de arrastre es mucho mayor como se observa a altos niveles de irradiancia, pero el dispositivo posee una baja resistencia paralelo, probablemente causada por la existencia de algún tipo de cortocircuito.

Fuera de esta región lineal, para niveles bajos de irradiancia, la recombinación está dominada por la resistencia paralelo de la célula (como en las células solares *clásicas*). En este caso, el diagrama VIM permite de algún modo visualizar y discernir la contribución que los cortocircuitos físicamente reales (asociados a R_p) tienen en la pérdida de rendimiento del dispositivo. Es por ello que este método se muestra como una valiosa herramienta para la detección rápida y barata

de células y módulos de silicio amorfo defectuosos, razón por la cual se continua empleando hasta hoy día [68].

2.3.2.f. Método J-V-T-E para la determinación de V_{bi}

Como se ha comentado anteriormente, el potencial interno de una dispositivo p-i-n, define la intensidad de su campo eléctrico de arrastre. De este modo, el rendimiento de la célula solar dependerá en gran medida del valor de V_{bi} , hecho este que motiva el interés por su estudio.

Idealmente, dicho parámetro está determinado únicamente por las propiedades optoelectrónicas de los materiales que conforman la estructura p-i-n. Conocida la energía de activación del emisor frontal, E_A^P , y posterior, E_A^N , así como la energía de gap del absorbedor, E_{gap}^I , el potencial interno viene dado por la expresión

$$V_{bi} = E_{gap}^I - E_A^P - E_A^N \quad (2.53)$$

Sin embargo, en la práctica los valores experimentales para V_{bi} son claramente inferiores a los obtenidos a partir de la ecuación 2.53. Este hecho, parece estar relacionado con la calidad de las interfaces en la estructura p-i-n, y concretamente con la posible formación de dipolos eléctricos que reducirían el valor del potencial máximo teórico [69][70]. Así pues, aparecen motivos adicionales por los que la medida del potencial interno puede ser relevante.

Existen múltiples métodos para la determinación de V_{bi} , pero en este trabajo se ha optado por recurrir al *método J-V-T-E*[71]. Su principal ventaja estriba en que para ser implementado, únicamente se requiere de herramientas habitualmente empleadas en la caracterización de dispositivos fotovoltaicos, como por ejemplo, un simulador solar. Grosso modo, podríamos decir que el método J-V-T-E consiste en la aplicación del método VIM variando la temperatura del dispositivo. Sin embargo, en esta ocasión, no es la resistencia en el punto de cortocircuito, sino las parejas J_{sc} - V_{oc} obtenidas para cada nivel de irradiancia y temperatura, las que contienen la información que permite a posteriori extraer V_{bi} .

Hegedus et al. desarrollaron un modelo empírico que relacionaba el potencial interno, con otros parámetros de la célula de a-Si:H. Para ello se basaban en la observación de que en los dispositivos p-i-n de alta eficiencia, la representación $\text{Log}_e(J_{sc})$ vs. V_{oc} mostraba un comportamiento muy lineal a pesar de que el principio de superposición no era estrictamente válido [72](ver explicación detallada en sección 2.3.4.b-Validación del sistema de medida).

De esta forma, el ajuste lineal de las series de datos (obtenidas a diferentes temperaturas), proporcionaban la evolución con T de la corriente de saturación en iluminación, $J_s^{\text{iluminación}}$ (véase ecuación 2.55). Apoyándose además en las observaciones que sugieren que la corriente en directa del diodo está controlada por la recombinación en la interfaz frontal, Hegedus et al. modelizaron esta dependencia con la temperatura según la siguiente ecuación [73]:

$$J_s^{\text{iluminación}} = J_0 \exp\left(\frac{-qV_{bi}}{kT}\right) \quad (2.54)$$

donde J_0 es un prefactor invariante con T .

De este modo, la expresión 2.54 permite calcular el potencial interno del dispositivo a partir de la representación de Arrhenius de $J_s^{iluminación}$.

2.3.3. Sistema de degradación de células solares

El modelo de recombinación en el absorbedor muestra la repercusión que la densidad de enlaces no saturados ($\mu\tau \propto 1/N_d$) tiene en la eficiencia final de los dispositivos p-i-n [62]. Como consecuencia del efecto Staebler-Wronski, la concentración de estos defectos aumenta con el tiempo de exposición a la luz solar hasta alcanzar un punto de saturación (ver subsecciones 1.3.1 y 3.1.1.b). Por tanto, estudiando la evolución temporal de la curva JV en iluminación es posible, por una parte analizar el proceso de degradación del absorbedor como parte de la célula (y no como una lámina individual a través σ_{ph}), y por otra cuantificar su influencia sobre los parámetros característicos de la célula solar.

Para ello se recurrió a un sencillo montaje experimental que permite mantener controladas las condiciones en las que tendrá lugar la degradación. Es importante resaltar que como tal, este sistema de degradación no está diseñado para la caracterización de células solares.

El montaje esta compuesto por una caja metálica dentro de la cual se ha dispuesto una lámpara OSRAM del tipo HOI-R de 250W. Este tipo de fuente de iluminación se caracteriza por presentar una elevada potencia de emisión, así como una irradiancia espectral bastante parecida al estándar AM1.5G, considerando que no se trata de un simulador solar (ver figura 2.28). Además, la alimentación de la lámpara dispone de un contador que permite determinar el tiempo transcurrido desde el inicio de la degradación.

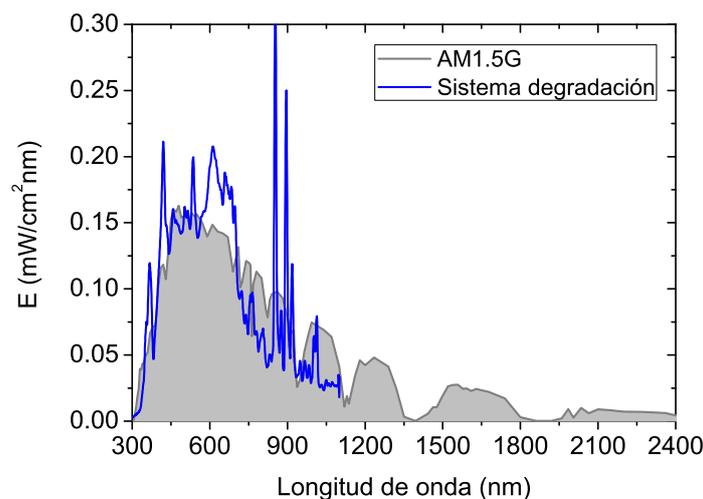


Figura 2.28: Comparativa entre la irradiancia espectral estándar AM1.5G y la proporcionada por el sistema de degradación. Esta última fue obtenida empleando un espectroradiómetro.

El sistema cuenta con una plataforma ajustable en altura donde se disponen las células solares. De esta forma el nivel de irradiancia puede controlarse variando la distancia plataforma-lámpara. Mediante un patrón de calibración, dicho nivel de irradiancia se ajustó a 100 mW/cm^2 .

Así mismo, el habitáculo dispone de una pareja de ventiladores para la refrigeración que permiten que la temperatura sobre la plataforma se mantenga en torno a los $40 \text{ }^\circ\text{C}$. De este modo, se evita el recocido del dispositivo durante el proceso de degradación, impidiendo la recuperación del producto μ -tau del absorbedor por efecto térmico.

2.3.4. Sistema para la medida de la característica JV bajo luz monocromática de intensidad variable

Hasta el momento se han presentado las dos técnicas más extendidas en el campo de la caracterización de dispositivos fotovoltaicos. De una manera muy resumida, podríamos decir que los sistemas de respuesta espectral aprovechan las virtudes de la luz monocromática para analizar el comportamiento de la célula solar a diferentes profundidades, es decir, localizando aquellas regiones del dispositivo en las que la generación de corriente es limitada. Por su parte, los sistemas de caracterización JV con luz blanca aprovechan la posibilidad de polarizar la célula fotovoltaica en un amplio intervalo de voltajes, lo que mediante el uso de modelos que describen el comportamiento de la corriente con la tensión aplicada, permite determinar el tipo de pérdidas que limitan el rendimiento del dispositivo.

Ambos sistemas de caracterización ofrecen información complementaria sobre la célula solar bajo estudio. No obstante, uno puede plantearse la posibilidad de desarrollar un sistema experimental que fusione las cualidades de estas dos técnicas.

Este ha sido uno de los objetivos planteados en este trabajo, dando como resultado el desarrollo de un *sistema de medida de curvas JV con luz monocromática de intensidad variable*. Entre las principales virtudes de este sistema de caracterización de células solares cabría destacar

- La posibilidad de analizar la dependencia espectral de la curva JV al completo, y por tanto de parámetros como R_{sc} , FF , V_{oc} , etc (y no solo de J_{sc} como ocurre en los sistemas de respuesta espectral).
- La posibilidad de estudiar posibles efectos no lineales con el nivel de irradiancia empleando luz monocromática de diferentes longitudes de onda (y no sólo con luz blanca como ocurre en los sistemas de caracterización JV estándar).

Teniendo en cuenta estos puntos, es fácil percibir que una de las consecuencias inmediatas que trajo el desarrollo de este sistema experimental, fue la posibilidad de extender el método VIM de Merten-Asensi et al. al caso de luz monocromática. La aplicación del mismo se mostrará en detalle más adelante (ver capítulo 4.1).

2.3.4.a. Sistema experimental

El nuevo sistema experimental desarrollado ¹ está dispuesto siguiendo un esquema similar al de los equipos de caracterización JV estándar (véase la figura 2.29).

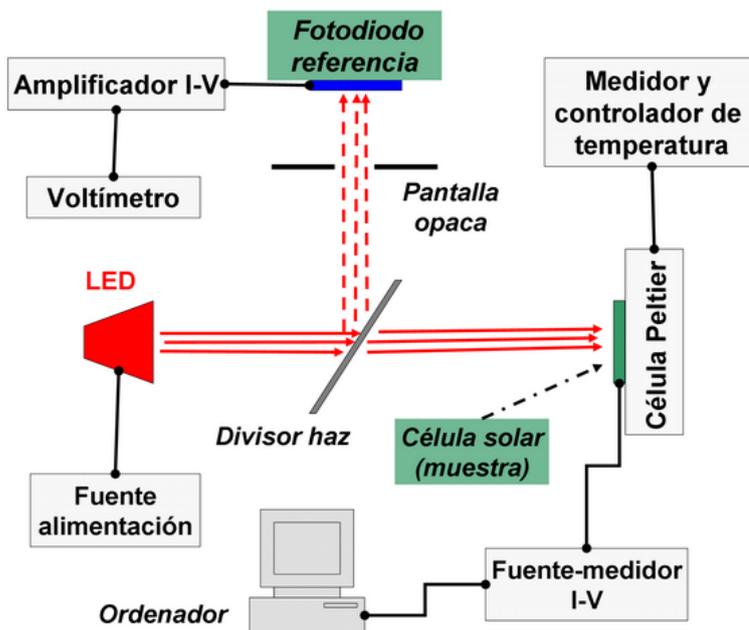


Figura 2.29: Esquema del sistema experimental desarrollado para la medida de curvas JV bajo luz monocromática de intensidad variable.

El dispositivo bajo estudio es colocado sobre la superficie eléctricamente refrigerada de una célula Peltier. De este modo la temperatura de la célula fotovoltaica puede ser controlada, mientras se monitoriza mediante la combinación de un termopar con un equipo medidor FLUKE.

Las células solares son polarizadas y caracterizadas mediante un sistema fuente-medidor Keithley 2602. Este equipo combina en la misma unidad una fuente de voltaje (capaz de aplicar tensiones hasta ± 40 V) y un medidor corriente-voltaje de alta resolución (capaz de medir corrientes del orden de 10 pA). El control de este aparato se realiza mediante un software de ordenador desarrollado en LabWindows-CVI para este propósito. Dicho programa permite controlar el intervalo de voltaje, el paso, el retardo en la medida, y la frecuencia de repetición de la misma.

Como fuente de iluminación se han empleado distintos tipos de LEDs (por sus siglas en inglés *Light Emitting Diodes*) comercialmente disponibles. Este tipo de dispositivos han demostrado

¹El autor y el director de esta memoria de investigación quieren agradecer aquí las facilidades ofrecidas por el Dr. José Lorenzo Balenzategui (compañero de la Unidad de Energía Solar Fotovoltaica del CIEMAT) para el montaje en su laboratorio, y con su equipamiento, de este sistema experimental. Así mismo, le reconocen la idea original del montaje, y su colaboración en la interfaz gráfica del programa de control.

previamente [74][75][76] su fiabilidad y alto rendimiento como fuentes de iluminación en el laboratorio. En concreto se ha recurrido a la serie LXHL-PM02 de LEDs de la empresa Phillips para el intervalo visible, y a la serie HIRL500 de la empresa HERO para el intervalo NIR. El tipo de LEDs seleccionado se caracteriza por poseer un ancho de banda espectral pequeño (del orden de $20\text{-}30\text{ nm}$), un haz de emisión bastante estrecho (del orden de 5° a 10°), y potencias de emisión máxima altas (del orden de 1000 mcd para los LEDs en el intervalo VIS, y 100 mW en el intervalo IR).

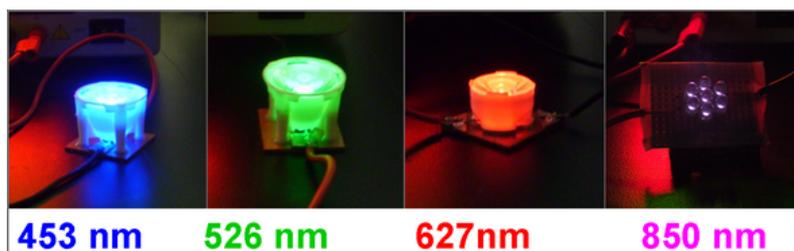


Figura 2.30: Imagen de las fuentes de iluminación LED empleadas en el nuevo sistema de caracterización de células solares. Los LEDs empleados en el intervalo visible permitían el uso de reflectores especialmente diseñados para focalizar su emisión.

Para este trabajo se escogieron cuatro longitudes de onda diferentes para el pico de emisión, $\lambda_p = 453, 526, 627, 850\text{ nm}$ (ver figura 2.30). De esta forma se consigue barrer el intervalo de respuesta espectral típico de una célula de silicio amorfo, permitiendo además analizar de forma aislada las contribuciones de la región frontal y posterior de este tipo de dispositivos.

Con objeto de aprovechar al máximo la emisión LED, estos dispositivos fueron provistos de óptica y reflectores que permitían focalizar la potencia luminosa sobre el plano de medida.

Los niveles de irradiancia típicos sobre el dispositivo bajo estudio, variaron entre $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ y $10\text{mW}/\text{cm}^2$. El valor de dicha potencia es controlado mediante la variación de la corriente de alimentación del LED.

Para obtener un flujo de fotones lo más estable posible en todo el intervalo de potencias, se recurrió a una fuente de corriente-tensión estabilizada modelo ELC AL781NX.

La curva de irradiancia espectral de cada uno de estos LEDs fue caracterizada empleando un espectroradiómetro tipo LICOR LI-1800.

Para la determinación del nivel de irradiancia en el plano de medida se recurrió a una pareja de fotodiodos Hamamatsu modelos S1226 y S1227. Este tipo de fotodiodos están específicamente diseñados para fotometría, y se caracterizan por su alta linealidad desde muy bajos niveles de irradiancia.

El primero de ellos fue empleado como fotodiodo de referencia. Empleando un divisor de haz dispuesto a 45° , una pequeña porción de la intensidad luminosa es dirigida sobre dicho fotodiodo. La señal producida por el mismo es filtrada y amplificada mediante un amplificador modelo

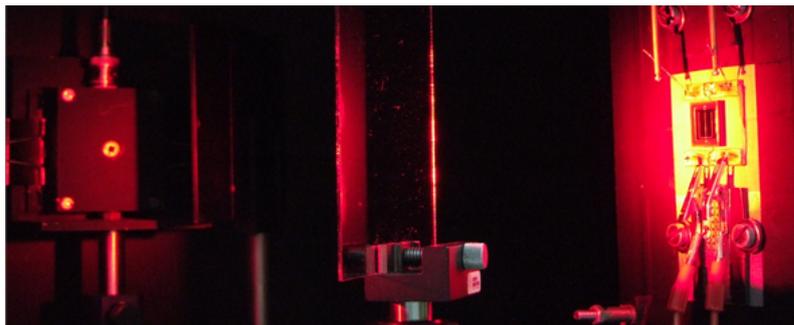


Figura 2.31: Con objeto de obtener resultados consistentes es necesario un control preciso del nivel de irradiancia sobre la muestra. El sistema recurre a una pareja de fotodiodos de silicio de alta linealidad para la calibración y monitorización de la intensidad luminosa.

Stanford Research Systems SR570. La señal resultante es registrada en cada medida con un voltímetro, lo que permite a posteriori determinar el nivel de irradiancia en el plano de medida una vez calibrado el sistema.

Precisamente el fotodiodo Hamamatsu S1227, con un área de 1 cm^2 (valor estándar para células de laboratorio) fue empleado como célula patrón de calibración. Su respuesta espectral absoluta fue previamente determinada caracterizando repetidas veces, y posteriormente promediando, la curva de respuesta espectral relativa y la característica JV en iluminación $AM1.5G$. De este modo, combinando esta SR_{abs} con la curva de irradiancia espectral del LED utilizado en cada momento es posible determinar, en virtud de la ecuación 2.24, el nivel de irradiancia en el plano de medida a partir de la corriente de cortocircuito proporcionada por el fotodiodo de calibración.

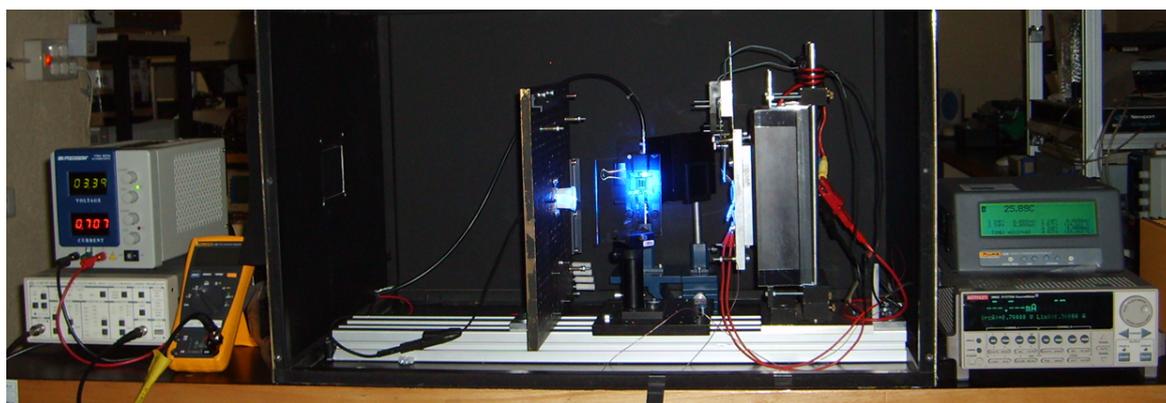


Figura 2.32: Imagen del montaje experimental desarrollado en la que se muestran los distintos elementos que lo componen.

Todos los elementos ópticos del sistema de medida, fueron dispuestos en el interior de una caja negra, con objeto de minimizar el ruido procedente de fuentes externas de luz (ver figura 2.32).

2.3.4.b. Validación del sistema experimental. Posibles fuentes de error

Procedimiento de medida

La caracterización de células solares en el nuevo sistema experimental, se efectuó siempre siguiendo un procedimiento estándar como el descrito a continuación.

En primer lugar se selecciona y coloca el LED de la longitud de onda de emisión deseada sobre su soporte. Con la célula solar a una temperatura estable de 25°C, se realiza la medida de la curva JV en condiciones de oscuridad, y se registra la *tensión de offset* proporcionada por el fotodiodo de referencia.

Hecho esto se fija la intensidad luminosa al nivel deseado y se graba la característica JV del dispositivo. El proceso se repite incrementando progresivamente el nivel de corriente del LED hasta el valor máximo permitido, mientras se registra simultáneamente el voltaje de referencia. El valor de esta $V_{referencia}$, tendrá que ser corregida a posteriori con la tensión de offset.

Llegados a este punto la característica JV en oscuridad es adquirida nuevamente con objeto de verificar que no existe ninguna diferencia apreciable entre diferentes periodos de la medida, y que por tanto los resultados son fiables. De lo contrario, ello podría ser indicativo de posibles defectos en el cableado o conexionado, problemas en algún equipo de medida, o simplemente degradación de la célula solar a consecuencia de la continua polarización inversa a la que se ve sometida en el proceso.

Finalmente el proceso se repite empleando el fotodiodo de calibración S1227. De este modo será posible extraer una curva $V_{referencia}(mV)$ vs. $E(mW/cm^2)$, que permitirá conocer el nivel de irradiancia incidente sobre la célula bajo estudio. La calibración se efectúa cada vez que se modifica algún elemento óptico del sistema (por ejemplo cambio de un LED a otro).

Validación del sistema de medida

Como se mostró anteriormente los componentes del sistema fueron seleccionados con objeto de minimizar la incertidumbre en la medida. Por otra parte, la sencillez del propio montaje reducía la posibilidad de introducir errores en la caracterización. No obstante, y a pesar de todo esto, el correcto funcionamiento del sistema experimental debía ser verificado.

Para ello se efectuó el análisis de una célula solar cuyo comportamiento debía ser a priori muy próximo al del caso ideal, descrito por el modelo de una exponencial (ver subsección 2.3.2.b). De esta forma, la observación de resultados que se desviasen claramente del comportamiento ideal, podrían ser un indicativo de problemas en el sistema de caracterización.

Con este propósito se seleccionó un dispositivo de AsGa fabricado por el Instituto Fraunhofer de Alemania. Esta célula desarrollada mediante técnica MBE (por sus siglas en inglés *Molecular*

Beam Epitaxy) debía mostrar una respuesta muy lineal, independientemente de las condiciones de caracterización empleadas.

Existen múltiples formas de poner a prueba la linealidad de una célula solar. Una de ellas consiste en verificar que la fotogeneración de corriente no depende de la tensión aplicada al dispositivo.

Para ello basta con evaluar la derivada dJ/dV de la curva en iluminación frente a la tensión aplicada V . Si efectivamente $J_L \neq f(V)$, de la ecuación 2.34 es fácil extraer que la función $dJ/dV(V)$ será constante en el intervalo de voltajes en el que la derivada del término del diodo en oscuridad sea despreciable.

En la figura 2.33 se muestra claramente como en un intervalo de polarizaciones muy amplio (desde $-2V$ hasta $+0.25V$), la fotocorriente generada por la célula AsGa era constante. De hecho la resistencia paralelo no parecía verse alterada por la fotogeneración de portadores, permitiendo que las funciones $dJ/dV(V)$ en iluminación y oscuridad solapasen a la perfección.

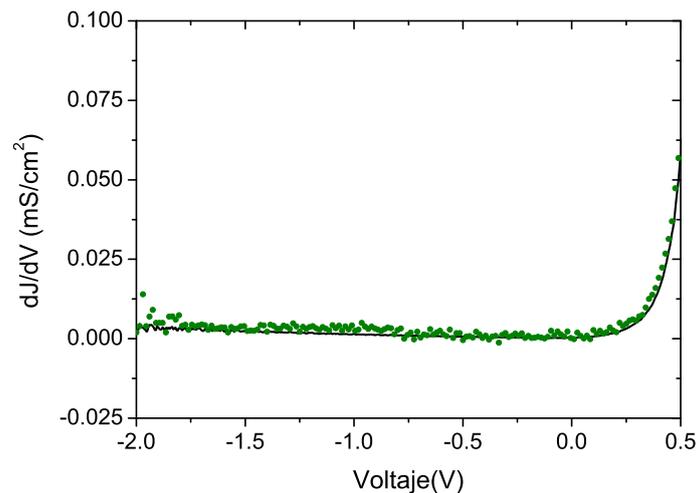


Figura 2.33: La célula de AsGa muestra una función dJ/dV independiente del nivel de irradiancia como es de esperar para un dispositivo cuasi-ideal. Este mismo comportamiento se observó independientemente de la longitud de onda y la intensidad de iluminación empleada.

Estos buenos resultados garantizaban que $J_L = J_{sc}$. De este modo, la corriente cortocircuito permitía profundizar en el estudio del comportamiento de la célula de AsGa. En concreto, otra importante propiedad de los dispositivos ideales es la existencia de una relación lineal entre la fotocorriente y el nivel de irradiancia incidente. Por su propia definición, dicha constante de proporcionalidad para una determinada longitud de onda corresponderá al valor de la respuesta espectral absoluta para esa λ (véase ecuación 2.24). Así pues, la J_{sc} normalizada al valor de respuesta espectral relativo para la longitud de onda de pico del LED empleado, debía mostrar

una dependencia lineal con la intensidad luminosa, y el mismo resultado independientemente de la λ empleada.

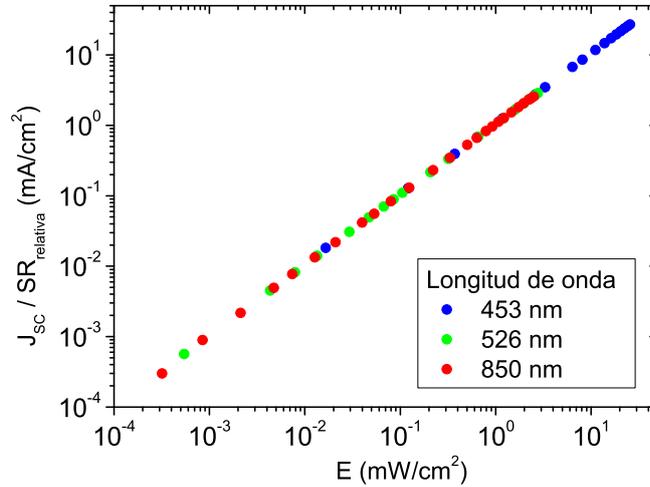


Figura 2.34: La corriente de cortocircuito generada por el dispositivo AsGa muestra un comportamiento lineal con el nivel de irradiancia determinado tras la calibración del sistema. Al normalizar por la respuesta espectral absoluta del dispositivo para cada longitud de onda, se obtiene un perfecto solape entre las diferentes curvas.

Efectivamente, tal y como se muestra en la figura 2.34, este fue el comportamiento encontrado al analizar la célula de AsGa en el nuevo sistema experimental. Es importante destacar que la linealidad se mantenía en un intervalo muy amplio, en el que tanto el nivel de irradiancia determinado gracias al fotodiodo de referencia, como los valores de corriente registrados por el equipo fuente-medidor, podían variar más de cuatro ordenes de magnitud. Por otra parte, al combinar estos datos con aquellos obtenidos a partir del equipo de respuesta espectral descrito en 2.3.1.b, los resultados presentados en la figura 2.34 tenían un valor añadido en el proceso de validación del nuevo sistema de caracterización.

La tercera prueba que completaba el estudio sobre el dispositivo de AsGa, y ratificaba el correcto funcionamiento del sistema experimental, se basaba en el principio de superposición descrito en la sección 2.3.2.b. La ecuación 2.31 aplicada en el punto de circuito abierto, y teniendo en cuenta que en un dispositivo ideal $J_L = J_{sc}$, se puede reescribir como

$$J_{sc} = J_s \cdot \left[\exp\left(q \cdot \frac{V_{oc}}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.55)$$

Esta expresión tiene la misma forma que la función $J_{oscuridad}(V)$, lo que implica que las parejas $J_{sc} - V_{oc}$ determinadas a distintos niveles de irradiancia deberían coincidir con los pares $J - V$ de la curva característica de oscuridad.

Nuevamente, y como ocurriera anteriormente, el acuerdo entre teoría y resultados experimentales era realmente bueno. En la figura 2.35 se puede observar claramente como independiente-

mente de la longitud de onda empleada, y de la porción de la curva de oscuridad barrida (asociada a un determinado intervalo de niveles de irradiancia), el principio de superposición se cumplía con gran exactitud.

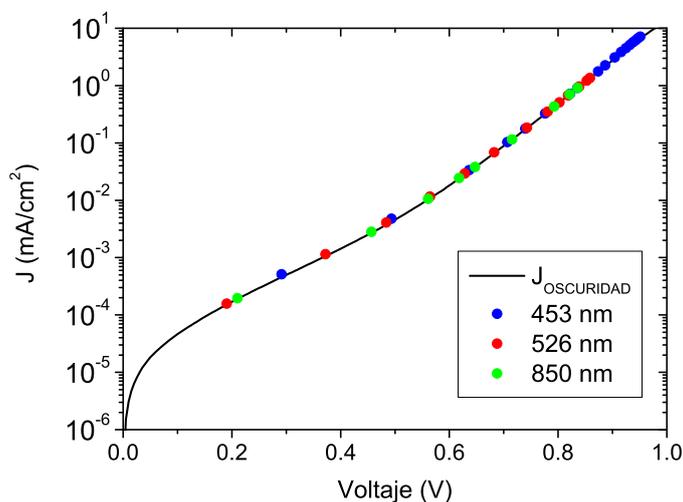


Figura 2.35: El principio de superposición se verifica correctamente en un intervalo amplio de niveles de irradiancia, e independientemente de la longitud de onda de iluminación empleada.

Una vez validado dicho sistema experimental, el trabajo con el mismo se ha centrado principalmente en el estudio del comportamiento de los dispositivos p-i-n de silicio amorfo, en función de las condiciones de iluminación, tal y como se mostrará especialmente en la sección 4.1.

Posibles fuentes de error

A pesar de los excelentes resultados obtenidos durante el proceso de validación, existían determinadas fuentes de error que podían repercutir en el análisis de los resultados. Su efecto variaba en función del parámetro bajo estudio en la célula solar, y de la precisión requerida. En concreto, la experiencia mostraba que tres contribuciones como las más relevantes al error en la medida.

- *Reflexión interna de luz procedente del LED:* Aunque el sistema estaba aislado de cualquier tipo de luz parásita procedente del exterior, existía otro problema asociado al hecho de que la emisión del LED no era unidireccional.

Parte de la radiación se reflejaba en las paredes del sistema, en el plano de medida, e inclusive sobre la superficie de la célula bajo estudio. Esto podía dar lugar a un ruido de fondo en la señal proporcionada por el fotodiodo de referencia, ruido que era más importante cuanto mayor resultaba ser la intensidad luminosa.

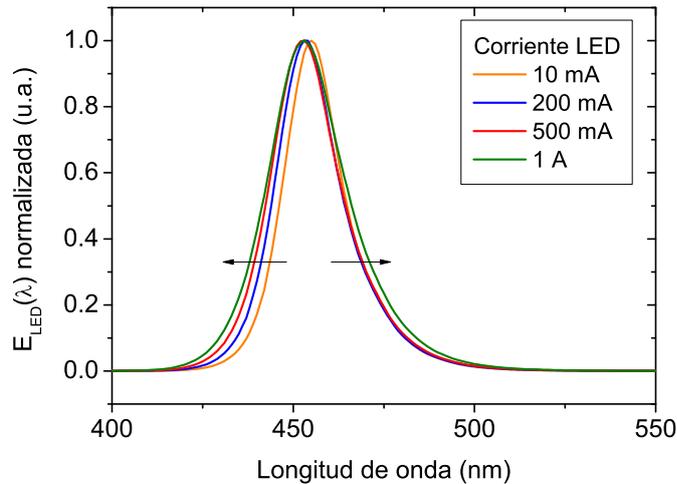


Figura 2.36: El espectro de emisión de los LEDs, determinado mediante un espectroradiómetro, muestra una cierta dependencia con la corriente de alimentación. No obstante el efecto de estas variaciones es despreciable.

A pesar de que el propio proceso de calibración era capaz de eliminar la influencia de este fenómeno en la determinación del nivel de irradiancia, se tomaron ciertas precauciones para minimizar su efecto. Así por ejemplo, se instaló una pantalla opaca delante del fotodiodo de referencia con objeto de filtrar la luz procedente del divisor de haz, se oscureció cualquier superficie del montaje susceptible de reflejar luz, y como ya se mencionó, los LEDs fueron provistos de reflectores que permitían que la emisión fuera mucho más direccional.

- *Inestabilidad en el nivel de irradiancia:* La experiencia con el sistema de caracterización mostraba que desde que se imponía una intensidad de corriente al LED, transcurría un pequeño intervalo de tiempo hasta que el nivel de irradiancia se estabilizaba.

Este efecto podía modificar la forma original de la curva JV medida si no se tomaban las debidas precauciones. En principio, puesto que la intensidad luminosa es monitorizada permanentemente con el fotodiodo de referencia, bastaba con esperar un tiempo prudencial hasta obtener una V_{ref} estable, así como efectuar la medida de la característica de iluminación a una velocidad relativamente alta.

No contentos con esto, y a sabiendas de que el origen de este fenómeno estaba relacionado con la estabilización térmica del propio LED, estas fuentes de iluminación fueron dispuestas sobre placas de cobre que actuaban a modo de disipadores, favoreciendo la transmisión de calor mediante el uso de pasta térmica. De esta forma se minimizaba el tiempo de estabilización

- *Variación en el espectro de emisión:* El análisis de la curva de irradiancia espectral relativa de los LEDs, determinada con el espectroradiómetro, mostraba una pequeña variación con

la intensidad de corriente de alimentación.

Así, por ejemplo, el aumento de este parámetro se traduciría en un desplazamiento del pico de emisión hacia longitudes de onda más cortas, así como en un ligero aumento de la anchura a mitad de altura (ver figura 2.36). El efecto que estas variaciones podían tener en la característica *JV* es difícil de cuantificar pues dependerá de la sensibilidad espectral del parámetro analizado en la célula solar. No obstante, incluso en el peor de los casos, los cambios en la longitud de onda de pico y la anchura del mismo son inferiores a 10 nm, por lo que es de esperar que su efecto sea despreciable.

Bibliografía

- [1] R.E.I. Schropp and Miro Zeman. *Amorphous and Mycrocrystalline Silicon Solar Cells (Modeling, Materials and Device Technology)*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
- [2] K. Tanaka. *Glow-discharge hydrogenated amorphous silicon*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [3] A. Luque and S. Hegedus, editors. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [4] Wilfried G.J.H.M. van Sark. *Thin Films and Nanostructures*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [5] A. Matsuda. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas. *Thin Solid Films*, 337(1-2):1–6, January 1999.
- [6] P. KOUNAVIS, D. MATARAS, N. SPILIOPOULOS, E. MYTILINEOU, and D. RAPA-KOULIAS. Influence of plasma conditions on the defect formation mechanism in amorphous hydrogenated silicon. *Journal of Applied Physics*, 75(3):1599–1606, February 1994.
- [7] S. ISHIHARA, M. KITAGAWA, T. HIRAO, K. WASA, T. ARITA, and K. MORI. Effects of discharge parameters on deposition rate of hydrogenated amorphous-silicon for solar-cells from pure sih4 plasma. *Journal of Applied Physics*, 62(2):485–491, July 1987.
- [8] J. J. Gandía. *CÉLULAS SOLARES BASADAS EN ALEACIONES DE SILICIO AMORFO Y MICROCRISTALINO*. PhD thesis, Universidad Complutense Madrid, 2007.
- [9] E. A. DAVIS and N. F. MOTT. Conduction in non-crystalline systems .5. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22(179):903–&, 1970.
- [10] A.V. Shah. *Thin-Film silicon solar Cells (Engineering science: Micro- and Nanotechnology)*. EPFL Press, 2010.

- [11] P. Stulik and J. Singh. A simple method to simulate the influence of defects on the short circuit current in amorphous silicon solar cells. *Journal of Non-crystalline Solids*, 226(3):299–303, June 1998.
- [12] J.M. River J. Cárabe, J.J. Gandía and R. Jiménez. 16th European PVSEC, Glasgow, Session Ref. N°: VB1/40., 2000.
- [13] Standard tables for terrestrial solar spectral irradiance at air mass 1.5 for a 37° tilted surface (e982) . Annual Book of ASTM Standards, volume 12.02, 1987.
- [14] M. VANECEK, J. KOCKA, J. STUHLIK, Z. KOZISEK, O. STIKA, and A. TRISKA. Density of the gap states in undoped and doped glow-discharge a-si-h. *Solar Energy Materials*, 8(4):411–423, 1983.
- [15] K. PIERZ, H. MELL, and J. TERUKOV. Subbandgap absorption in a-si-h from photoconductivity spectra. *Journal of Non-crystalline Solids*, 77-8:547–550, December 1985.
- [16] Hellmut Fritzsche, editor. *Amorphous silicon and related materials - Advances in disordered semiconductors vol.1*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1989.
- [17] Marieke Katherine van Veen. *TANDEM SOLAR CELLS DEPOSITED USING HOT-WIRE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*. PhD thesis, Utrecht University, 2003.
- [18] N. WYRSCH, F. FINGER, T. J. MCMAHON, and M. VANECEK. How to reach more precise interpretation of subgap absorption-spectra in terms of deep defect density in a-si-h. *Journal of Non-crystalline Solids*, 137:347–350, December 1991.
- [19] D. RITTER, E. ZELDOV, and K. WEISER. Steady-state photocarrier grating technique for diffusion length measurement in photoconductive insulators. *Applied Physics Letters*, 49(13):791–793, September 1986.
- [20] D. RITTER, K. WEISER, and E. ZELDOV. Steady-state photocarrier grating technique for diffusion-length measurement in semiconductors - theory and experimental results for amorphous-silicon and semiinsulating gaas. *Journal of Applied Physics*, 62(11):4563–4570, December 1987.
- [21] G. D. CODY, C. R. WRONSKI, B. ABELES, R. B. STEPHENS, and B. BROOKS. Optical characterization of amorphous-silicon hydride films. *Solar Cells*, 2(3):227–243, 1980.
- [22] R. W. Collins, A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. J. Koval, Y. Lee, J. M. Pearce, and C. R. Wronski. Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and micro crystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78(1-4):143–180, July 2003.

- [23] H. KAKINUMA, S. NISHIKAWA, T. WATANABE, and K. NIHEI. Intrinsic stress and hydrogen-bonding in glow-discharge amorphous-silicon films. *Journal of Applied Physics*, 59(9):3110–3115, May 1986.
- [24] T. Nishimoto, M. Takai, H. Miyahara, M. Kondo, and A. Matsuda. Amorphous silicon solar cells deposited at high growth rate. *Journal of Non-crystalline Solids*, 299:1116–1122, April 2002.
- [25] M. H. BRODSKY, M. CARDONA, and J. J. CUOMO. Infrared and raman-spectra of silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow-discharge and sputtering. *Physical Review B*, 16(8):3556–3571, 1977.
- [26] G. LUCOVSKY, R. J. NEMANICH, and J. C. KNIGHTS. Structural interpretation of the vibrational-spectra of a-si-h alloys. *Physical Review B*, 19(4):2064–2073, 1979.
- [27] A. A. LANGFORD, M. L. FLEET, B. P. NELSON, W. A. LANFORD, and N. MALEY. Infrared-absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous-silicon. *Physical Review B*, 45(23):13367–13377, June 1992.
- [28] R.A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [29] H. WAGNER and W. BEYER. Reinterpretation of the silicon-hydrogen stretch frequencies in amorphous-silicon. *Solid State Communications*, 48(7):585–587, 1983.
- [30] A. H. MAHAN, P. RABOISSON, D. L. WILLIAMSON, and R. TSU. Evidence for microstructure in glow-discharge hydrogenated amorphous si-c alloys. *Solar Cells*, 21:117–126, June 1987.
- [31] L. I and M. S. WU. Deposition of hydrogenated amorphous-carbon and silicon carbon thin-films in low-energy rf magnetron plasmas. *Semiconductor Science and Technology*, 7(2):233–238, February 1992.
- [32] R. A. C. M. M. VANSWAAIJ, A. J. M. BERNTSEN, W. G. J. H. M. VANSARK, H. HE-
RREMANS, J. BEZEMER, and W. F. VANDERWEG. Local-structure and bonding states in a-si1-xcx-h. *Journal of Applied Physics*, 76(1):251–256, July 1994.
- [33] B. Akaoglu, K. Sel, I. Atilgan, and B. Katircioglu. Carbon content influence on the optical constants of hydrogenated amorphous silicon carbon alloys. *Optical Materials*, 30(8):1257–1267, April 2008.
- [34] G. Ambrosone, D. K. Basa, U. Coscia, and P. Rava. Correlation between structural and opto-electronic properties of a-si1-xcx:h films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 518(20):5871–5874, August 2010.

- [35] K. Durose, S. E. Asher, W. Jaegermann, D. Levi, B. E. McCandless, W. Metzger, H. Moutinho, P. D. Paulson, C. L. Perkins, J. R. Sites, G. Teeter, and M. Terheggen. Physical characterization of thin-film solar cells. *Progress In Photovoltaics*, 12(2-3):177–217, March 2004.
- [36] O.S. Heavens. *Optical Properties of Thin Solid Films*. London: Butterworth, 1955.
- [37] S. G. TOMLIN. Optical reflection and transmission formulae for thin films. *Journal of Physics D-applied Physics*, 1(12):1667–&, 1968.
- [38] Y. HISHIKAWA, N. NAKAMURA, S. TSUDA, S. NAKANO, Y. KISHI, and Y. KUWANO. Interference-free determination of the optical-absorption coefficient and the optical gap of amorphous-silicon thin-films. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 30(5):1008–1014, May 1991.
- [39] R. E. DENTON, S. G. TOMLIN, and R. D. CAMPBELL. Determination of optical-constants of thin-films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence. *Journal of Physics D-applied Physics*, 5(4):852–&, 1972.
- [40] J. L. HERNANDEZROJAS, M. L. LUCIA, I. MARTIL, G. GONZALEZDIAZ, J. SANTA-MARIA, and F. SANCHEZQUESADA. Optical analysis of absorbing thin-films - application to ternary chalcopyrite semiconductors. *Applied Optics*, 31(10):1606–1611, April 1992.
- [41] Rocío Barrio. *Células Solares de Heterounión de Silicio*. PhD thesis, Universidad Complutense, 2008.
- [42] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martinez. Estimation of the optical constants and the thickness of thin films using unconstrained optimization. *Journal of Computational Physics*, 151(2):862–880, May 1999.
- [43] M. Mulato, I. Chambouleyron, E. G. Birgin, and J. M. Martinez. Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data. *Applied Physics Letters*, 77(14):2133–2135, October 2000.
- [44] M.A. Green. *Solar Cells - Operating Principles, Technology and System Applications*. University of New South Wales, 1998.
- [45] T. Markvart and L. Castañer, editors. *Practical Handbook of Photovoltaics - Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2003.
- [46] V. L. DALAL and A. ROTHWARF. Simple measurement of absolute solar-cell efficiency - comment. *Journal of Applied Physics*, 50(4):2980–2981, 1979.
- [47] E. F. ZALEWSKI and J. GEIST. Solar-cell spectral response characterization. *Applied Optics*, 18(23):3942–3947, 1979.

- [48] J. S. HARTMAN and M. A. LIND. Spectral response measurements for solar-cells. *Solar Cells*, 7(1-2):147–157, 1982.
- [49] W.G.J.H.M. van Sark E.A. Alsema S. Silvester A.S.H. van der Heide R.W. Lof N.H. Reich, S.Y. Kan and R.E.I. Schropp. Weak light performance and spectral response of different solar cell types. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Barcelona, Spain, 2005.
- [50] J. METZDORF. Calibration of solar-cells .1. the differential spectral responsivity method. *Applied Optics*, 26(9):1701–1708, May 1987.
- [51] J. Metzdorf S. Winter, T. Wittchen. Primary reference cell calibration at the ptb based on an improved dsr facility. Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 2000.
- [52] S. S. Hegedus and W. N. Shafarman. Thin-film solar cells: Device measurements and analysis. *Progress In Photovoltaics*, 12(2-3):155–176, March 2004.
- [53] J. L. SHAY, S. WAGNER, R. W. EPWORTH, K. J. BACHMANN, and E. BUEHLER. Simple measurement of absolute solar-cell efficiency. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4853–4855, 1977.
- [54] Standard test method fro electrical performance of non-concentrator terrestrial photovoltaic cells using reference cells (e 948). Annual Book of ASTM Standards, vol 12.02 pp.524-533, 1993.
- [55] J. J. Gandía, J. Cárabe, F. Fabero, R. Jiménez, and J. M. Rivero. A new procedure for the accurate indoor measurement of solar-cell i-v characteristics. *International Journal of Solar Energy*, 21(4):243–256, 2001.
- [56] T. J. MCMAHON and K. SADLON. Errors in calculated air-mass 1 short-circuit currents due to non-linear responsivities. *Solar Cells*, 13(2):99–105, 1984.
- [57] A. Rothwarf. The superposition principle for current in solar cells. Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, p 1312, 1978.
- [58] F. A. LINDHOLM, J. G. FOSSUM, and E. L. BURGESS. Application of the superposition principle to solar-cell analysis. *Ieee Transactions On Electron Devices*, 26(3):165–171, 1979.
- [59] S. J. ROBINSON, A. G. ABERLE, and M. A. GREEN. Departures from the principle of superposition in silicon solar-cells. *Journal of Applied Physics*, 76(12):7920–7930, December 1994.
- [60] J. R. SITES and P. H. MAUK. Diode quality factor determination for thin-film solar-cells. *Solar Cells*, 27(1-4):411–417, October 1989.

- [61] M. Bashahu and P. Nkundabakura. Review and tests of methods for the determination of the solar cell junction ideality factors. *Solar Energy*, 81(7):856–863, 2007.
- [62] J. Merten, J. M. Asensi, C. Voz, A. V. Shah, R. Platz, and J. Andreu. Improved equivalent circuit and analytical model for amorphous silicon solar cells and modules. *Ieee Transactions On Electron Devices*, 45(2):423–429, February 1998.
- [63] D. S. H. CHAN, J. R. PHILLIPS, and J. C. H. PHANG. A comparative-study of extraction methods for solar-cell model parameters. *Solid-state Electronics*, 29(3):329–337, March 1986.
- [64] K. Araki and M. Yamaguchi. Novel equivalent circuit model and statistical analysis in parameters identification. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(3-4):457–466, February 2003.
- [65] R. S. CRANDALL. Modeling of thin-film solar-cells - uniform-field approximation. *Journal of Applied Physics*, 54(12):7176–7186, 1983.
- [66] J. HUBIN and A. V. SHAH. Effect of the recombination function on the collection in a p-i-n solar-cell. *Philosophical Magazine B-physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 72(6):589–599, December 1995.
- [67] C. Hof, N. Wyrsh, and A. Shah. Influence of electric field distortion and i-layer quality on the collection function of drift-driven a-si : H solar cells. *Journal of Non-crystalline Solids*, 266:1114–1118, May 2000.
- [68] A. V. Shah, F. Sculati-Meillaud, Z. J. Berenyi, O. M. Ghahfarokhi, and R. Kumar. Diagnostics of thin-film silicon solar cells and solar panels/modules with variable intensity measurements (vim). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1):398–403, January 2011.
- [69] L. Jiang, Q. Wang, E. A. Schiff, S. Guha, J. Yang, and X. M. Deng. Electroabsorption measurements and built-in potentials in amorphous silicon p-i-n solar cells. *Applied Physics Letters*, 69(20):3063–3065, November 1996.
- [70] J. H. Lyou, E. A. Schiff, S. Guha, and J. Yang. Electroabsorption measurements and built-in potentials in amorphous silicon-germanium solar cells. *Applied Physics Letters*, 78(13):1924–1926, March 2001.
- [71] B. Kaplan. Measurement of built-in potential in polymorphous si : H p-i-n solar cells. *Physica B-condensed Matter*, 351(1-2):90–95, August 2004.
- [72] S. S. HEGEDUS, N. SALZMAN, and E. FAGEN. The relation of dark and illuminated diode parameters to the open-circuit voltage of amorphous-silicon p-i-n solar-cells. *Journal of Applied Physics*, 63(10):5126–5130, May 1988.

-
- [73] N. Salzman S. Hegedus, M. Schmidt. Measurement of the built-in potential in amorphous silicon p-i-n solar cells. Proceedings 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York, 1987), p.210, 1988.
- [74] José Lorenzo Balenzategui Manzanares. *Influencia del reciclaje de fotones en el funcionamiento y el diseño de las células solares de arseniuro de galio*. PhD thesis, CIEMAT, 2005.
- [75] J. L. Balenzategui and A. Marti. Design of hemispherical cavities for led-based illumination devices. *Applied Physics B-lasers and Optics*, 82(1):75–80, January 2006.
- [76] S. Kohraku and K. Kurokawa. A fundamental experiment for discrete-wavelength led solar simulator. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18-19):3364–3370, November 2006.

Láminas de silicio amorfo

3.1. Láminas de silicio amorfo intrínseco	119
3.1.1. Resultados preliminares	120
3.1.2. Propiedades de láminas a baja temperatura	128
3.2. Láminas de silicio amorfo tipo P	145
3.2.1. Propiedades de láminas dopadas con B_2H_6 a alta temperatura	147
3.2.2. Propiedades de láminas dopadas con $B(CH_3)_3$ a alta temperatura	159
3.2.3. Propiedades de láminas dopadas con B_2H_6 a baja temperatura	164
3.2.4. Propiedades de láminas dopadas con $B(CH_3)_3$ a baja temperatura	167
3.3. Láminas de silicio amorfo tipo N	173
3.3.1. Propiedades de láminas dopadas con PH_3 a baja temperatura	174

Como paso previo al desarrollo de un dispositivo fotovoltaico, era necesario estudiar las propiedades optoelectrónicas del material con el que sería fabricado. En el caso particular de las células solares de silicio amorfo, esto implicaba el análisis por separado de cada una de las tres láminas que integran la estructura *P-I-N*.

Las condiciones de preparación de estos materiales tendrían que ser optimizadas con objeto de que el silicio amorfo cumpliera una serie de requisitos mínimos que garantizaran el correcto funcionamiento del dispositivo resultante, y el máximo aprovechamiento de la energía solar.

3.1. Láminas de silicio amorfo intrínseco

Como ya se ha comentado en la introducción de este trabajo, el absorbedor de una célula p-i-n constituye el *corazón* de la misma, pues es en el material intrínseco donde tiene lugar la fotogeneración de pares electrón-hueco.

Este hecho hacía que la fabricación de a-Si:H intrínseco con buenas propiedades optoelectrónicas fuera prioritaria a la hora de desarrollar dispositivos fotovoltaicos. En relación con este punto

se recogían en la bibliografía [1] [2] un amplio número de requerimientos que permitían determinar si el material fabricado era óptimo para su uso en células solares (ver tabla 3.2). Sin embargo, de entre todos ellos, era sin lugar a dudas la búsqueda de una *conductividad en iluminación* y un *producto movilidad-tiempo de vida de los portadores* suficientemente altos ($\sigma_{ilum} \geq 1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ y $\mu\tau_{lámina} \geq 1 \times 10^{-7} cm^2/V$), el objetivo en el que se centraron la mayor parte de los esfuerzos durante este proceso de optimización.

La explicación es simple, tanto σ_{ilum} , como $\mu\tau_{lámina}$, son fuertemente dependientes de la densidad de defectos en el material y, como ya se mencionó, estos enlaces no saturados tienen un efecto doblemente adverso en el rendimiento del dispositivo p-i-n: por una parte son los responsables de la captura de gran parte de los portadores de carga fotogenerados, y por otra influyen directamente en el debilitamiento del campo eléctrico de arrastre de la célula solar. Así pues, el estudio de estos dos parámetros requería una atención especial.

Dicho esto, pasamos a continuación a describir las características más relevantes de las láminas de silicio amorfo intrínseco, comenzando por el análisis de aquellas fabricadas a temperatura más elevada ($T_{substrato} \approx 250^\circ C$).

3.1.1. Resultados preliminares

3.1.1.a. Análisis de las condiciones iniciales de preparación

Habitualmente el fabricante de un equipo de depósito PECVD facilita con el mismo las *condiciones iniciales* para la preparación de silicio amorfo con unos requisitos mínimos en lo que a su calidad se refiere. En el caso particular del a-Si:H intrínseco, las condiciones proporcionadas por la empresa MVSystems correspondían a los siguientes valores de los parámetros de proceso

$T_{calefactor}$ ($^\circ C$)	p (mTorr)	$\phi(SiH_4)$ (sccm)	RFP (W)
330	400	20	1

Tabla 3.1: Condiciones de preparación de silicio amorfo intrínseco a alta temperatura suministradas por el fabricante MVSystems. $T_{calefactor}$ es la temperatura de calefactor (que corresponde a $251^\circ C$ de substrato), p es la presión, $\phi(SiH_4)$ es el flujo de gas silano, y RFP es la potencia de radiofrecuencia aplicada entre los electrodos.

Sobre la base de la bibliografía existente, esta elección de parámetros resultaba ser bastante razonable. Así por ejemplo, empleando nuestra curva de calibración corregida para la temperatura en la cámara 2 (ver sección 2.1.1), una $T_{calefactor} = 330^\circ C$ correspondía a una temperatura equivalente de substrato de $T_{substrato} \approx 251^\circ C$ (como ya se mencionó la transferencia de calor tiene lugar sin que exista contacto calefactor/substrato, lo que explica la diferencia entre ambas temperaturas).

El valor seleccionado para $T_{substrato}$ resulta ser determinante a la hora de controlar la densidad de defectos en el material. Ello se debe a que este parámetro controla en gran medida la cinética de adsorción y desorción de las especies químicas generadas en el plasma. Para temperaturas muy bajas, la longitud de difusión de las especies químicas disminuye dificultando que los nuevos átomos de silicio que llegan al substrato puedan colocarse de forma ordenada. Por el contrario, para temperaturas demasiado altas la mayor energía térmica provoca la efusión de gran parte del hidrógeno, reduciendo de forma considerable el efecto de pasivación de estos enlaces no saturados [3].

Es posible demostrar que, en general, para unas condiciones de depósito dadas, existe un valor de temperatura en torno a $T_{substrato} \approx 250 \text{ } ^\circ\text{C}$ donde tiene lugar un equilibrio entre estos dos fenómenos, lo que se traduce en la existencia de un mínimo en la densidad de enlaces no saturados [4] [2] [3].

Así pues, parecía que a priori la temperatura de fabricación elegida favorecería el crecimiento de un a-Si:H de buena calidad.

Por su parte la elección de la presión de trabajo y la potencia de radiofrecuencia aplicada también resultaría crucial a la hora de obtener un silicio amorfo óptimo. Estos parámetros, junto con la distancia interelectródica (que se mantuvo fija en 1.5 cm), d' , determinan la energía de los electrones en el plasma y por tanto el tipo de especies químicas que se originan en el mismo. Si los valores de p , d' y RFP dan lugar a una elevada energía de los electrones en el plasma, ello se traduce en la formación de moléculas complejas [Si_xH_y ($x < 10$, $y < 2x-1$)] con un elevado coeficiente de "sticking" [1][5], lo que en última instancia repercute negativamente en la densidad de defectos del material, en el tipo de enlace Si- H_x predominante en su estructura, o en su estabilidad frente a la degradación por efecto Staebler-Wronski [6][7][8][2][3].

Debido a la compleja relación existente entre estos parámetros y las propiedades del a-Si:H, resultaba difícil definir en este caso una regla genérica para obtener un a-Si:H óptimo. No obstante, era posible establecer algún punto de referencia sobre la base de la denominada como *ley de Paschen*. Dicha ley define para un valor de presión y distancia interelectródica cual es el voltaje mínimo, V_{min} , necesario para iniciar la descarga y mantener el plasma, el cuál puede extraerse a partir de la ecuación 3.1, donde C_1 y C_2 son constantes que dependen de la mezcla de gases empleada.

$$V_{min} = \frac{C_1 p d'}{C_2 + \ln(p d')} \quad (3.1)$$

La experiencia demuestra que dado un valor del producto $p \cdot d'$, las condiciones más favorables para el crecimiento de un a-Si:H de calidad se dan cuando el voltaje entre los electrodos (que vendrá determinado por la RFP) se encuentra justo por encima del valor mínimo impuesto por la ley de Paschen [2].

Aunque una medida directa de este voltaje no fue posible, sí se verificó experimentalmente

que bajo estas condiciones, con un valor del producto $pd' \approx 0.6 \text{ Torr}\cdot\text{cm}$, el plasma no podía iniciarse para potencias inferiores a los 0.9 W , lo que implicaba que efectivamente el voltaje interelectródico debía estar muy próximo al límite impuesto por la ecuación 3.1.

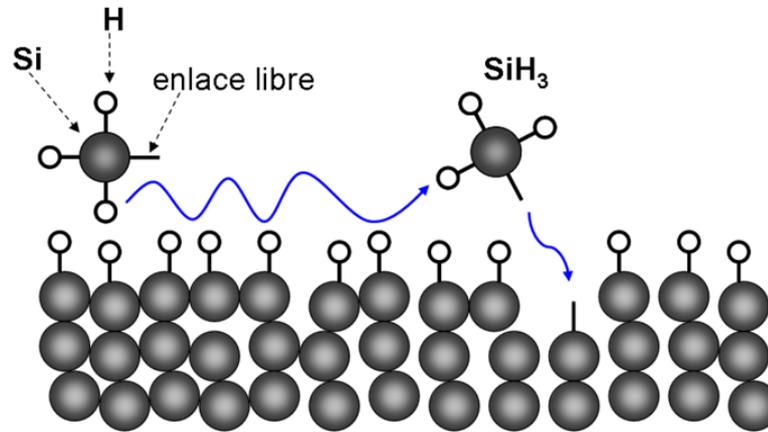


Figura 3.1: Para obtener *a-Si:H* de buena calidad, su crecimiento debe estar controlado por radicales del tipo SiH_3 . Este tipo de radical posee una mayor longitud de difusión, permitiéndole alcanzar escalones o valles, y favoreciendo la eliminación de posibles defectos.

Además, este valor para pd' resultaba encontrarse muy próximo al mínimo descrito por la curva de Paschen (V_{min} vs. $p \cdot d'$), situado en torno a $pd' \approx 0.75 \text{ Torr}\cdot\text{cm}$ para el caso del SiH_4 [2]. De este modo, las condiciones iniciales de presión y distancia interelectródica favorecían que la V_{min} , y por tanto la *RFP* requerida para iniciar el plasma fuese pequeña. Este aspecto resultaba interesante, pues el uso de potencias bajas favorecería que el crecimiento del silicio amorfo estuviera controlado por radicales del tipo SiH_3 . Dicho radical posee un único enlace no saturado, lo que le confiere un menor coeficiente de "sticking", y por tanto una mayor movilidad en la superficie en crecimiento. Así la probabilidad de que el SiH_3 alcance un escalón o un valle se incrementa, reduciendo la posibilidad de que se formen microhuecos ó poros, y favoreciendo la construcción de un *a-Si:H* más ordenado y compacto (ver figura 3.1)[1][9][3][5].

3.1.1.b. Propiedades optoelectrónicas del *a-Si:H* intrínseco de referencia

La preparación y posterior caracterización de láminas de silicio amorfo intrínseco empleando las distintas técnicas descritas en la sección 2.2, permitió confirmar que efectivamente las condiciones descritas en la tabla 3.1 eran idóneas para el posterior desarrollo de dispositivos.

En concreto, el análisis de láminas gruesas (con espesores de aproximadamente $1 \mu\text{m}$) proporcionaba características ópticas y eléctricas en buen acuerdo con los requisitos propuestos en la bibliografía [1] [2] (ver tabla 3.2).

<i>Propiedad</i>	<i>Requerimiento</i>	<i>Valor obtenido</i>
<i>Conductividad oscuridad, σ_{osc} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)</i>	$< 1 \times 10^{-10}$	4.4×10^{-10}
<i>Conductividad iluminación, σ_{ilum} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)</i>	$> 1 \times 10^{-5}$	2.2×10^{-5}
<i>Energía activación, E_A (eV)</i>	≈ 0.8	0.84
<i>Energía de gap (Tauc), E_{gap} (eV)</i>	< 1.8	1.72
<i>Coefficiente de absorción a $\lambda=600$ nm, α_{600} (cm^{-1})</i>	$\geq 3.5 \times 10^4$	3.43×10^4
<i>Energía de Urbach, E_{Urbach} (meV)</i>	< 50	47.7
<i>Contenido de hidrógeno, C_H (%)</i>	8-12	11.2
<i>Parámetro de microestructura, R^*</i>	≤ 0.1	0.029
<i>Movilidad-tiempo de vida a $\lambda=600$ nm, $\mu\tau$ (cm^2/V)</i>	$\geq 1 \times 10^{-7}$	1.5×10^{-7}
<i>Densidad de defectos, N_d (cm^{-3})</i>	$\leq 1 \times 10^{16}$	9.5×10^{15}

Tabla 3.2: Criterios para la obtención de silicio amorfo intrínseco con calidad de dispositivo. Valores obtenidos para una lámina de silicio amorfo intrínseco estándar de 1 μm de espesor. Las condiciones de depósito empleadas parecen ser idóneas para el desarrollo de células solares.

Propiedades de transporte eléctrico

En lo que a las características eléctricas se refiere, destacaba el valor del $\mu\tau_{lámina}$, que cumplía perfectamente con las exigencias para el desarrollo de dispositivos. Este resultado estaba además en buen acuerdo con el bajo nivel de defectos, N_d , obtenido mediante medidas CPM.

Únicamente la conductividad en oscuridad parecía ser ligeramente peor que el valor deseado. Teniendo en cuenta la elevada resistividad de este material en oscuridad, este fenómeno podía estar causado por la existencia de contaminantes en la superficie de la muestra (tales como vapor de agua) que falsearían ligeramente el resultado.

En cualquier caso, la medida de la energía de activación confirmaba que el material semiconductor estaba libre de impurezas dopantes. El hecho de que E_A fuera ligeramente inferior a $E_{gap}/2$, guardaba relación con el carácter ligeramente tipo N del a-Si:H intrínseco, originado por la mayor movilidad de los electrones en relación con los huecos [1].

A estos resultados restaba añadir el cálculo de la longitud de difusión ambipolar extraído mediante SSPG. Aunque en este caso no existía un requisito mínimo, el valor obtenido $L_{ambipolar} = 180$ nm era similar a los resultados encontrados en la bibliografía para láminas óptimas para la fabricación de células solares [10] [11]. Por otra parte, este valor confirmaba la escasa capacidad de difusión de los portadores en relación con el silicio cristalino ($\sim 200\mu m$), justificando la necesidad de desarrollar dispositivos con una estructura p-i-n basados en un mecanismo de arrastre (ver 1.4.2).

El hidrógeno en la estructura del a-Si:H y orden estructural

Obviamente estas excelentes propiedades eléctricas eran una consecuencia directa del creci-

miento de una estructura amorfa bastante ordenada, hecho este que se reflejaba en la baja energía de Urbach, E_{Urbach} . Además, los resultados extraídos mediante espectroscopía infrarroja revelaban que la mayor parte del hidrógeno introducido en la red se encontraba en una configuración $Si-H$, tal y como se podía extraer del pequeño valor del parámetro de microestructura. Como ya se comentó en la sección 2.2.6, éste era un síntoma claro de la calidad del material, y aseguraba a priori la existencia de una baja densidad de microhuecos y una mayor estabilidad frente a la degradación por efecto Staebler-Wronski.

Propiedades ópticas

En lo que a las propiedades ópticas se refiere, era posible observar que tanto la $E_{gap} = 1.72 eV$ (cuyo valor equivale a una $\lambda \approx 722 nm$) como el valor de α_{600} verificaban los requisitos propuestos en la bibliografía. La importancia de este resultado estaba asociada a que dichos parámetros determinan el borde de absorción del a-Si:H intrínseco, y por tanto, influirían a posteriori en la amplitud del intervalo de respuesta espectral del dispositivo p-i-n (ver figura 3.2).

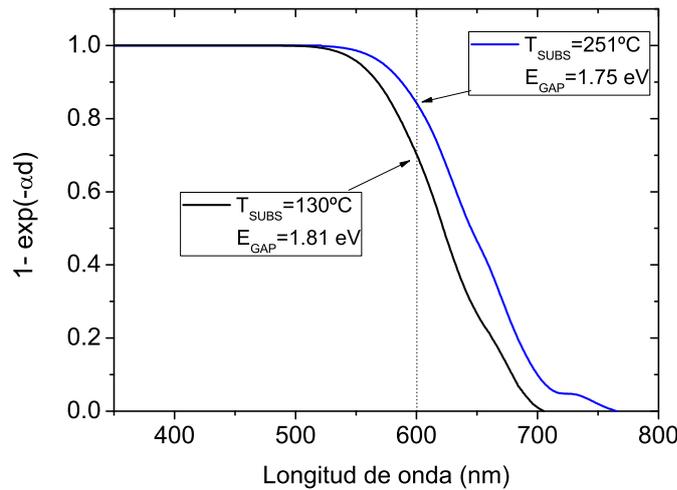


Figura 3.2: Borde de absorción para láminas de silicio amorfo intrínseco con un espesor $d \approx 0.5 \mu m$. Las diferentes condiciones de temperatura y dilución en H_2 modifican el coeficiente de absorción del material y su energía de gap.

Al igual que ocurría con las propiedades eléctricas, estos resultados ópticos podían ser complementados con algún parámetro adicional, en este caso del índice de refracción, $n'(\lambda)$. Si bien no existe un consenso sobre la longitud de onda apropiada donde tomar este parámetro, sí es cierto que en general es empleado como un indicador de la compacidad de la estructura del silicio amorfo [12][4][13][14]. Por otra parte, el índice de refracción muestra una relación directa con el contenido de hidrógeno en el material, disminuyendo para valores altos de C_H [15][14]. En concreto, A. Petit [5] recurre al valor de $n'(\lambda)$ correspondiente a una energía de fotón de $1.96 eV$

(equivalente a una $\lambda \approx 633\text{nm}$), que denotaremos como n_{2eV} . A pesar de que este valor podía verse más afectado por los errores en el cálculo del coeficiente de absorción, fue finalmente el escogido en este trabajo, pues resultaba más sencillo encontrar un valor absoluto de referencia para láminas de a-Si:H con una buena compacidad, típicamente $n_{2eV} \approx 4.3$ [2][5].

Basándonos en este criterio, hay que reconocer que nuestras láminas de silicio amorfo intrínseco no alcanzaban el resultado esperado, mostrando un valor $n_{2eV} \approx 4.05$. Este hecho, podía ser un indicativo de que el contenido de hidrógeno era ligeramente alto y tal vez, considerando los errores que influyen en el cálculo de C_H [13], este se encontraba aún más próximo al límite superior propuesto en la tabla 3.2. Así pues, idealmente uno debía realizar pequeñas modificaciones en las condiciones de depósito con objeto de obtener láminas que, manteniendo unas cualidades tan buenas como las presentadas, proporcionasen además valores del índice de refracción algo mayores. Sin embargo, ello implicaba analizar en profundidad el efecto de la distancia interelectrónica, y como ya se comentó al inicio (ver sección 2.1.1) este no fue objeto de estudio dadas las dificultades existentes para modificar dicho parámetro.

Homogeneidad del depósito

Otro aspecto de gran interés, y que necesariamente debía ser tenido en consideración, era la homogeneidad en las propiedades del a-Si:H depositado. La técnica PECVD destaca precisamente por hacer posible la fabricación de láminas semiconductoras en grandes áreas y con una alta uniformidad, facilitando la producción a nivel industrial de módulos solares.

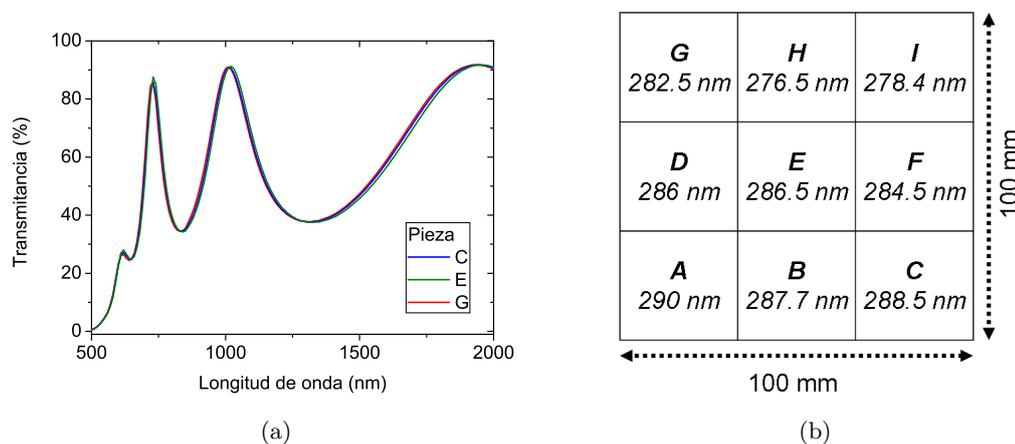


Figura 3.3: (a) Transmittancia óptica obtenida en diferentes partes del sustrato. Las diferencias son inapreciables fruto de la alta homogeneidad en las propiedades ópticas. (b) El espesor (cuyo valor para cada pieza se muestra en la figura) presenta una variación muy pequeña cuyo origen está en parte asociada a la propia geometría de la cámara de proceso. Las piezas A, B y C se encuentran más próximas a la entrada de gases y muestran un ritmo de crecimiento ligeramente superior.

Esta virtud también se verificaba en el reactor PECVD experimental MVSystems. El a-

Si:H intrínseco preparado bajo las condiciones descritas en la tabla 3.1, no sólo presentaba unas excelentes propiedades optoelectrónicas, sino que además estas se mantenían a lo largo y ancho del sustrato de $10 \times 10 \text{ cm}^2$.

Para llegar a esta conclusión dicho sustrato fue subdividido en 9 piezas iguales (ver figura 3.3(b)), cada una de las cuales se caracterizó posteriormente en su región central. Así por ejemplo, el espesor (y por tanto el ritmo de crecimiento) presentaba una elevada homogeneidad con un *coeficiente de variación inferior al 2%* (ver figuras 3.3(a) y 3.3(b)).

Esta alta homogeneidad también se observó en otras propiedades relevantes del material como su energía de gap, su índice de refracción, o su conductividad en iluminación (ver tabla 3.3), siendo por tanto extensible al resto de parámetros que se extraen de estas como, por ejemplo, el $\mu\tau$ lámina.

<i>Propiedad</i>	<i>Coefficiente de variación %</i>
Espesor	1.6
n_{2eV}	0.5
E_{04}	0.6
Conductividad iluminación	3.8

Tabla 3.3: Uniformidad de las propiedades optoelectrónicas para una lámina de silicio amorfo intrínseco a una temperatura de 251°C en un sustrato de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Se muestran los valores típicos para el coeficiente de variación de los parámetros más relevantes. En el caso de E_{gap} , se presenta el C.V. para el denominado gap óptico E_{04} (valor de energía para el cual $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [16], evitando así la dispersión adicional introducida por el método de Tauc et al.

Estabilidad frente a la degradación por efecto Staebler-Wronski

Una cuestión a tener en cuenta a la hora de analizar la calidad del silicio amorfo intrínseco era su estabilidad frente a la degradación por efecto Staebler-Wronski.

Este fenómeno surge como consecuencia de la recombinación no radiativa de un par electrón-hueco fotogenerado. En dicho proceso se libera en la red una energía de aproximadamente 1.5 eV, suficiente para la ruptura de algún enlace *Si-Si* débil. Si esto ocurre, un hidrógeno vecino puede ocupar a posteriori el enlace no saturado de uno de los átomos de silicio, impidiendo así el reestablecimiento del enlace *Si-Si* y dando lugar a un defecto permanente.

Como ya se ha venido comentando, la principal consecuencia de este efecto en el caso de un dispositivo p-i-n es la pérdida de rendimiento, que viene asociada a una clara disminución del factor de forma con el tiempo de exposición [17]. En el caso de una lámina de a-Si:H intrínseco, el aumento en la densidad de enlaces no saturados conlleva una mayor captura de los portadores de carga, lo que se traduce en una reducción de la conductividad eléctrica del material [18][19][20].

Este hecho se hacía patente al observar la evolución de σ_{ilum} con el tiempo de exposición (ver

figura 3.4(a)). Resultaba evidente que la capacidad de transporte de carga eléctrica del material disminuía progresivamente a medida que aumentaban los minutos de irradiación. No obstante, este proceso de deterioro no era continuo, sino que se estabilizaba para un valor próximo a $t \approx 3000$ min, momento en el que la generación y recuperación de defectos se equilibraba.

El orden de magnitud de la variación de σ_{ilum} entre el estado inicial y el punto de saturación está ligado a la calidad del a-Si:H. En nuestro caso particular, esta $\Delta\sigma_{ilum}$ apenas llegaba a ser de medio orden de magnitud, mostrando a priori una alta resistencia al efecto Staebler-Wronski. Este buen resultado no era una sorpresa si se consideraban las características estructurales anteriormente descritas. La baja energía de Urbach sugería un elevado orden estructural y por tanto una baja densidad de enlaces Si-Si débiles susceptibles de romperse. Además, el hidrógeno se encontraba principalmente incorporado en la red en una configuración Si-H es decir, más fuertemente enlazado, minimizando así su posible contribución a la degradación del material.

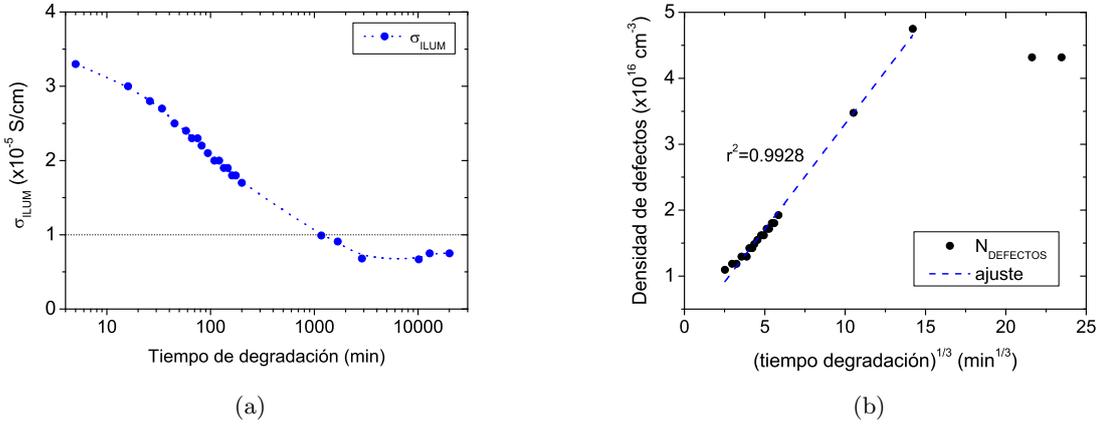


Figura 3.4: (a) Evolución de σ_{ilum} con el tiempo de exposición. Es evidente la existencia de un deterioro de las propiedades de transporte de carga eléctrica. Para un tiempo de aproximadamente 3000 min se alcanza un estado de saturación. (b) La evolución del valor de N_d estimado a partir del $\mu\tau_{lámina}$, muestra un buen acuerdo con la cinética de generación de defectos descrita por otros investigadores.

Un aspecto interesante de la degradación de σ_{ilum} es que su dependencia con el tiempo de exposición (antes de alcanzar el punto de saturación) está condicionada por la cinética de generación de enlaces no saturados que experimentalmente se demuestra que obedece a una expresión del tipo [21][19][20]

$$N_d(t) \propto G^{2/3} t^{1/3} \quad (3.2)$$

donde G corresponde al nivel de intensidad luminosa (que en nuestro caso es aproximadamente constante) y t es el tiempo de exposición.

Con objeto de verificar la validez de esta expresión en nuestro caso particular, la densidad de defectos fue estimada para cada instante de tiempo a partir del N_d medido con la técnica CPM para el material sin degradar (ver tabla 3.2), y de la evolución del $\mu\tau_{lámina}$ determinado a partir

de la fotoconductividad (recurriendo a la relación $N_d \propto 1/\mu\tau_{lámina}$).

Ciertamente se encontró un muy buen acuerdo con la expresión 3.2, presentando un coeficiente de regresión lineal $R^2 = 0.9928$ (ver figura 3.4(b)). Así pues, este resultado corroboraba las observaciones de otros investigadores, y nos permitía confirmar la utilidad del $\mu\tau_{lámina}$ como un *medidor de la densidad de enlaces no saturados* en el material.

Cabe resaltar no obstante que se podía observar una cierta desviación respecto a la tendencia lineal en los instantes iniciales. Para tiempos de exposición cortos, la frecuencia de repetición de la caracterización para σ_{ilum} era mayor, lo que obligaba a que la exposición luminosa tuviera lugar en el mismo simulador solar. De este modo, pequeñas diferencias entre el nivel de irradiancia del simulador y el sistema de degradación (o sea diferencias en G) explicarían este efecto.

Posibles desviaciones asociadas al espesor de la lámina

Para concluir con este análisis preliminar sobre el silicio amorfo intrínseco, hay que señalar que algunas de sus propiedades optoelectrónicas pueden presentar una cierta dependencia con el espesor de la lámina caracterizada. Este fenómeno está asociado a las aproximaciones matemáticas implicadas en el proceso de cálculo de parámetros, y afecta especialmente a aquellos relacionados con medidas ópticas e infrarrojas. Un claro ejemplo lo constituyen la energía de gap [22], ó el contenido de hidrógeno del material [13].

Para minimizar su impacto, las diferentes series de láminas de silicio amorfo intrínseco presentadas en este trabajo (así como aquellas tipo p y n), fueron fabricadas tratando de mantener siempre constante el espesor de la película semiconductor. De esta forma, siempre era posible extraer conclusiones fiables sobre la evolución de los distintos parámetros, al menos relativas a las láminas dentro de una misma serie.

Sin embargo, a la hora de comparar diferentes series, es necesario tener en cuenta que en alguna ocasiones, los espesores entre las láminas de distintas series pueden diferir sustancialmente. Un claro ejemplo lo constituye el caso del a-Si:H intrínseco a baja temperatura, donde los espesores de las láminas analizadas eran próximos a los empleados en dispositivos p-i-n (típicamente entre 300 y 500 nm). Como consecuencia, algunas de las características optoelectrónicas para materiales considerados con *calidad de dispositivo*, presentaban ciertas desviaciones con respecto a los requisitos propuestos en la tabla 3.2.

3.1.2. Propiedades de láminas a baja temperatura

Tal y como se ha mencionado en el apartado anterior, investigaciones previas han demostrado que, en general, el mejor silicio amorfo puede encontrarse cuando se trabaja a temperaturas de substrato próximas a los 250°C. Sin embargo, para que el a-Si:H sea competitivo frente a otro tipo de materiales semiconductores empleados en fotovoltaica, es necesario desarrollar células

solares a temperaturas mucho más bajas (ver subsección 1.1.3)[23]. De esta forma, se posibilita la fabricación sobre sustratos de muy bajo coste, como es el caso de los plásticos flexibles basados en polietileno tereftalato (comúnmente conocido como *PET*). Este tipo de soportes facilita enormemente la producción a escala industrial de módulos solares, pero presentan el inconveniente de que en su mayoría *no soportan temperaturas superiores a los 150°C* (ver sección 4.3).

Esta restricción en T_{sustrato} supone un serio obstáculo a la hora de obtener un material de calidad. Una inferior temperatura se traduce en una menor movilidad de las especies químicas que contribuyen al crecimiento, hecho éste que como veremos favorece el aumento de la densidad de defectos. Por tanto, la fabricación de silicio amorfo a baja temperatura apto para su uso en dispositivos, requiere la búsqueda de nuevas condiciones de depósito que permitan solventar este problema.

A sabiendas de la importancia del uso de los sustratos plásticos-flexibles para la expansión del a-Si:H como tecnología fotovoltaica, el estudio y optimización de nuestro material para valores de $T_{\text{sustrato}} \leq 150^\circ\text{C}$ fue uno de los objetivos prioritarios en este trabajo. En la presente sección, se analizará el efecto de la disminución de la temperatura de depósito en las propiedades optoelectrónicas del material intrínseco. Así mismo, se mostrará como la dilución en hidrógeno del SiH_4 permite reobtener valores de σ_{ilum} y $\mu\tau_{\text{lámina}}$ tan buenos como los presentados anteriormente para 250°C . Para terminar, veremos como este a-Si:H optimizado fue puesto a prueba sobre sustratos plásticos tipo PET, sentando así las bases para el posterior desarrollo de células solares p-i-n flexibles.

3.1.2.a. Efecto de la reducción de la temperatura en el a-Si:H intrínseco

Con objeto de analizar que repercusión tenía la reducción de la temperatura de sustrato, se desarrolló una serie de láminas basada en las condiciones de preparación presentadas en la tabla 3.1, pero reduciendo la temperatura de sustrato desde los *251 hasta los 89°C*, mientras se mantenían el resto de parámetros de depósito constantes (ver tabla 3.4).

$T_{\text{calefactor}} (^{\circ}\text{C})$	p (mTorr)	$\phi(\text{SiH}_4)$ (sccm)	RFP (W)
330 - 134	400	20	1

Tabla 3.4: Serie de láminas para determinar el efecto de la reducción de la temperatura en las propiedades optoelectrónicas del material. El intervalo de variación de la temperatura de calefactor corresponde a una disminución de T_{sustrato} de 251 a 89°C.

El hidrógeno en la estructura del a-Si:H

La reducción de la temperatura de depósito implicaba importantes cambios estructurales en el silicio amorfo. Ello se debe a que muchos de los procesos físico-químicos que tienen lugar en

la superficie en crecimiento dependen de este parámetro. Estas variaciones se hacían evidentes al estudiar la banda de absorción infrarroja entre $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$. Su descomposición en los picos centrados en 2000 y 2100 cm^{-1} revelaba importantes cambios en la concentración y el tipo de enlace silicio/hidrógeno predominante (ver sección 2.2.6). En concreto, una menor temperatura de sustrato parecía traducirse en un aumento en la concentración de hidrógeno en el a-Si:H, así como en una mayor proporción de enlaces del tipo $Si-H_2$ (ver figura 3.5(a)).

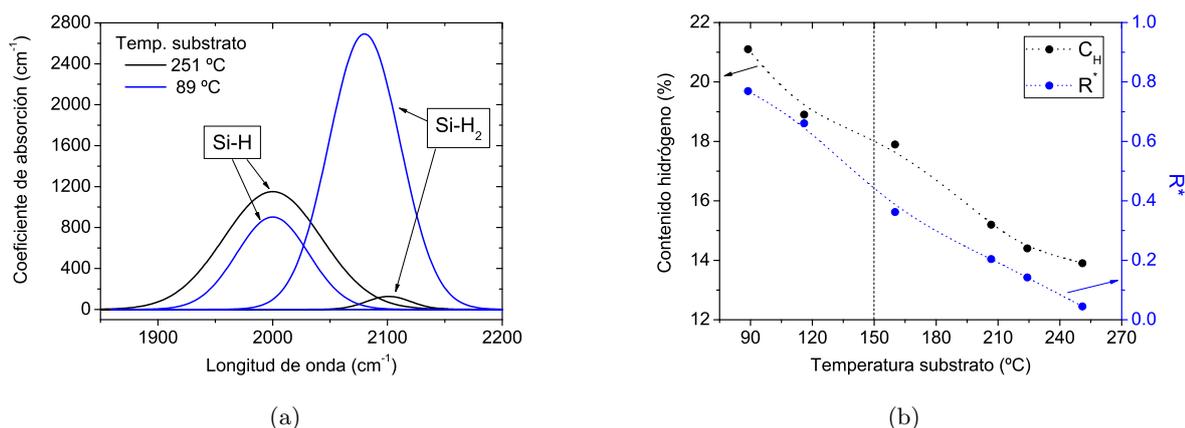


Figura 3.5: (a) Descomposición de la banda de absorción en $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ para las dos temperaturas más extremas de la serie analizada. La disminución de T_{sustrato} conlleva un importante aumento del contenido total de hidrógeno. A 89°C este se enlaza predominantemente en una configuración del tipo $Si-H_2$, favoreciendo la formación de microcavidades. (b) Evolución de la concentración de hidrógeno y del parámetro de microestructura con la temperatura de depósito. En ambos casos se observa un claro aumento al reducir T_{sustrato} que confirma la formación de una estructura excesivamente hidrogenada y poco compacta.

Esta afirmación quedaba patente al observar la evolución tanto del contenido de hidrógeno total (evaluado a partir del pico de absorción en 640 cm^{-1}), como del parámetro de microestructura con T_{sustrato} (ver figura 3.5(b)). Ambos parámetros se incrementaban paulatinamente a medida que la temperatura de depósito disminuía. El hecho de que el ritmo de variación fuera parecido, sugería que el hidrógeno adicional que se estaba incorporando en la red, no estaba en modo alguno contribuyendo a pasivar defectos, sino que más bien estaba dando lugar a la formación de una estructura más distorsionada y porosa. La elevada concentración de enlaces $Si-H_2$ únicamente favorecía la formación de microcavidades (ver figura 2.9(b) en sección 2.2.6), lo que en última instancia induciría una mayor degradación por efecto Staebler-Wronski.

El origen de ambos fenómenos parecía estar asociado a la disminución en la velocidad de eliminación del hidrógeno en la superficie en crecimiento [2][5][24]. El radical SiH_3 contiene un 75 % de hidrógeno y constituye, como ya se ha mencionado previamente, el principal precursor del crecimiento del silicio amorfo. Obviamente, la obtención de un a-Si:H con un contenido de hidrógeno entre el 10-25 % implica la existencia de algún mecanismo de eliminación del hidrógeno, si bien este aún no ha sido clarificado a nivel microscópico. Kessels et al. [9] han sugerido la posibilidad

de que la energía química liberada por un radical SiH_3 al enlazarse con un enlace no saturado de la superficie, ayudaría a rebajar la barrera de potencial existente para que éste se enlace a su vez con un SiH_x vecino, liberando H_2 en la reacción. Considerando que el ritmo de crecimiento de la serie de láminas presentadas no mostraba tendencia alguna, y permanecía aproximadamente constante en un valor $v \simeq 10 \text{ nm/min}$, era de suponer que si la velocidad de escape del hidrógeno disminuía, este se acumularía progresivamente en el interior del material.

Propiedades ópticas

La dependencia mostrada por C_H y R^* tenía dos consecuencias claras en las propiedades ópticas del material. En primer lugar, el aumento en la concentración de hidrógeno conllevaba un progresivo crecimiento de la energía de gap del material que se alejaba aún más del valor característico del silicio cristalino ($E_{gap} = 1.1 \text{ eV}$) (ver figura 3.6). Esta relación ha sido explicada por van den Heuvel et al. [15] sobre la base de un modelo simple en el que las propiedades ópticas vienen determinadas por la interacción entre la radiación y un conjunto de osciladores armónicos asociados a los enlaces $Si-Si$, y $Si-H$. De hecho, la estimación teórica efectuada por van den Heuvel et al. establece una dependencia lineal del tipo $E_{gap}^{teo} = 1.5 + 1.2C_H/100$. En nuestro caso, el ajuste lineal parecía desviarse de esta ecuación teórica, mostrando una pendiente mayor, $E_{gap}^{exp} = 1.52 + 1.86C_H/100$. Si bien es cierto que el coeficiente de correlación no era bueno, $r^2 = 0.89$, consecuencia de los errores en el cálculo de $\alpha(\lambda)$ (especialmente en las muestras con mayor contenido de hidrógeno), el resultado se aproximaba mucho a la expresión fenomenológica obtenida por Matsuda, $E_{gap}^{Matsuda} = 1.48 + 1.9C_H/100$ [25].

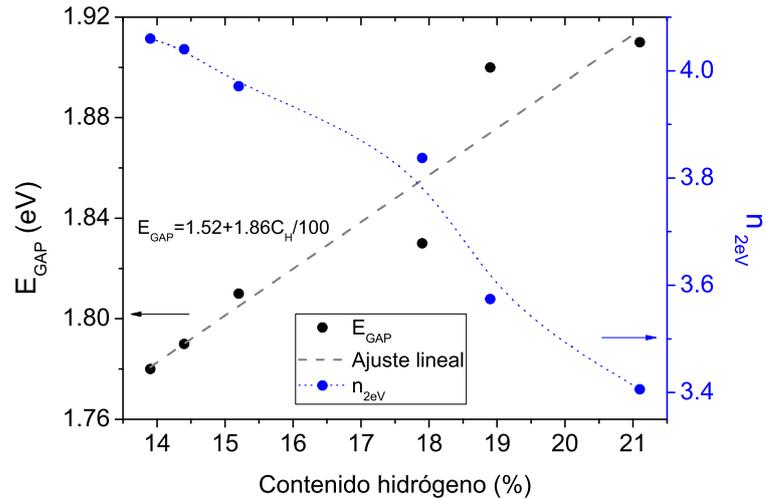


Figura 3.6: Evolución de la energía de gap y del índice de refracción con la concentración de hidrógeno en el material. E_{gap} muestra una dependencia lineal. La disminución observada en n_{2eV} está en buen acuerdo con la pérdida de densidad sugerida sobre la base del análisis de R^* .

En segundo lugar, el índice de refracción presentaba un importante decrecimiento. En este caso, el origen era más bien un efecto combinado del aumento en el valor de C_H , con la forma en la que éste hidrógeno se incorporaba en la estructura (asociado a R^*). La proliferación de las microcavidades anteriormente mencionadas, conllevaba el crecimiento de un estructura cada vez menos densa, hecho este que tenía su reflejo directo en la evolución de n_{2eV} .

Densidad de defectos y orden estructural

Precisamente el desorden estructural asociado a estos poros se manifestaba en el coeficiente de absorción sub-bandgap obtenido mediante CPM. La representación de $\alpha(h\nu)$ en escala logarítmica, mostraba un progresivo aumento de la pendiente en la región lineal (entre 1.4 y 1.7 eV), asociada a cambios en la energía de Urbach al reducir el valor de $T_{substrato}$ (ver figura 3.7(a)). Además, al contrario de lo que ocurría al estudiar el espectro FTIR, en este caso podíamos observar que existía una temperatura de transición, situada entre los 130-160°C, a partir de la cual el desorden se incrementaba súbitamente.

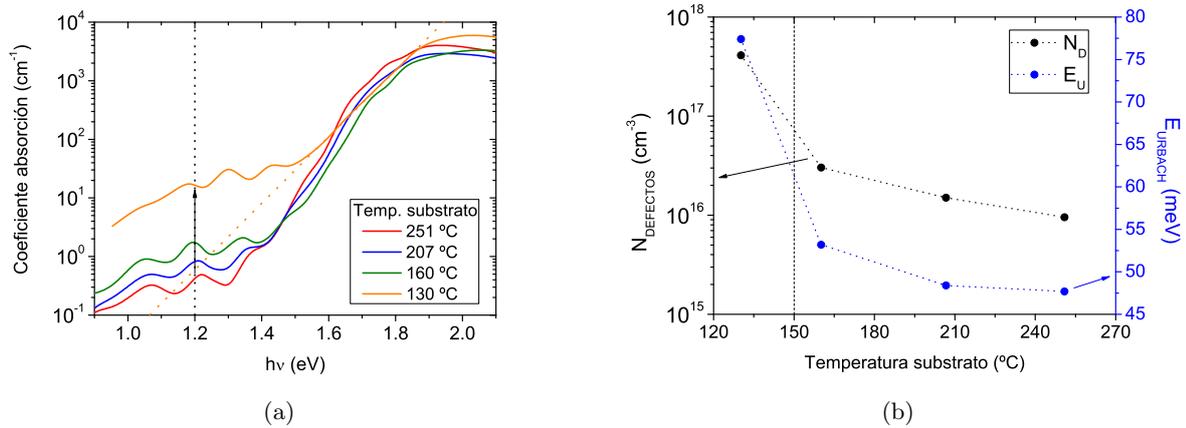


Figura 3.7: (a) Evolución del coeficiente de absorción sub-bandgap con la temperatura de depósito. Tanto la pendiente en la región lineal (entre 1.4 y 1.7 eV), como su valor para 1.2 eV, se incrementan al reducir la temperatura de depósito. Esta variación se hace más importante en la transición de 160 a 130 °C. (b) Evolución de la energía de Urbach y la densidad de defectos con la temperatura de depósito. Es posible encontrar un progresivo aumento del desorden estructural acompañado por un incremento en la densidad de enlaces no saturados al reducir $T_{substrato}$. Nuevamente se hace evidente la existencia de un punto de inflexión en torno a los 150°C.

Este fenómeno también podía observarse en el coeficiente de absorción en torno a 1.2 eV que se incrementaba en más de un orden de magnitud al reducir la temperatura de los 160 a los 130°C, indicando un súbito incremento de la densidad de defectos en el material.

La existencia de esta transición podía visualizarse mucho más claramente en la evolución de los dos parámetros anteriormente mencionados, la E_{Urbach} y la N_d (ver figura 3.7(b)). Aunque el

deterioro surgía desde el momento en que la temperatura de substrato se reducía por debajo de los 250°C, parecía existir un punto de inflexión que casualmente estaba situado en torno al límite superior impuesto para el uso de substratos plásticos-flexibles ($T_{substrato} \leq 150^\circ\text{C}$).

Una explicación para este aumento en la densidad de defectos ha sido proporcionada por Matsuda et al. [26][9][3]. Según su modelo microscópico, en el proceso de crecimiento del a-Si:H interviene un primer radical SiH_3 que captura con su enlace libre un hidrógeno de la superficie. Como consecuencia se genera un enlace no saturado donde un segundo SiH_3 puede enlazarse y contribuir a la siguiente capa atómica del material (ver figura 3.1). Según Matsuda, el ritmo de generación de estos enlaces no saturados es aproximadamente invariante con la temperatura. Sin embargo, dado que la longitud de difusión del SiH_3 sí se verá reducida, gran parte de los enlaces libres generados en la superficie no serán cubiertos a tiempo, incrementándose el valor de N_d .

Propiedades de transporte eléctrico

Esta pérdida de densidad del silicio amorfo, unido al incremento del desorden estructural, y principalmente al aumento de la densidad de defectos, tenían una importante repercusión en las propiedades de transporte de carga eléctrica del material. Así por ejemplo, la medida SSPG revelaba cambios importantes en la dependencia de la fotoconductividad con la longitud de onda de interferencia Λ en función de la $T_{substrato}$ de la lámina analizada. En concreto, la evolución del punto de corte al extrapolar los datos experimentales sugería una progresiva reducción de la longitud de difusión ambipolar del a-Si:H (ver figura 3.8(a)).

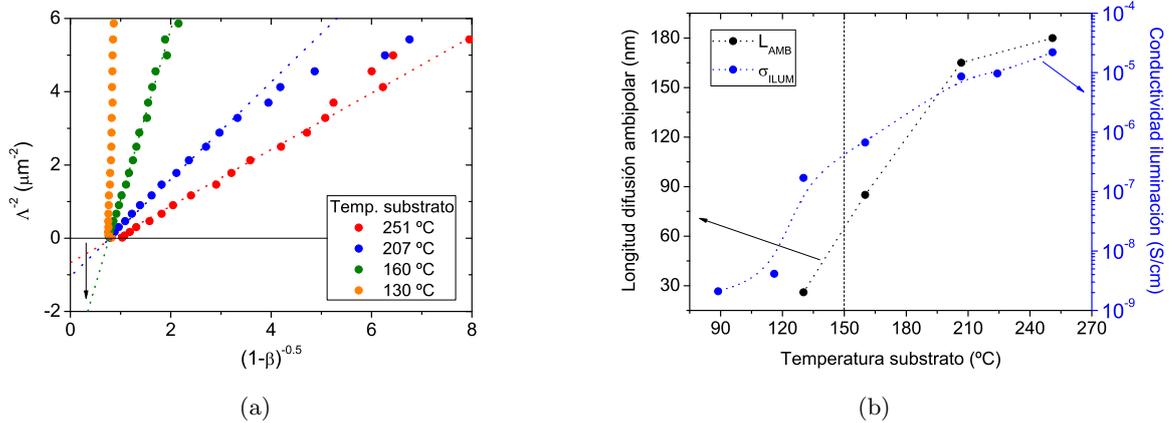


Figura 3.8: (a) Evolución de la medida SSPG con la temperatura de depósito del a-Si:H intrínseco analizado. Tanto la pendiente como el punto de corte con el eje de ordenadas muestran importantes cambios asociados a la variación en la longitud de difusión ambipolar. (b) Evolución de la longitud de difusión ambipolar y de la conductividad en iluminación con la temperatura de depósito. Ambos parámetros muestran una clara degradación al reducir $T_{substrato}$. Para temperaturas compatibles con el uso de plásticos flexibles, la σ_{illum} es claramente insuficiente para el desarrollo de dispositivos.

Efectivamente L_{amb} mostraba un rápido empeoramiento para temperaturas inferiores a los

207°C (ver figura 3.8(b)). Dicha temperatura también era la referencia a partir de la cual la fotoconductividad del material comenzaba a alejarse claramente de su valor óptimo, $\approx 1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Desafortunadamente, a temperaturas compatibles con el uso de sustratos flexibles, σ_{ilum} era prácticamente dos ordenes de magnitud inferior al valor requerido para el desarrollo de dispositivos. Así pues, la búsqueda de nuevas condiciones de depósito que permitiesen recuperar la fotoconductividad en este régimen de $T_{substrato}$ se convertía en una prioridad.

3.1.2.b. Efecto de la potencia RF y la presión en el a-Si:H intrínseco

Llegados a este punto se volvía evidente la necesidad de encontrar nuevas condiciones de preparación del a-Si:H intrínseco que hicieran posible la obtención de un material de buena calidad a temperaturas compatibles con el uso de sustratos plásticos.

Como primera tentativa, se analizó el efecto del aumento de la potencia RF en las propiedades optoelectrónicas del a-Si:H. Para ello se mantuvieron constantes las condiciones de presión y flujo de silano de la tabla 3.4, fijando la temperatura de calefactor en 225°C, y variando progresivamente el valor de *RFP* entre 1 y 8 W.

$T_{calefactor}$ ($^{\circ}C$)	p (mTorr)	$\phi(SiH_4)$ (sccm)	<i>RFP</i> (W)
225	400	20	1 - 8

Tabla 3.5: Serie de láminas para determinar el efecto de la potencia RF en las propiedades optoelectrónicas del material depositado a baja temperatura. La temperatura de calefactor es equivalente a $T_{substrato} = 160^{\circ}C$

Desafortunadamente, el incremento en el valor de *RFP* sólo producía un deterioro aún más acusado del material a baja temperatura. Así por ejemplo al pasar de 1 a 2 W la conductividad en iluminación se reducía en más de un orden de magnitud. Este fenómeno venía acompañado por un importante aumento del parámetro R^* y una disminución del índice de refracción. Como único efecto positivo, el ritmo de crecimiento que había permanecido invariante con la temperatura en torno a $v \approx 10 \text{ nm}/\text{min}$, se incrementaba de manera aproximadamente proporcional a la *RFP* aplicada.

Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que un aumento en el valor de *RFP* se traduce en una mayor disociación del SiH_4 dando lugar a una mayor concentración de radicales que pueden contribuir al crecimiento del material. Sin embargo, este hecho también favorece la formación de radicales más complejos o con una menor movilidad superficial que el SiH_3 , contribuyendo así a un crecimiento más desordenado si cabe de la estructura del a-Si:H a baja temperatura [8][2].

Otra de las opciones que se barajaron, consistía en reducir la presión de proceso. En concreto se realizó una serie en la que se mantenían constantes las condiciones de potencia y flujo de silano

de la tabla 3.4, fijando la temperatura de calefactor en 225°C, y reduciendo progresivamente el valor de la presión entre 400 y 100 mTorr.

$T_{calefactor}$ (°C)	p (mTorr)	$\phi(SiH_4)$ (sccm)	RFP (W)
225	400 - 100	20	1

Tabla 3.6: Serie de láminas para determinar el efecto de la presión en las propiedades optoelectrónicas del material depositado a baja temperatura. La temperatura de calefactor es equivalente a $T_{substrato} = 160^\circ C$

En este caso una menor p conllevaba una aparente mejoría del a-Si:H. De hecho la comparativa del valor de σ_{ilum} para los puntos inicial y final de esta serie, revelaba un incremento de casi un orden de magnitud. Una posible explicación para la mejora en las propiedades estaría asociada a la disminución del tiempo de residencia del gas al reducir la presión (teniendo en cuenta que el flujo de silano permaneció constante). Este tiempo de residencia determina la probabilidad de que una molécula se incorpore a la película. Un menor tiempo de residencia contribuye, por lo general, al crecimiento de una mejor estructura amorfa [2].

Sin embargo, esta recuperación en las propiedades de transporte de carga eléctrica iba asociada a un aumento muy claro de la heterogeneidad en el espesor del depósito, que se podía percibir a simple vista. De hecho para una presión de 100 mTorr era posible encontrar regiones del substrato donde parecía que no hubiese tenido lugar depósito de material.

Así pues, ésta no resultaba ser una solución al problema de deterioro del a-Si:H a baja temperatura.

3.1.2.c. Efecto de la dilución en hidrógeno en el a-Si:H intrínseco

Como ya se ha indicado anteriormente, uno de los principales problemas de la reducción de la temperatura de depósito era el aumento en la densidad de defectos. Los enlaces no saturados capturan los portadores fotogenerados produciendo un empeoramiento de la fotoconductividad del material y por tanto de su $\mu\tau_{lámina}$. Por su parte, el hidrógeno atómico puede actuar como pasivante enlazándose a estos defectos y neutralizándolos. Así pues, cabía esperar que un aumento de su concentración en el plasma conllevase una disminución de N_d , y por tanto a una recuperación de σ_{ilum} .

Sobre la base de esta idea [27][28][29][11], y con objeto de incrementar la cantidad de hidrógeno atómico incidente sobre la superficie en crecimiento, el gas silano fue progresivamente diluido en H_2 mientras se mantenían las condiciones de presión, potencia RF, y flujo de SiH_4 empleadas previamente para el desarrollo de láminas a 251°C (ver tabla 3.1), solo que empleando en este caso una $T_{substrato}$ por debajo del límite de 150°C (ver tabla 3.7). El principal inconveniente encontrado en este punto fue que, tal y como se comentó en la sección 2.1.1, el flujo máximo soportado por la bomba turbomolecular del sistema PECVD MVSystems estaba limitado a 100 sccm. Esto implicaba que el nivel de dilución, definido como $R_H = [H_2]/[SiH_4]$, únicamente

podía moverse en un intervalo comprendido entre 0 y 4.

$T_{calefactor}$ ($^{\circ}C$)	p (mTorr)	$\phi(SiH_4)$ (sccm)	$\phi(H_2)$ (sccm)	RFP (W)
188	400	20	0 - 80	1

Tabla 3.7: Serie de láminas para determinar el efecto de la dilución en hidrógeno. La temperatura de calefactor es equivalente a una $T_{substrato} = 130^{\circ}C$. Los flujos empleados corresponden a la variación del nivel de dilución R_H entre 0 y 4

A pesar de ello, esta importante restricción no impidió observar notables cambios en las propiedades del silicio amorfo diluido en hidrógeno. De hecho, como se mostrará en detalle a continuación, para el nivel máximo de dilución $R_H = 4$, fue posible encontrar una recuperación total de la fotoconductividad y del $\mu\tau_{lámina}$ a una $T_{substrato}$ mínima de $130^{\circ}C$. A continuación, este valor de temperatura será empleado como referencia para analizar el efecto de la dilución en H_2 en las propiedades optoelectrónicas del silicio amorfo.

El hidrógeno en la estructura del a-Si:H

El estudio mediante espectroscopía FTIR del silicio amorfo obtenido mediante la dilución en H_2 del SiH_4 , mostraba cambios relevantes en la forma en la que el hidrógeno se incorporaba en su estructura. Como era de esperar, un aumento en la cantidad de hidrógeno en el plasma se traducía en una mayor concentración atómica del mismo en el a-Si:H, tal y como se extraía de la mayor área total encerrada bajo las gaussianas (ver figura 3.9(a)). Menos evidente resultaba el hecho de que la proporción de enlaces del tipo $Si-H_2$, no solo se reducía en relación con la densidad de enlaces $Si-H$, sino que además era claramente inferior a la obtenida en ausencia de dilución.

El contenido de hidrógeno presentaba una tendencia creciente con R_H , que iba acompañada por una mejora evidente del parámetro de microestructura (ver figura 3.9(b)). Hay que destacar no obstante que, en el caso de R^* , el mejor valor obtenido distaba bastante del resultado registrado para $251^{\circ}C$ (ver tabla 3.2).

Para esta temperatura de $130^{\circ}C$, tanto C_H como R^* mostraban una tendencia que parecía saturar para $R_H = 4$. Este hecho, coincidía además con la aparición por primera vez de *problemas de delaminación del silicio amorfo*, denominados en inglés como *peel-off*. En concreto, aquellas láminas depositadas con el nivel de dilución máximo, comenzaban a mostrar un progresivo agrietamiento inmediatamente después de ser extraídas de la esclusa, y expuestas al aire. Estas grietas se extendían en cuestión de minutos por toda la superficie depositada, dejando tras de sí una película semiconductor que se despegaba fácilmente del sustrato, quedando éste "pelado".

Dicho fenómeno, que trataremos con más detalle al estudiar los dispositivos p-i-n flexibles en la sección 4.3.2.a, tiene su origen en el aumento del estrés en la estructura del material. El

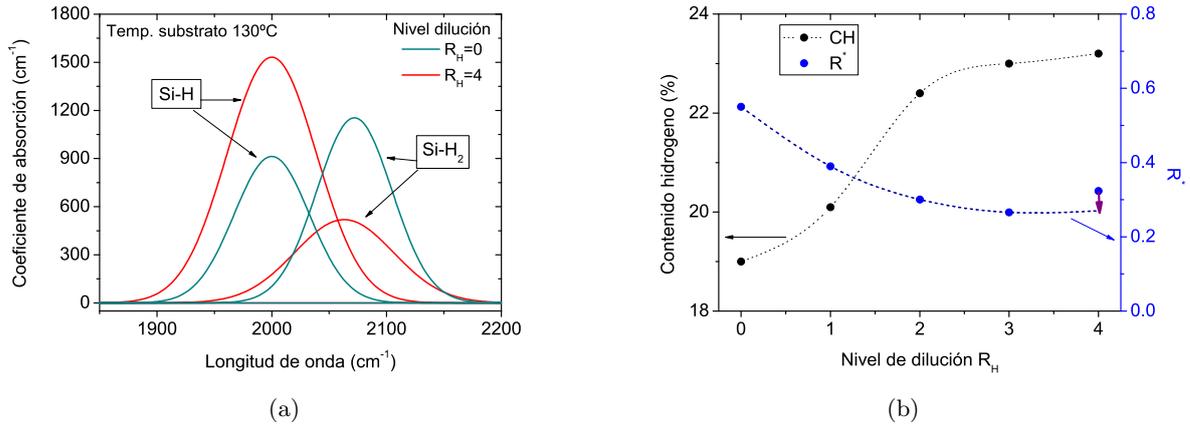


Figura 3.9: (a) Descomposición de la banda de absorción en $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ para los dos niveles de dilución más extremos de la serie analizada a una $T_{\text{substrato}} = 130^\circ\text{C}$. El aumento de la concentración de hidrógeno en el plasma conlleva una reducción de la concentración de enlaces del tipo Si-H₂. (b) Evolución del contenido de hidrógeno y del parámetro de microestructura con el nivel de dilución. El aumento en la cantidad de hidrógeno atómico en el plasma se traduce en un incremento de C_H en el a-Si:H. Sin embargo, éste favorece la formación de enlaces Si-H, reduciendo así el valor de R^* .

incremento de esta *tensión intrínseca* en el silicio amorfo, $\varepsilon_{\text{intrínseca}}$, produce a su vez tensiones mecánicas con el sustrato sobre el que ha sido depositado el semiconductor. Para un determinado valor de $\varepsilon_{\text{intrínseca}}$ estas tensiones mecánicas pueden desembocar en la aparición de grietas, y en la pérdida de adherencia mencionada [30][31][32].

Los mecanismos exactos que controlan dicha *tensión intrínseca* en el a-Si:H no están del todo claros a día de hoy, pero su origen se asocia a la aparición de fuerzas repulsivas entre los átomos de hidrógeno incorporados en la estructura, es decir entre enlaces silicio/hidrógeno "enfrentados" ($\text{Si-H} \Leftrightarrow \text{H-Si}$) [33][34] [35] [36] [37] [38] [39] [31].

Para solventar este inconveniente, uno de los pasos seguidos consistió en reducir el espesor de la muestra analizada a valores inferiores a $0.5\mu\text{m}$. Esta estrategia se basaba en los trabajos de Danesh et al. [34], quien ha demostrado la existencia de un aumento claro de $\varepsilon_{\text{intrínseca}}$ con el grosor de la película de a-Si:H, que en última instancia (para valores de $\varepsilon_{\text{intrínseca}} \sim 750\text{ MPa}$) puede dar lugar al crecimiento de una estructura microcristalina. Además, los sustratos del tipo vidrio Corning 7059 fueron atacados con ácido fluorhídrico siguiendo el proceso descrito en la sección 2.1.1 para la preparación de obleas cristalinas. De esta forma, era posible además conseguir una mayor adherencia de la lámina semiconductor.

Dichas modificaciones hicieron posible la caracterización del material producido con un $R_H = 4$, pero a su vez parecían inducir errores a la hora de comparar los parámetros obtenidos en este caso con los del resto de puntos de la serie (con espesores más próximos a $1\mu\text{m}$ para esta serie concreta). Este hecho explicaría, por ejemplo, la desviación observada en el parámetro de microestructura en la figura 3.9(b), que se alejaba ligeramente de la curva obtenida mediante extrapolación.

Propiedades estructurales

Precisamente, la progresiva reducción del parámetro de microestructura, era uno de los primeros síntomas de que la acción del hidrógeno atómico adicional que se producía en el plasma para $R_H \geq 1$, iba más allá de la simple pasivación de enlaces no saturados.

Esta hipótesis quedaba confirmada cuando uno estudiaba la evolución del índice de refracción del material con R_H . Por sorprendente que parezca, el aumento en la concentración de hidrógeno (ver figura 3.9(b)), no se traducía en una disminución del valor de n_{2eV} . Al contrario, el índice de refracción se incrementaba claramente con el nivel de dilución alcanzando un valor máximo $n_{2eV} = 4.07$, tan bueno como el registrado a 251°C (la desviación observada para $R_H = 4$ estaba asociada a los motivos anteriormente indicados). Dicho comportamiento sugería un aumento de la compacidad del material, y por tanto una disminución de la densidad de microcavidades en la estructura del a-Si:H crecido con un mayor nivel de dilución (ver figura 3.10(a)).

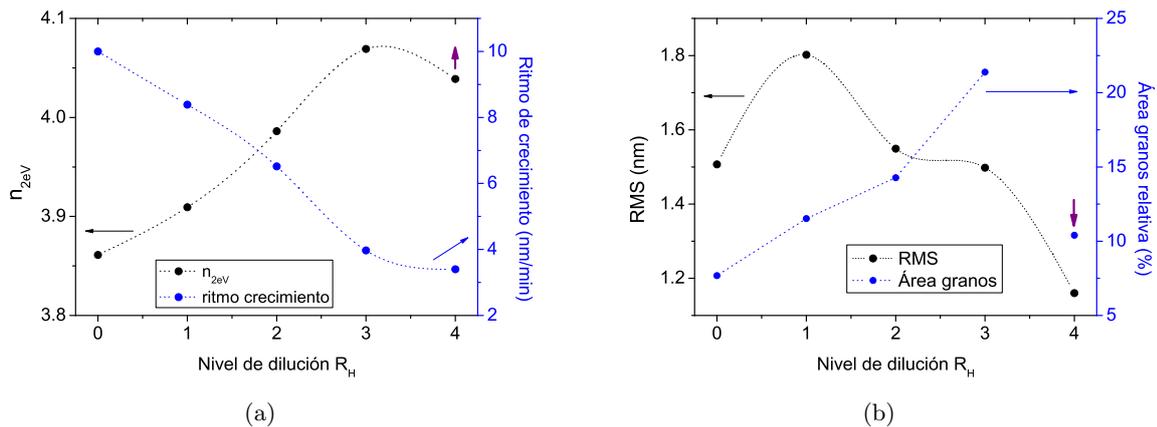


Figura 3.10: (a) Evolución del índice de refracción y del ritmo de crecimiento con el nivel de dilución a una $T_{substrato} = 130^\circ C$. A pesar del aumento en el contenido de hidrógeno en el material, éste se vuelve más compacto al aumentar R_H . Este fenómeno va acompañado por una reducción de la velocidad de depósito, apoyando la hipótesis del ataque del hidrógeno atómico en la superficie en crecimiento. (b) Por otra parte el aumento en la movilidad de las especies químicas que contribuyen al crecimiento favorece el suavizado de la superficie, que además muestra un incremento en el área ocupada por granos de tamaño máximo, tal y como se extrae de los resultados de AFM.

Una explicación para este fenómeno podía obtenerse mediante el denominado *modelo de ataque* o *etching model* en inglés [26][3]. Este modelo microscópico de crecimiento surge para explicar cómo tiene lugar la formación del silicio microcristalino, pero es igualmente aplicable al caso del a-Si:H. En él se propone que el hidrógeno atómico tiene la capacidad de *atacar y romper aquellos enlaces Si-Si más débiles*. De este modo, el H actúa eliminando de la superficie en crecimiento aquellos átomos de silicio que no están fuertemente ligados, es decir, justo aquéllos que no se encuentran en posiciones más o menos cristalinas. Este sitio liberado, puede ser posteriormente

ocupado por un nuevo precursor SiH_3 que sí se enlace de forma correcta. De esta forma, el hidrógeno atómico, actúa controlando el orden de la estructura en crecimiento para que ésta sea lo más compacta posible.

Si este proceso de ataque estaba teniendo lugar, una de sus consecuencias sería que el ritmo de crecimiento del material debía ralentizarse. Resultaba que esto era precisamente lo que podía observarse (ver figura 3.10(a)). La velocidad con la que se depositaban las capas atómicas, y que había permanecido constante con la disminución de la temperatura, se reducía en más de un 60 % para $R_H = 4$. Al aumentar el nivel de dilución, se conseguía equilibrar la balanza entre los dos procesos que competían entre sí, el de crecimiento y el de ataque a la superficie.

Sin embargo, el *etching model* no es el único que se emplea para dar una descripción del papel del hidrógeno en el proceso de crecimiento. Otro muy popular es el denominado *modelo de difusión superficial* o en inglés *surface-diffusion model* [26][3]. En este caso, el hidrógeno atómico procedente del plasma trata de enlazarse con los enlaces no saturados de la superficie en crecimiento. En dicho proceso, la mayor parte de la misma queda totalmente cubierta por hidrógeno, produciéndose además un calentamiento local de la superficie fruto de las reacciones químicas. La combinación de estos dos factores, favorece un aumento de la longitud de difusión de los radicales SiH_3 , que por tanto pueden alcanzar más fácilmente posibles escalones o valles. Como consecuencia la estructura del a-Si:H crecerá más ordenada, dando lugar además a una *superficie más lisa*.

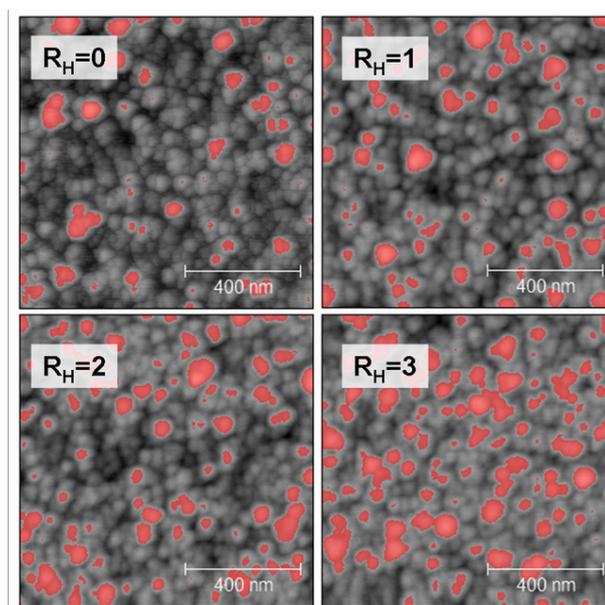


Figura 3.11: Evolución del número de granos de mayor tamaño con el nivel de dilución a una $T_{substrato} = 130^\circ C$. Se muestran imágenes AFM de $1 \times 1 \mu m^2$. En la secuencia aparecen coloreadas aquellas regiones que se encuentran por encima de un umbral dispuesto al 60 % de la altura máxima. El aumento del área de color rojo, está en buen acuerdo con el incremento en la densidad previamente indicado.

Precisamente la relación existente entre la rugosidad superficial y el nivel de dilución ha sido estudiada por diversos investigadores [40][41][42][43]. Para corroborar este fenómeno en nuestro caso, la superficie de las muestras fue analizada mediante espectroscopía AFM. Efectivamente la rugosidad media evaluada en un área de $5 \times 5 \mu m^2$, mostraba una cierta tendencia decreciente con el nivel de dilución empleado (ver figura 3.10(b)). No obstante, la película correspondiente a $R_H = 0$ no resultaba ser la más rugosa de la serie como cabría esperar. Por otra parte, siendo francos, la necesidad de atacar el substrato con ácido fluorhídrico en el caso de $R_H = 4$ tampoco le confería mucha fiabilidad al resultado obtenido en este caso. Así pues, únicamente la evolución observada en los puntos intermedios de la serie permitía confirmar los resultados observados por otros.

Sin embargo, el estudio superficial mediante AFM era capaz de reportarnos información aún más interesante. El análisis visual de las imágenes obtenidas en un área de $1 \times 1 \mu m^2$ revelaba que el tamaño promedio de los granos del silicio amorfo parecía aumentar con el valor de R_H , efecto que estaba en buen acuerdo con la densificación del material previamente mencionada. En la secuencia de imágenes de la figura 3.10(b), se marcan en rojo aquellas zonas situadas por encima de un umbral dispuesto al 60 % de la altura máxima registrada en cada caso. De esta forma los granos de mayor tamaño aparecen coloreados.

Es evidente que el aumento de la dilución se traducía en una mayor área coloreada. En realidad, no sucedía que el tamaño máximo de grano aumentase, sino que precisamente los de mayor tamaño, que en ningún caso superaban los $75 \text{ nm de diámetro}$, eran cada vez más numerosos. Esta evolución del porcentaje de área coloreada relativa al área total, sí que mostraba una tendencia claramente creciente (ver figura 3.10(b)). Únicamente el resultado correspondiente al nivel máximo de dilución salía fuera de la tendencia, probablemente por el efecto combinado del cambio de espesor y el ataque químico al substrato.

Propiedades ópticas

En lo que a las propiedades ópticas se refiere, más allá de los resultados presentados previamente para el índice de refracción, no se observó ninguna otra correlación con los cambios estructurales en el a-Si:H diluido. Al contrario de lo que ocurriera al reducir la temperatura de depósito, ni el coeficiente de absorción, ni la energía de gap mostraban una tendencia clara con el valor de R_H .

No obstante, sí resulta conveniente destacar que para el caso particular en el que la temperatura de substrato era de $130^\circ C$ y $R_H = 4$ (que como se mostrará a continuación forman parte de las mejores condiciones para la preparación de a-Si:H a baja temperatura), los valores del coeficiente de absorción en $\lambda = 600 \text{ nm}$ y para la energía de gap se alejaban ligeramente de los requisitos impuestos en la tabla 3.2. En concreto, para una lámina de $0.5 \mu m$ se obtenía que $\alpha_{600} = 2.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, mientras que $E_{gap} = 1.81 \text{ eV}$ (para una lámina del mismo espesor a

$T_{substrato} = 251^\circ C$ los valores resultantes eran $\alpha_{600} = 3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y $E_{gap} = 1.75 \text{ eV}$.

Este fenómeno parecía ser una consecuencia directa del incremento en C_H en el material. Su principal efecto era el desplazamiento del borde de absorción a longitudes de onda más cortas (ver figura 3.2). Como se mostrará más adelante (ver sección 4.3.1), esto supondría una disminución de la corriente máxima generada que, no obstante, vendría acompañada por un aumento de la tensión de circuito abierto, íntimamente ligada a E_{gap} .

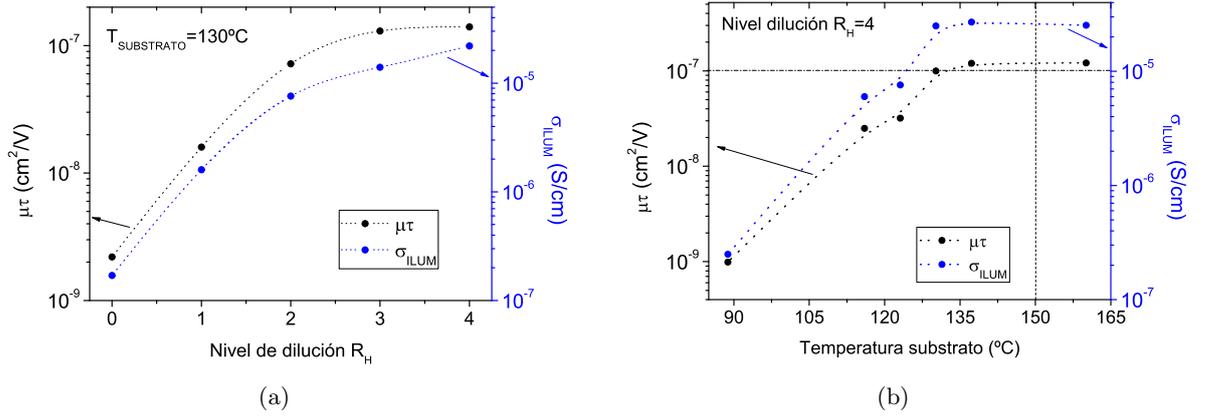


Figura 3.12: (a) Evolución de $\mu\tau_{lámina}$ y de $\sigma_{iluminación}$ con el nivel de dilución a una $T_{substrato} = 130^\circ C$. Los cambios estructurales inducidos por el aumento de la concentración de hidrógeno atómico en el plasma conllevan una rápida recuperación de ambos parámetros. (b) Para temperaturas inferiores a los $130^\circ C$ las propiedades eléctricas dejan de cumplir con los requerimientos exigidos para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos cuyo límite viene indicado por la línea de puntos horizontal.

Propiedades de transporte eléctrico

Las importantes mejoras que se han venido desgranando hasta ahora, asociadas a los cambios estructurales inducidos por el aumento del hidrógeno atómico en el plasma, tenían un reflejo inmediato en la fotoconductividad y en el producto movilidad-tiempo de vida de los portadores (ver figura 3.12(a)).

Así por ejemplo, al variar el nivel de dilución R_H de 0 a 4 a $T_{substrato} = 130^\circ C$, ambos parámetros se incrementaban en dos ordenes de magnitud, alcanzando valores compatibles con los requisitos propuestos que en la tabla 3.2.

El hecho de que incluso con una $R_H = 3$ se registrasen valores tan similares de $\mu\tau_{lámina}$ y σ_{ilum} , sugería la posibilidad de obtener láminas de a-Si:H intrínseco con calidad de dispositivo para temperaturas de sustrato incluso inferiores. Sin embargo, el análisis de la evolución de estos parámetros con la temperatura, cuando se empleaba el nivel máximo de dilución, revelaba que una *reducción de tan solo $7^\circ C$* , originaba una *disminución de medio orden de magnitud en el valor de σ_{ilum}* .

Así pues, teniendo este hecho en cuenta, y considerando que con una $T_{substrato} = 130^\circ C$ se

$T_{calefactor}$ ($^{\circ}C$)	p (mTorr)	$\phi(SiH_4)$ (sccm)	$\phi(H_2)$ (sccm)	RFP (W)
188	400	20	80	1

Tabla 3.8: Condiciones de preparación de silicio amorfo intrínseco a baja temperatura con calidad de dispositivo. El valor de $\phi(H_2)$ viene impuesto por las propias limitaciones técnicas del sistema de depósito PECVD. La temperatura de calefactor de $188^{\circ}C$, correspondiente a una $T_{substrato} = 130^{\circ}C$, constituye el valor más bajo para el que puede obtenerse un a-Si:H intrínseco adecuado para su uso en dispositivos p-i-n.

cumplían con creces los requisitos para depositar sobre sustratos plásticos flexibles, se consideró que las condiciones más apropiadas para la fabricación del absorbedor de una célula solar a baja temperatura eran las que se resumen en la tabla 3.8.

A continuación se detallan los valores típicos de algunas de las características optoelectrónicas más relevantes de este silicio amorfo intrínseco depositado a baja temperatura (ver tabla 3.2).

Propiedad	Valor obtenido
Conductividad oscuridad, σ_{osc} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	7×10^{-10}
Conductividad iluminación, σ_{ilum} ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	2.2×10^{-5}
Energía de gap (T_{auc}) (eV), E_{gap}	1.81
Coefficiente de absorción a $\lambda=600$ nm, α_{600} (cm^{-1})	2.3×10^4
Contenido de hidrógeno, C_H (%)	23
Parámetro de microestructura, R^*	0.27
Movilidad-tiempo de vida a $\lambda=600$ nm, $\mu\tau$ (cm^2/V)	1.3×10^{-7}

Tabla 3.9: Características optoelectrónicas más relevantes para el silicio amorfo intrínseco a baja temperatura con calidad de dispositivo. Gracias a la dilución en hidrógeno del SiH_4 es posible recuperar los valores de $\mu\tau_{lámina}$ y $\sigma_{iluminación}$ obtenido a $251^{\circ}C$. Los valores presentados corresponden a una lámina de $0.5 \mu m$ de espesor.

Homogeneidad del depósito

Como ya se comentó al estudiar el silicio amorfo intrínseco a alta temperatura, es inútil obtener buenas propiedades optoelectrónicas en el material si éstas no son relativamente homogéneas a lo largo de la superficie depositada.

Tal y como se puede observar en la tabla 3.10, los coeficientes de variación para los parámetros optoelectrónicos más relevantes del mejor a-Si:H intrínseco a baja temperatura (obtenido empleando las condiciones de la tabla 3.8) continuaban siendo bastante pequeños, aunque se incrementaban con respecto a los resultantes a $251^{\circ}C$.

Este ligero aumento de la heterogeneidad no parecía guardar relación con la temperatura a

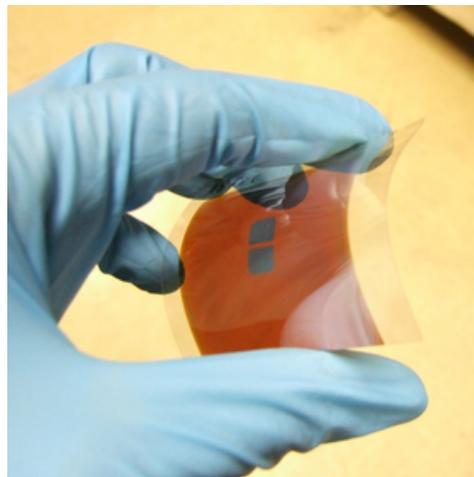
Propiedad	Coefficiente de variación %
Espesor	4.2
n_{2eV}	1.9
E_{04}	2.3
Conductividad iluminación	7.4

Tabla 3.10: Uniformidad de las propiedades optoelectrónicas para una lámina de silicio amorfo intrínseco depositada a 130°C , con un nivel de dilución $R_H=4$, en un sustrato de $10\times 10\text{ cm}^2$. Se muestran los valores típicos para el coeficiente de variación de los parámetros más relevantes. En el caso de E_{gap} , se presenta el C.V. para el denominado gap óptico E_{04} (valor de energía para el cual $\alpha = 10^4\text{ cm}^{-1}$)[16], evitando así la dispersión adicional introducida por el método de Tauc et al.

la que tenía lugar el depósito. Lo más probable, es que la dilución en H_2 fuera el responsable de este fenómeno. De hecho, investigaciones previas en el desarrollo de silicio microcristalino con este mismo sistema PECVD mostraron una elevada heterogeneidad presumiblemente ocasionada por la propia geometría de la entrada de gases en la cámara de proceso (ver figura 2.2(a)). Esta geometría favorece que la cantidad de moléculas disponibles en el plasma disminuya al movernos hacia la salida de gases lo que se traduciría en una disminución clara del espesor en aquellas regiones del sustrato más alejadas de la entrada de gases (este fenómeno se observa a pequeña escala en la figura 3.3(a))[14].

G 239.5 nm	H 220.5 nm	I 251.2 nm
D 231 nm	E 180 nm	F 251.6 nm
A 230 nm	B 218.5 nm	C 250 nm

(a)



(b)

Figura 3.13: (a) Uniformidad en el espesor para una lámina fabricada con un $R_H = 4$. El ritmo de crecimiento es ligeramente inferior en la región central del sustrato, probablemente como consecuencia de la existencia de un mayor ataque del hidrógeno atómico (b) Imagen de una muestra de silicio amorfo intrínseco depositado sobre plástico flexible tipo PET con calidad de dispositivo.

Sin embargo, en el caso particular del a-Si:H obtenido en condiciones de dilución, lo que se encontraba era una reducción sistemática del espesor sólo en la zona central del sustrato (ver figura 3.13(a)). Dado que las condiciones de depósito no eran tan extremas como las empleadas en

la fabricación de silicio microcristalino, lo más probable era que esta variación fuese simplemente consecuencia de un ataque más intenso del hidrógeno atómico en esta región del sustrato. Esta hipótesis parecía lógica, pues considerando los posibles efectos de borde en los extremos de los electrodos, cabría esperar que el campo electromagnético fuese más uniforme, y ligeramente más intenso en la región central, transfiriendo por tanto, una mayor energía al hidrógeno atómico que incide en la superficie en crecimiento.

Fabricación en sustrato plásticos PET

Todo este trabajo de preparación y análisis de muestras culminó con el depósito de la mejor lámina intrínseca a baja temperatura sobre un sustrato tipo *PET*. La $T_{\text{sustrato}} = 130^\circ\text{C}$ resultó ser suficiente baja como para evitar cualquier clase de problema asociado al deterioro del plástico y conseguir una buena adherencia (ver figura 3.13(b)).

Las propiedades de transporte de carga eléctrica que han venido sirviendo como referencia hasta ahora, parecían mantenerse estables en el nuevo sustrato. Por ejemplo, la fotoconductividad alcanzaba un valor de $\sigma_{\text{ilum}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, demostrando así que el cambio en el tipo de soporte no parecía afectar a la calidad del material.

La reducida transmitancia óptica, y la facilidad de curvamiento de este tipo de sustratos, multiplicaban las dificultades para una correcta caracterización óptica del silicio amorfo intrínseco depositado sobre PET, por lo que esta no se llevó a cabo.

Algunos intentos por desarrollar este tipo de silicio amorfo intrínseco a temperaturas superiores resultaron fallidos. El principal problema era que el fenómeno de *peel-off* observado en sustratos de vidrio Corning 7059, comenzaba a reproducirse también sobre el PET. Así pues, este hecho corroboraba nuevamente la necesidad de restringirnos a las condiciones de preparación de la tabla 3.8.

3.2. Láminas de silicio amorfo tipo P

El desarrollo de láminas P con buenas propiedades optoelectrónicas era otro de los aspectos cruciales para la fabricación de células solares p-i-n eficientes. Como ya se mencionó en la introducción de este trabajo, la menor movilidad de los huecos, unida a la mayor absorción de fotones (y generación de portadores) en los primeros nanómetros del absorbedor, imponían la necesidad de colocar dicha lámina en la parte superior del dispositivo. Únicamente de esta forma era posible maximizar el rendimiento de una célula p-i-n [44].

Por tanto, la capa P actuaría como una *capa ventana*, permitiendo el paso de los fotones hasta el absorbedor y contribuyendo simultáneamente a la creación del campo eléctrico encargado de arrastrar los portadores fotogenerados. Esto implicaba que el material fabricado debería presentar un bajo coeficiente de absorción a la vez que una elevada conductividad eléctrica.

Desafortunadamente, las propiedades ópticas y eléctricas compiten entre sí. El *boro*, empleado como dopante tipo P, tiende a alearse con el silicio amorfo más que a sustituirlo. Dicho comportamiento origina el aumento de la densidad de defectos en el gap de movilidad, con la consiguiente reducción del valor de E_{gap} e incremento en la absorción óptica [45][1]. Este fenómeno puede ser compensado mediante la introducción de *carbono* en la red del a-Si:H. La sustitución de enlaces *Si-Si* por enlaces *Si-C* más fuertes, permite reajustar el valor de E_{gap} y ganar transmitancia óptica. Sin embargo, un exceso de carbono puede llevar al crecimiento de una estructura porosa, con el consiguiente deterioro de la conductividad eléctrica de la aleación *a-SiC:H* [24].

Así pues, a la hora de abordar el desarrollo de láminas P con *calidad de dispositivo*, era necesario en primer lugar definir cuales eran los requisitos mínimos que debían verificar las propiedades ópticas y eléctricas del material, y en segundo lugar, encontrar cuales eran las condiciones de depósito que llevaban a obtener una lámina P con esas características.

Al estudiar el primero de estos puntos uno descubría que al contrario de lo que ocurriera con el a-Si:H intrínseco, no existía en la bibliografía una delimitación clara de los requisitos que debía cumplir un a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo. Schropp y Zeman sugieren en su libro un conjunto de parámetros que deben ser considerados a la hora de caracterizar una lámina P, indicando además cuales deberían ser sus valores óptimos (ver tabla 3.11) [1].

Sin embargo, los valores de referencia propuestos en este trabajo para σ_{osc} y E_A difieren sensiblemente de los de Schropp-Zeman. Estas modificaciones están basadas en la experiencia adquirida con los dispositivos p-i-n desarrollados en el transcurso de esta investigación.

Así por ejemplo, en lo referente a la conductividad en oscuridad, el margen de maniobra fue ampliado (ver tabla 3.11). El estudio comparativo de dispositivos con emisores frontales empleando valores de σ_{osc} superiores al límite propuesto, no revelaba mejorías en el rendimiento final. De hecho, mientras la resistencia serie (principal parámetro beneficiado en este caso) no

presentaba cambios significativos, la corriente máxima sí mostraba claramente el efecto de la mayor absorción óptica asociada a una lámina P con una mejor conductividad eléctrica (ver subsección 4.1.3.a). Por el contrario, el requisito impuesto a la energía de activación resultaba ser más restrictivo en nuestro caso. Ello se debía a que, el análisis de las células solares fabricadas a $T_{substrato} < 150^\circ C$ (cuyo emisor frontal presentaba una $E_A > 0.4 eV$), revelaba la existencia de un campo eléctrico de arrastre insuficiente para garantizar la colección de los portadores (ver sección 4.3).

<i>Propiedad</i>	<i>Requerimiento Schropp-Zeman</i>	<i>Requerimiento propuesto</i>
<i>Conductividad oscuridad ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)</i>	$\geq 1 \times 10^{-5}$	$\geq 1 \times 10^{-6}$
<i>Energía activación (eV)</i>	≤ 0.5	≤ 0.4
<i>Energía de gap (T_{auc}) (eV)</i>	≥ 2	≥ 2
<i>Coefficiente de absorción a $\lambda = 600 nm$ (cm^{-1})</i>	$\leq 1 \times 10^4$	$\leq 1 \times 10^4$

Tabla 3.11: *Criterios para la obtención de láminas de a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo. Los valores óptimos para las propiedades eléctricas empleados en esta investigación difieren de los propuestos por Schropp-Zeman. Estas modificaciones han sido efectuadas sobre la base de los resultados obtenidos en células solares p-i-n.*

Aclarada la cuestión de los criterios de optimización para el a-SiC:H tipo P, el siguiente punto a abordar consistía en determinar bajo que condiciones de preparación este material verificaba los requisitos de la tabla 3.11.

La complejidad del problema se multiplicaba de forma importante si se tenía en consideración que, a los parámetros ya conocidos (temperatura, presión, potencia RF, etc...), había que añadir la necesidad de determinar cuales eran las concentraciones más apropiadas para cada uno de los gases que intervienen en la fabricación de una lámina P, a saber, *silano* SiH_4 , *metano* CH_4 , y *diborano* B_2H_6 ó *trimetilboro* $B(CH_3)_3$ (ver sección 2.1.1 *Descripción del sistema PECVD-MVSystems*).

Del estudio de la bibliografía existente, se podía extraer que eran precisamente las proporciones de estos gases en el plasma las que determinarían en mayor medida las propiedades optoelectrónicas del a-SiC:H tipo P [45][46][24]. Por esta razón, el trabajo de optimización del emisor frontal del dispositivo p-i-n se centró en este aspecto.

No obstante, no se debe perder de vista que, como se indicó en la sección anterior, la fabricación de células solares sobre sustratos flexibles constituía uno de los objetivos de este trabajo, razón por la que el análisis del efecto de la temperatura de depósito también fue considerado.

3.2.1. Propiedades de láminas dopadas con B_2H_6 a alta temperatura

3.2.1.a. Resultados preliminares

Al igual que ocurriera en el caso del a-Si:H intrínseco depositado a alta temperatura, el fabricante del equipo PECVD había proporcionado unas *condiciones iniciales* para la preparación de láminas de a-SiC:H tipo P que se resumen en la tabla 3.12

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B_2H_6/H_2)$
330°C	550 mTorr	1.3 W	10 sccm	35 sccm	10 sccm

Tabla 3.12: Condiciones de preparación de a-SiC:H tipo P a alta temperatura suministradas por el fabricante MVSystems. Esta temperatura de calefactor corresponde a una $T_{substrato} = 261^\circ C$. Atendiendo al valor de RFP, el crecimiento tiene lugar en el denominado régimen de baja-potencia. En lo que al gas B_2H_6 respecta, hay que resaltar que este se encontraba diluido al 2% en hidrógeno.

Uno de los aspectos más relevantes de estas condiciones era que el valor de RFP aplicado al plasma era pequeño. El umbral de potencia requerido para *romper* la molécula de CH_4 es mucho mayor que en el caso del SiH_4 . Así pues, bajo estas condiciones no existe una descomposición *directa* del metano, sino que esta es fruto de las reacciones químicas con las especies que surgen a partir del silano (SiH , SiH_2 , SiH_3 , H , etc). Esta condición define para el a-SiC:H el denominado por Solomon et al. como *régimen de baja-potencia* [47], y constituye una garantía para el crecimiento de un material de buena calidad. Por otra parte, es importante resaltar que en dicho régimen las propiedades optoelectrónicas de esta aleación se caracterizan por estar determinadas casi exclusivamente por la proporción metano/silano (como veremos en la sección 3.2.1.c).

Por tanto, a priori uno podía esperar obtener un a-SiC:H tipo P de buena calidad siempre que dicha proporción metano/silano fuera correcta. Sin embargo, el análisis preliminar del silicio-carbono tipo P obtenido bajo las condiciones de la tabla 3.12 presentaba problemas que parecían estar más bien asociados con una incorrecta elección de la cantidad de gas dopante. En concreto, las láminas producidas mostraban a simple vista un *aspecto metálico* en algunas regiones del depósito, además de una escasa transparencia. El B_2H_6 empleado en este caso se encontraba *diluido al 2% en hidrógeno*, pero aún así resultaba evidente que su concentración era demasiado alta.

Por este motivo, inicialmente se procedió a investigar cual era el efecto de la proporción del gas diborano en las propiedades optoelectrónicas del emisor frontal del a-SiC:H tipo P.

3.2.1.b. Efecto de la concentración de B_2H_6

A la hora de expresar la *concentración de dopante en el plasma* se recurre habitualmente a la relación de moléculas de B_2H_6 por molécula de SiH_4 en la mezcla gaseosa, es decir,

$R_{DB}=[B_2H_6]/[SiH_4]$. De acuerdo a esta definición, la concentración de dopante bajo las condiciones de preparación iniciales de la tabla 3.12 correspondía a un valor de $R_{DB}=2\times 10^{-2}$.

Con objeto de analizar la evolución de las características del material con el nivel de dopado, se llevó a cabo una serie modificando R_{DB} en el intervalo $[0.003, 0.02]$. Considerando que la concentración de dopante en la fase sólida es aproximadamente proporcional a la cantidad de dopante en la fase gaseosa [45][48], esta serie permitía variar en casi un orden de magnitud la cantidad de boro en el a-SiC:H.

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B_2H_6/H_2)$
330°C	550 mTorr	1.3 W	10 sccm	35 sccm	10 - 1.5 sccm

Tabla 3.13: Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de diborano. Los flujos de gases empleados equivalen a variar la concentración de dopante R_{DB} entre 0.003 y 0.02

Propiedades de transporte eléctrico

Al analizar las propiedades eléctricas de estas láminas de silicio-carbono tipo P, se podía observar como tanto la conductividad en oscuridad, como la energía de activación, mostraban comportamientos análogos. Para concentraciones de dopado pequeñas, ambos parámetros mejoraban progresivamente con el valor de R_{DB} , destacando el incremento de σ_{osc} en más de *un orden de magnitud* (ver figura 3.14(a)). Sin embargo, para concentraciones de gas dopante $R_{DB} \geq 1 \times 10^{-2}$ parecía que tanto E_A , como σ_{osc} , tendían a saturar, tal y como ya observaron otros [46][49].

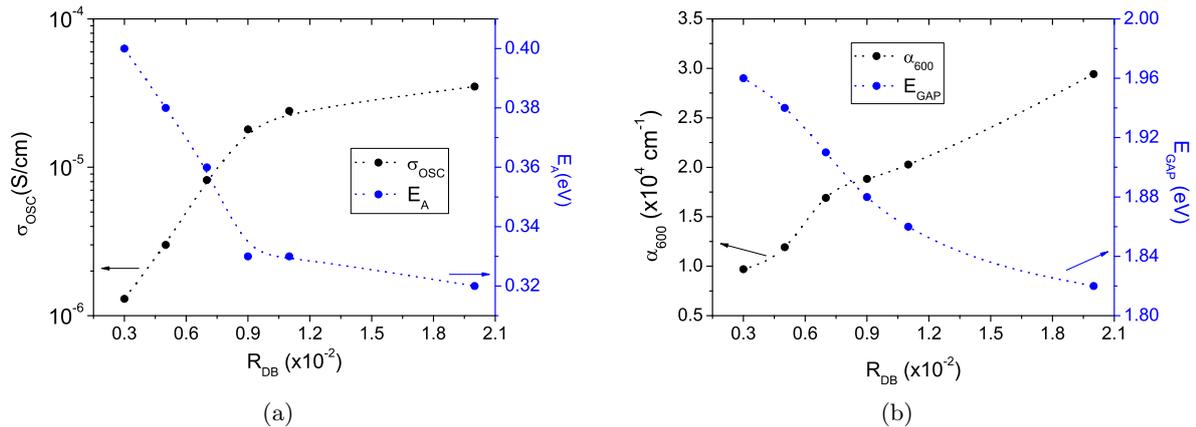


Figura 3.14: (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la concentración de diborano en la mezcla gaseosa. σ_{osc} y E_A muestran una progresiva mejora con R_{DB} saturando para valores $\geq 1 \times 10^{-2}$ (b) Evolución de las propiedades ópticas con la concentración de diborano en la mezcla gaseosa. El progresivo deterioro observado está probablemente asociado al aumento del desorden estructural. Los resultados corresponden al análisis de láminas con espesores superiores a 200 nm.

Este comportamiento estaba probablemente asociado al aumento del desorden estructural y a un incremento importante de la densidad de defectos inducida por un exceso de boro en el material [50][48][46]. Estos dos factores influyen negativamente en las propiedades eléctricas del a-SiC:H tipo P, neutralizando de algún modo la contribución a σ_{osc} y E_A que pudiera aportar una cantidad adicional de boro en el sólido.

Hay que matizar que los valores obtenidos en dicha región de saturación no correspondían en absoluto a las mejores propiedades eléctricas obtenibles en un a-SiC:H tipo P, pues como veremos posteriormente, estas se encontraban aún más influenciadas por la relación silicio/carbono en la fase sólida.

Para concluir, es importante resaltar que para la concentración mínima de gas dopante mostrada en la figura 3.14(a), tanto σ_{osc} , como E_A , se encontraban justo por encima del límite propuesto en la tabla 3.11.

Propiedades ópticas

Al contrario de lo que ocurría con las propiedades eléctricas, el aumento de la concentración de boro en la fase sólida tenía un impacto negativo en las características ópticas del material. En concreto, la absorción óptica se triplicaba al incrementar el valor de R_{DB} de 0.003 a 0.02, mientras que la energía de gap del material disminuía en casi 0.15 eV (ver figura 3.14(b)).

Esta era una consecuencia directa del aumento del desorden estructural anteriormente mencionado, así como del consiguiente ensanchamiento de las colas de banda dentro del gap de movilidad [48][51][52]. No obstante, algunos autores también han asociado este fenómeno a una progresiva pérdida en el contenido de hidrógeno del material dopado que suele observarse para valores de $R_{DB} \geq 10^{-3}$

Este deterioro en las propiedades ópticas restringía de manera importante el valor máximo para la concentración de dopante a la hora de fabricar láminas P con vistas a su aplicación en dispositivos p-i-n. De hecho, únicamente para $R_{DB} = 0.003$ era posible considerar que a duras penas se verificaban simultáneamente los límites propuestos en la tabla 3.11 para las propiedades ópticas y eléctricas [45][52].

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B_2H_6/H_2)$
330°C	550 mTorr	1.3 W	10 sccm	35 sccm	1.5 sccm

Tabla 3.14: Condiciones de preparación de a-SiC:H tipo P a alta temperatura ($T_{substrato}=261^\circ C$) con calidad de dispositivo. Se ha empleado diborano como gas dopante. Las concentraciones de gases empleadas corresponden a $R_{DB} = 0.003$ y $C_{Mtenao-Gas} = 0.78$.

Teniendo en cuenta este hecho, parecía razonable seleccionar este material, y sus condiciones

de preparación (resumidas en la tabla 3.14), como la referencia para el posterior desarrollo de células solares p-i-n.

Las características optoelectrónicas típicas de este a-SiC:H tipo P se resumen en la tabla 3.15.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor obtenido</i>
<i>Conductividad oscuridad</i> ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	2.1×10^{-6}
<i>Energía activación</i> (eV)	0.40
<i>Energía de gap</i> (T_{auc}) (eV)	2.00
<i>Coefficiente de absorción a $\lambda = 600$ nm</i> (cm^{-1})	1.1×10^4

Tabla 3.15: *Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo depositado a alta temperatura empleando B_2H_6 como gas dopante. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 200 nm.*

Propiedades estructurales

Como se ha venido mencionando, son múltiples los trabajos de investigación que muestran la existencia de una relación directa entre el aumento del desorden estructural asociado a la incorporación del boro en el a-SiC:H, el deterioro de las características ópticas, y las limitaciones para mejorar sus propiedades eléctricas.

Este hecho sugería la necesidad de evaluar la distorsión ocasionada en la red del a-SiC:H al incrementar la concentración de B_2H_6 en la mezcla gaseosa. Como ya se mostró en la sección 3.1.2.a, la forma más directa consistía en determinar el coeficiente de absorción en la región $h\nu < E_{gap}$ mediante la técnica CPM.

Sin embargo, dado que esta técnica no se encuentra implementada en nuestro laboratorio, se planteó la posibilidad de recurrir a métodos *indirectos* para visualizar el hipotético incremento de la energía de Urbach. En concreto, experimentalmente se ha mostrado la existencia de una relación directa entre la pendiente obtenida del ajuste lineal de $\alpha(\omega)$ en la representación de T_{auc} , $B_{T_{auc}}$, y el desorden estructural del material, siendo el valor de $B_{T_{auc}}$ menor cuanto mayor sea E_{Urbach} [53][54][55].

Ciertamente, $B_{T_{auc}}$ mostraba una disminución progresiva al aumentar la cantidad de gas dopante en el plasma (ver figura 3.15(a)). Este hecho confirmaba la hipótesis de que la distorsión en la estructura del a-SiC:H condicionaba la evolución de las propiedades optoelectrónicas con R_{DB} .

La explicación teórica al comportamiento mostrado por $B_{T_{auc}}$ y $E_{gap}^{T_{auc}}$ con el desorden estructural, ha sido proporcionada por O'Leary et al. apoyándose en modelo empírico para la distribución de estados electrónicos en el a-Si:H [56]. En dicho trabajo, O'Leary demuestra como esta variación surge de la aproximación llevada a cabo por T_{auc} al considerar una distribución

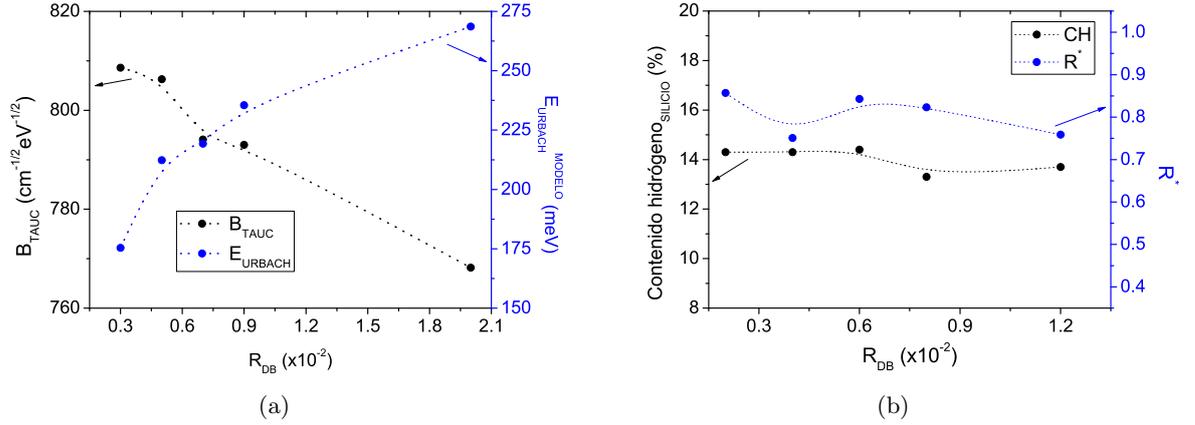


Figura 3.15: (a) Evolución de la pendiente de la representación de Tauc y de la energía de Urbach con la concentración de diborano en la mezcla gaseosa. La evolución de ambos parámetros confirma el aumento del desorden estructural al aumentar R_{DB} (b) Evolución del contenido de hidrógeno enlazado al silicio y R^* con la concentración de diborano en la mezcla gaseosa. No se observa una disminución apreciable de C_H en el material. Por otra parte, no parece que la mayor concentración de boro favorezca la formación de microcavidades en el material.

de estados del tipo raíz-cuadrada para la banda de valencia y conducción. El progresivo ensanchamiento de las colas de bandas, da lugar a una *ficticia* reducción de la separación energética entre los estados extendidos.

Precisamente, este modelo empírico ha sido la base para el desarrollo de algunos programas de cálculo de parámetros ópticos comerciales. Este es el caso del programa SCOUT [57], con cuya versión de evaluación fue posible estimar la energía de Urbach para esta serie de láminas. Dicho programa ajusta las ecuaciones que se extraen del modelo de O'Leary a las curvas de transmitancia y reflectancia óptica experimentales.

Efectivamente, la E_{Urbach} del material calculada mediante dicha aplicación informática, mostraba un progresivo aumento al incrementar la concentración de dopante (ver figura 3.15(a)). En este caso, la estimación del programa para la separación energética entre los estados extendidos, oscilaba entre los 2.14 y los 2.2 eV, resultado que difería claramente de los valores de E_{gap}^{Tauc} de la figura 3.14(b), y demostraba como el ensanchamiento de las colas de banda influía en los resultados extraídos a partir de la representación de Tauc.

Aunque parecía evidente que la existencia de alteraciones en la disposición de los átomos debía afectar a las propiedades optoelectrónicas, ya hemos mencionado que algunos autores también asocian el deterioro de las propiedades optoelectrónicas para niveles altos de dopado a la existencia de una progresiva pérdida de hidrógeno.

En nuestro caso, el análisis mediante FTIR no revelaba cambios en la concentración de hidrógeno enlazado al silicio (ver figura 3.15(b)). No obstante, la existencia de picos asociados a los enlaces *Si-C* superpuestos a la banda situada en 640 cm^{-1} (ver figura 2.10), obligaba

a estimar esta C_H a partir de la banda de absorción en $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, que en teoría resulta menos precisa.

Por su parte el factor de microestructura R^* tampoco parecía mostrar una evolución clara, sugiriendo tal vez que, si bien el desorden estructural podía estar aumentando, en esta ocasión no implicaba un aumento de la densidad de microcavidades en el material.

3.2.1.c. Efecto de la concentración de CH_4

A pesar de que el material obtenido bajo las condiciones de la tabla 3.14 presentaba las requisitos mínimos necesarios para el desarrollo de células p-i-n, resultaba imprescindible analizar hasta que punto las propiedades optoelectrónicas de este material podían ser optimizadas.

Como se ha mencionado anteriormente, las condiciones de depósito de nuestro a-SiC:H tipo P se encontraban dentro del denominado *régimen de baja-potencia*. En este régimen, la fracción metano/silano en la mezcla gaseosa determina en gran medida las propiedades optoelectrónicas del material.

Así pues, tras concluir el análisis sobre el efecto de la concentración de B_2H_6 , resultaba prioritario estudiar de que manera evolucionaban las características del a-SiC:H tipo P al modificar la concentración de CH_4 en el plasma, definiendo ésta como $C_{Metano-Gas} = [CH_4]/([CH_4] + [SiH_4])$.

Para ello se efectuó una serie de láminas que, partiendo de las condiciones de la tabla 3.14 (donde $C_{Metano-Gas} = 0.78$), reducía progresivamente la concentración de metano hasta $C_{Metano-Gas} = 0.3$. Para realizar dicha serie, dos importantes aspectos fueron tenidos en cuenta: en primer lugar, la suma de flujos $\phi(SiH_4) + \phi(CH_4) = 45\text{ sccm}$ permaneció constante en cada depósito, manteniendo así constante la potencia RF por molécula de silano/metano. En segundo lugar, el $\phi(B_2H_6)$ fue ajustado en cada caso para fijar la concentración de dopante en $R_{DB} = 0.003$, valor que como se mostró en la sección previa, ofrecía el mejor compromiso entre propiedades ópticas y eléctricas.

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4 + CH_4)$	$C_{Metano-Gas}$	$\phi(B_2H_6/H_2)$	R_{DB}
330°C	550 mTorr	1.3 W	45 sccm	0.78 - 0.3	1.5 - 4.7 sccm	0.003

Tabla 3.16: Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de metano. La suma de flujos $\phi(SiH_4) + \phi(CH_4)$ se mantuvo constante para preservar la relación potencia/flujo. El valor de $\phi(B_2H_6/H_2)$ es ajustado en cada caso para mantener constante la concentración de dopante $R_{DB} = 0.003$

Propiedades de transporte eléctrico

Uno de los efectos más llamativos que se podían observar al reducir la concentración de metano, era la enorme mejoría de las características eléctricas del material. En concreto, σ_{osc} se

incrementaba en más de *dos ordenes de magnitud*, mientras que el valor de E_A se reducía en más de 0.10 eV cuando $C_{\text{Metano-Gas}}$ disminuía de 0.78 a 0.6 (ver figura 3.16(a)).

Este comportamiento reflejaba hasta que punto la incorporación de carbono podía influir en la calidad de la estructura del a-SiC:H. La hipótesis más aceptada para explicar este fenómeno está relacionada con la forma en la que el metano se descompone en el régimen de baja-potencia. Como ya se ha mencionado, bajo estas condiciones es necesario que un radical activo procedente del SiH_4 interaccione con la molécula de CH_4 para romperla. La reacción química más probable dará lugar a la formación de moléculas del tipo *Radical-CH₃* que pueden incorporarse a la red del material. Por esta razón, se cree que la mayor parte del carbono introducido en la aleación lo hace en forma de grupos CH_3 . Como consecuencia, estos grupos metilo producirán una importante discontinuidad en la superficie en crecimiento, originando microcavidades, y promoviendo el crecimiento de una estructura porosa [47][24].

Así pues, parecía probable que la rápida mejoría mostrada por σ_{osc} y E_A estuviera asociada a la densificación del material al disminuir la concentración de metano en la mezcla gaseosa, suposición esta que sería corroborada más tarde.

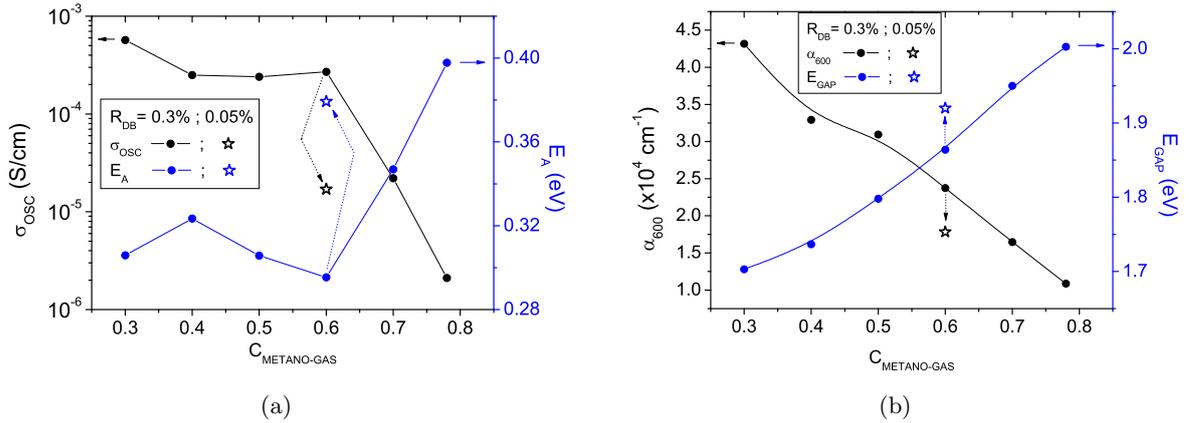


Figura 3.16: (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. σ_{osc} y E_A muestran una rápida mejora al reducir inicialmente $C_{\text{Metano-Gas}}$, consecuencia de la densificación de la estructura. A pesar de mantener R_{DB} constante esta progresión satura, consecuencia muy probablemente del exceso de boro en el sólido. (b) Evolución de las propiedades ópticas con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. El aumento de la absorción óptica y la reducción de la energía de gap al disminuir $C_{\text{Metano-Gas}}$ están principalmente asociadas a una disminución progresiva del número de enlaces Si-C en la estructura.

No obstante, resultaba llamativo que una progresiva disminución de la concentración de CH_4 en el plasma ($C_{\text{Metano-Gas}} < 0.6$) no produjera un incremento aún mayor de la conductividad eléctrica del a-SiC:H tipo P. De hecho, mientras σ_{osc} parecía saturar, el valor de E_A presentaba un mínimo para $C_{\text{Metano-Gas}} = 0.6$. Este fenómeno resultaba ser análogo al observado en la serie de B_2H_6 , y parecía ser casi con seguridad, una consecuencia del exceso de boro en el sólido.

Para mantener constante la concentración de dopante en el gas, $R_{DB} = 0.003$, la cantidad de B_2H_6 introducida debía irse incrementando progresivamente al reducir el valor de $C_{Metano-Gas}$. Así pues, este resultado sugería que, aunque según la bibliografía la cantidad de boro en el sólido debía ser proporcional a R_{DB} , esta afirmación sólo se verificaba cuando el resto de parámetros de depósito permanecían constantes. Probablemente, la cantidad de boro en la estructura mostraba una dependencia funcional con $C_{Metano-Gas}$, aumentando su concentración al incrementar la cantidad de SiH_4 , y reducir la de CH_4 . Esta hipótesis permitía explicar la saturación observada, y junto con la densificación mencionada, contribuiría a la rápida mejora inicial de σ_{osc} y E_A .

Propiedades ópticas

Desafortunadamente, era evidente que la disminución en la concentración de metano debía originar una reducción en el número de enlaces $Si-C$, y por tanto un deterioro en las propiedades ópticas del material. Efectivamente, la reducción de $C_{Metano-Gas}$ se reflejaba en un decrecimiento de la energía de gap, acompañado por un incremento casi lineal del coeficiente de absorción del material (ver figura 3.16(b)). No obstante, hay que destacar que esta pérdida de transmitancia óptica no estaba asociada exclusivamente a la disminución del contenido de carbono en el sólido. Como se mostrará más adelante, la concentración de hidrógeno también se reducía de manera muy importante al disminuir $C_{Metano-Gas}$. Este hecho, asociado en gran medida a la gran cantidad de hidrógeno introducida por los grupos CH_3 , también tendría un efecto notable en E_{gap} y α_{600} [24].

Cabe destacar que, si efectivamente la concentración de boro se encontraba cerca del punto de saturación para valores $C_{Metano-Gas} \leq 0.6$, este hecho podía estar influenciando parcialmente el deterioro de las propiedades ópticas. No obstante, como se verá más adelante, el estudio del efecto de la concentración de CH_4 en láminas dopadas con trimetilboro, sin alcanzar la saturación de las propiedades eléctricas, mostraba un comportamiento análogo de E_{gap} y α_{600} .

Propiedades estructurales

Si efectivamente la disminución en el contenido de metano en la mezcla gaseosa conllevaba una densificación de la estructura del material, este hecho debía reflejarse en un progresivo aumento del índice de refracción, y como no, en una disminución del desorden estructural, tal y como ya habían observado otros [53][54].

Esto era precisamente lo que podía observarse al representar la evolución de n_{2eV} y de B_{Tauc} , parámetro este último que, como vimos, estaba ligado a la energía de Urbach (ver figura 3.17(a)). Dicho comportamiento corroboraba la hipótesis propuesta para explicar la mejoría en las características eléctricas. Una estructura del a-SiC:H más ordenada, y con una menor concentración de microcavidades, facilitaría el transporte de carga eléctrica en su interior.

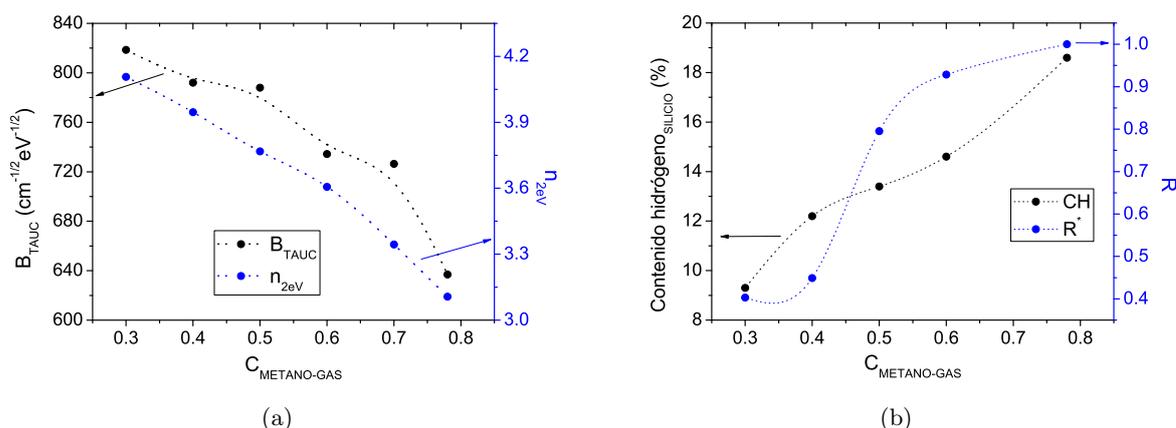


Figura 3.17: (a) Evolución de la pendiente de la representación de Tauc y del índice de refracción con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. La evolución de ambos parámetros confirma el aumento del orden estructural y la densificación del material al reducir $C_{\text{Metano-Gas}}$ (b) Evolución del contenido de hidrógeno y del parámetro de microestructura con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. El valor de C_{H} aumenta rápidamente con $C_{\text{Metano-Gas}}$, contribuyendo al aumento de la energía de gap. Una parte importante de este hidrógeno se incorpora en forma de enlaces Si-H_2 que también contribuyen a la formación de microcavidades.

La mayor porosidad del a-SiC:H para concentraciones altas de CH_4 podía entenderse mejor al analizar la evolución del coeficiente de absorción en el infrarrojo. El pico asociado a los enlaces Si-CH_x ($x=2,3$) (situado en 770 cm^{-1}), crecía rápidamente con el valor de $C_{\text{Metano-Gas}}$ (ver figura 3.18). Este fenómeno parecía confirmar que, como ya se mencionó, la introducción de carbono en la red implicaba la incorporación de grupos metilo, que a su vez daban lugar a un material de menor densidad.

No obstante, algunos autores han resaltado que en el aumento de la porosidad del a-SiC:H existe una contribución adicional asociada a la formación de agrupaciones de enlaces Si-H_2 . Efectivamente, la incorporación de carbono en la estructura del a-SiC:H parece favorecer un incremento de este tipo de enlaces dihidruro, que a su vez dan lugar a nuevas microcavidades [58][59][60][61]. Este aspecto fue corroborado mediante el análisis de la banda de absorción en $1900\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$. En concreto, la evolución del parámetro de microestructura presentaba importantes cambios, alcanzando su valor máximo teórico ($R^* = 1$) para $C_{\text{Metano-Gas}} = 0.78$ (ver figura 3.17(b)). Por el contrario, una reducción en la concentración de metano de 0.6 a 0.4 provocaba una rápida mejora de R^* , cuyo valor disminuía en más de un 50%. Se demostraba así nuevamente la existencia de profundos cambios estructurales asociados a la variación de $C_{\text{Metano-Gas}}$.

El cálculo del contenido de *hidrógeno enlazado al silicio* a partir de esta misma banda de absorción, mostraba un rápido incremento con la concentración de CH_4 en el gas (ver figura 3.17(b)). Este hecho, unido al evidente aumento del contenido de *hidrógeno enlazado al carbono* que se extraía de la evolución del pico de absorción del Si-CH_x ($x=2,3$) (figura 3.18), sugería la

existencia de importantes cambios en el valor de C_H total en el sólido. Obviamente estos cambios influían de manera decisiva en las variaciones descritas de la energía de gap y el coeficiente de absorción del material.

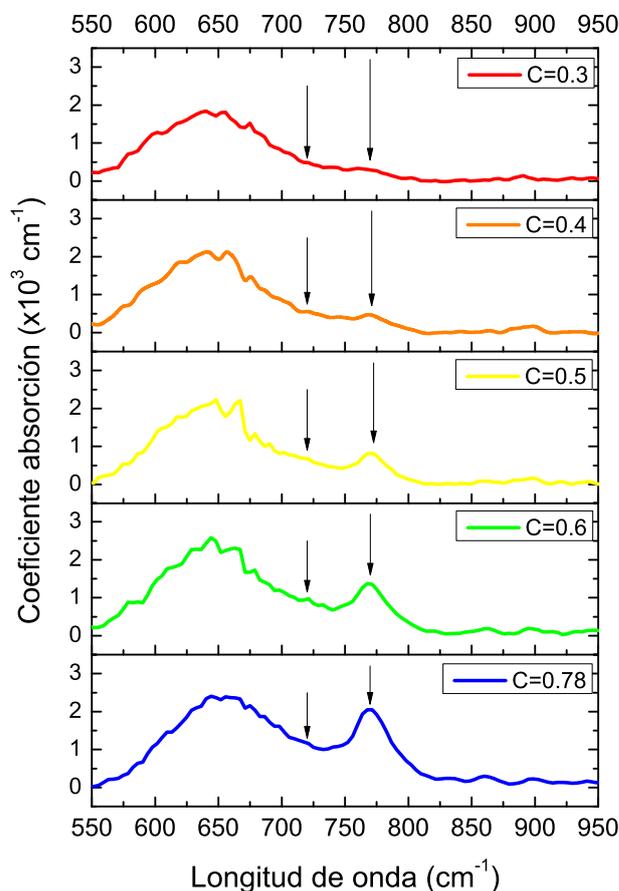


Figura 3.18: Evolución del coeficiente de absorción infrarrojo con la concentración de CH_4 en el gas. Destaca el rápido crecimiento del pico asociado a los enlaces $Si-CH_x$ ($x=2,3$) (770 cm^{-1}). Por su parte el pico asociado a los enlaces $Si-C$ (720 cm^{-1}) también muestra un progresivo aumento tal y como se extrae al efectuar la deconvolución de la banda de absorción.

La otra gran contribución a la evolución descrita en las propiedades ópticas, provenía de la propia incorporación del carbono en la estructura del silicio amorfo, constituyendo este el verdadero objeto de la introducción del metano en la mezcla gaseosa. El análisis mediante XPS de las láminas de esta serie, mostraba el progresivo aumento de la concentración relativa de carbono en el sólido, $C_{Carbono-Muestra} = [C]/([C] + [Si])$, con la concentración de CH_4 en el gas (ver figura 3.19).

Sorprendentemente la proporción de carbono en la estructura del a-SiC:H era realmente baja, de hecho $C_{Carbono-Muestra}$ resultaba ser siempre inferior al 20%. No obstante, estos valores estaban en buen acuerdo con los obtenidos por otros investigadores [47][61][53]. El origen de la baja concentración de carbono, parece ser una consecuencia directa del mecanismo de descomposición

”indirecto” del metano en el régimen de baja-potencia.

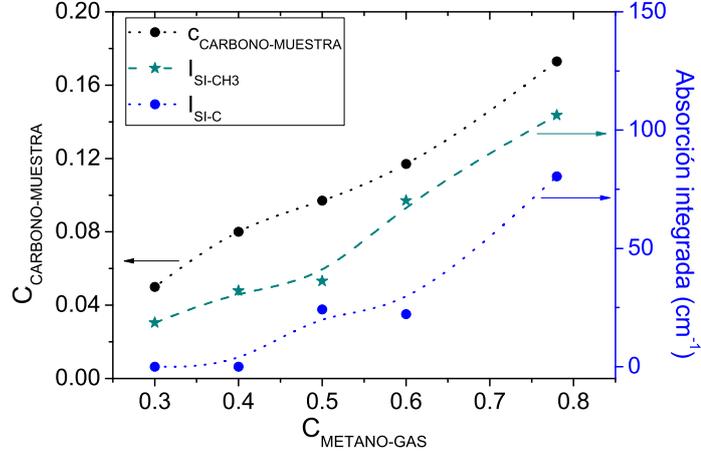


Figura 3.19: Evolución de la concentración de carbono en el sólido con $C_{\text{Metano-Gas}}$. Los resultados obtenidos a partir de XPS revelan una concentración relativa de carbono inferior al 20%. Por su parte la deconvolución del espectro FTIR, permite obtener una tendencia similar para la absorción integrada de los picos asociados a los enlaces Si-C y Si-CH_x ($x=2,3$).

Para concluir con el análisis estructural, el $\alpha(\omega)$ en el infrarrojo (ver figura 3.18) fue descompuesto en los múltiples modos de absorción que se superponen en esta región del espectro (ver sección 2.2.6), considerando para todos ellos una función de tipo gaussiana. De esta forma, el cálculo de la absorción integrada, I , definida como

$$I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.3)$$

permitía extraer alguna conclusión adicional sobre la forma en la que este carbono se incorporaba en la estructura del a-SiC:H.

Al estudiar la evolución de la absorción integrada para los enlaces Si-C y Si-CH_x ($x=2,3$) se encontraba que el ritmo de incremento de $I_{\text{Si-C}}$ y $I_{\text{Si-CH}_3}$ resultaba ser similar para valores de $C_{\text{Metano-Gas}} \geq 0.4$. En el caso de $I_{\text{Si-CH}_3}$ parecía observarse con más claridad una dependencia casi-lineal con $C_{\text{Metano-Gas}}$, análoga a la observada para $C_{\text{Carbono-Muestra}}$ (ver figura 3.19). Este resultado parecía confirmar la existencia de una correlación directa entre la concentración de carbono en la red y la incorporación de grupos metilo. Por otra parte, se ponía de manifiesto el buen acuerdo existente entre las dos técnicas de medida involucradas, esto es FTIR y XPS.

Así pues, parecía que efectivamente el incremento de la concentración de CH₄ en el gas, se traducían en un aumento proporcional de los enlaces Si-CH_x ($x=2,3$) en la estructura del a-SiC:H en crecimiento. Como ya se ha comentado anteriormente, este hecho constituía el origen de gran parte de los importantes cambios observados en las propiedades optoelectrónicas.

Efecto de la concentración de B_2H_6 para $C_{Metano-Gas} = 0.6$

Evidentemente para el posterior desarrollo de células solares p-i-n, la fabricación de un emisor frontal basado en un a-SiC:H tipo P con una buena compacidad y excelentes propiedades eléctricas resultaba muy interesante.

El principal inconveniente encontrado en el material obtenido para $C_{Metano-Gas} \leq 0.78$ era que sus características ópticas se alejaban excesivamente de los requisitos exigidos en la tabla 3.11.

No obstante, el análisis del efecto de la concentración de B_2H_6 en la mezcla, ya había demostrado que una progresiva reducción en el contenido de boro en el sólido permitía aumentar la energía de gap, y disminuir el coeficiente de absorción.

Siguiendo esta línea, y considerando la existencia de un punto de saturación en $\sigma_{oscuridad}$ (y un mínimo para E_A) cuando $C_{Metano-Gas} = 0.6$ (ver figura 3.16(a)), se procedió a efectuar una nueva serie de láminas manteniendo fijo este valor de la concentración de metano, pero disminuyendo R_{DB} entre 0.003 y 0.0005.

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B_2H_6/H_2)$
330°C	550 mTorr	1.3 W	18 sccm	27 sccm	2.7 - 0.45 sccm

Tabla 3.17: Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de diborano para una $C_{Metano-gas} = 0.6$. Los flujos de gases empleados equivalen a variar la concentración de dopante entre 0.003 y 0.0005.

La evolución de las propiedades optoelectrónicas resultó ser análoga a la descrita en la sección 3.2.1.b, de tal forma que se conseguía mejorar la transparencia del material a costa de una ligera degradación de la capacidad de transporte eléctrico (ver características optoelectrónicas del a-SiC:H tipo P obtenido con $C_{Metano-Gas} = 0.6$ y $R_{DB} = 0.0005$ en las figuras 3.16(a) y 3.16(b)).

Como punto positivo, las propiedades eléctricas finales resultaban ser claramente superiores a las del material de referencia hasta ese momento (comparar tablas 3.15 y 3.18). De hecho, la conductividad en oscuridad cumplía ahora los requisitos propuestos por Schropp y Zeeman [1]. Por contra, las características ópticas seguían manteniéndose ligeramente por debajo de los límites propuestos para considerar que el a-SiC:H tipo P tenía calidad de dispositivo.

En cualquier caso, este "nuevo" a-SiC:H tipo P, parecía ser un excelente candidato para la fabricación de dispositivos p-i-n en los cuales se hiciera hincapié en la obtención de un campo eléctrico de arrastre intenso y homogéneo en el absorbedor.

De esta forma, se propusieron dos materiales diferentes como posibles opciones para el desarrollo de células solares. Resolver el dilema sobre cual de ellos resultaba más apropiado, pasaba

<i>Propiedad</i>	<i>Valor obtenido</i>
<i>Conductividad oscuridad</i> ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	1.7×10^{-5}
<i>Energía activación</i> (eV)	0.38
<i>Energía de gap</i> (T_{auc}) (eV)	1.92
<i>Coefficiente de absorción a $\lambda = 600$ nm</i> (cm^{-1})	1.8×10^4

Tabla 3.18: *Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo depositado a alta temperatura empleando B_2H_6 como gas dopante. Las características eléctricas han sido optimizadas. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 250 nm.*

por determinar que propiedades del emisor frontal, las ópticas o las eléctricas, tenían un mayor peso en el rendimiento final del dispositivo.

Como veremos más adelante (ver subsección 4.1.3.a), finalmente la utilización de un silicio tipo P con una buena transmitancia óptica resultaría ser más relevante a la hora de obtener una elevada eficiencia inicial de la célula p-i-n. Este hecho, decantaría la balanza a favor del a-SiC:H tipo P obtenido con $C_{Metano-Gas} = 0.78$ y $R_{DB} = 0.003$, y sugeriría la ampliación del límite propuesto por Schropp y Zeeman para $\sigma_{oscuridad}$, tal y como se recoge en la tabla 3.11.

3.2.2. Propiedades de láminas dopadas con $B(CH_3)_3$ a alta temperatura

3.2.2.a. Resultados preliminares

El diborano ha sido tradicionalmente empleado en la fabricación de láminas tipo P de a-SiC:H. Sin embargo, este gas dopante presenta algunos inconvenientes que deben ser considerados. Sin duda, el más importante está asociado a su *inestabilidad térmica*.

El B_2H_6 puede polimerizarse dentro de la propia botella de almacenamiento a temperatura ambiente, formando moléculas mucho más complejas. Este proceso no puede ser despreciado, pues por razones de seguridad, las botellas contenedoras están habitualmente almacenadas al aire libre, expuestas por tanto a incrementos de temperatura que pueden acelerar la degradación del gas.

Como consecuencia, resulta complicado mantener una reproducibilidad en las propiedades optoelectrónicas del silicio tipo P, que por lo general variarán con el tiempo a medida que la composición química de la botella vaya modificándose [62].

Por otra parte, aún considerando que el almacenamiento del diborano se realice en condiciones controladas, su inestabilidad térmica puede seguir afectando negativamente al desarrollo de los dispositivos p-i-n. Dado que la fabricación de células solares se lleva a cabo a temperaturas de sustrato próximas a 250 °C, el B_2H_6 en contacto con el sustrato puede *romperse en ausencia de plasma*, contaminando fácilmente las interfaces del dispositivo (especialmente la unión frontal

P-I), y dando lugar a una pérdida de eficiencia [63]. Además, esta contaminación puede extenderse a las paredes de la cámara de proceso, afectando a la calidad de las láminas depositadas posteriormente [64].

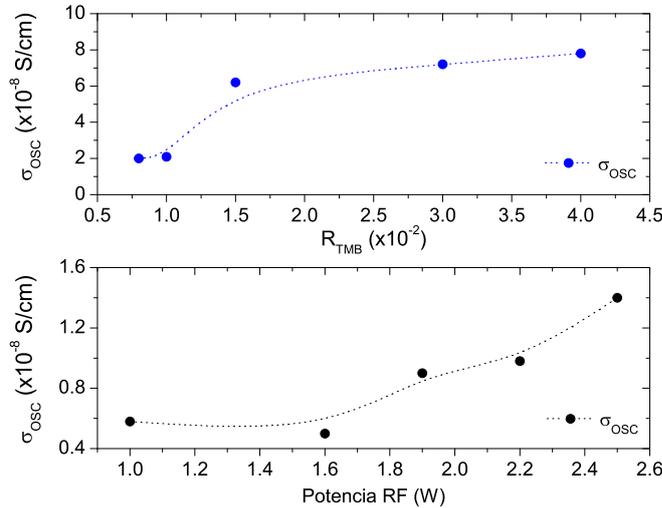


Figura 3.20: Evolución de la conductividad eléctrica de oscuridad en láminas $a\text{-SiC:H}$ dopadas con trimetilboro variando la concentración de dopante (figura superior; condiciones de la tabla 3.19) y la potencia RF aplicada (figura inferior; condiciones de la tabla 3.20). En ambos casos la recuperación de las características eléctricas era insuficiente para alcanzar un material con calidad de dispositivo.

Para minimizar estos problemas, habitualmente se recurre a otro tipo de gases dopantes más estables, entre ellos el más popularizado es el *trimetilboro*, $B(CH_3)_3$. Esta fue la opción escogida por nuestro grupo de investigación con vistas al desarrollo de láminas y dispositivos que presentasen una mayor reproducibilidad.

Al igual que el diborano, el trimetilboro empleado también se encontraba *diluido al 2% en hidrógeno*. Así pues, a priori parecía sencillo obtener láminas $a\text{-SiC:H}$ tipo P con calidad de dispositivo. Únicamente era necesario emplear la receta empleada hasta el momento para láminas con B_2H_6 (ver tabla 3.14). No obstante, considerando que la molécula de $B(CH_3)_3$ solo podía contribuir con un único átomo dopante aceptor, la concentración de este gas definida como, $R_{TMB} = [B(CH_3)_3]/[SiH_4]$, fue duplicada con respecto a la lámina de referencia de diborano, es decir, $C_{Metano-Gas} = 0.78$ y $R_{TMB} = 0.006$.

Desafortunadamente, el material resultante mostraba una conductividad eléctrica $\sim 10^{-8}$ S/cm, claramente insuficiente para la fabricación de una célula solar.

Inicialmente se consideró la posibilidad de que la cantidad de gas dopante fuera demasiado baja, por lo que se desarrolló una serie de láminas en la que el valor de R_{TMB} variaba entre 0.006 y 0.04.

Como resultado, el valor de $\sigma_{oscuridad}$ mejoraba, pero su incremento resultaba ser inferior a un

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B(CH_3)_3/H_2)$
330°C	550 mTorr	1.3 W	10 sccm	35 sccm	3 - 19.2 sccm

Tabla 3.19: Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de trimetilboro. Los flujos de gases empleados equivalen a variar la concentración de dopante R_{TMB} entre 0.006 y 0.04.

orden de magnitud (ver figura 3.20 superior). Además, como ya ocurriera con las láminas dopadas con diborano, podía observarse claramente como la evolución de la conductividad saturaba para valores grandes de R_{TMB} .

Posteriormente, se barajó la posibilidad de que la mayor estabilidad del trimetilboro estuviera limitando en exceso su incorporación de forma activa a la estructura del a-SiC:H. De ser así, el incremento de la potencia RF aplicada debía favorecer la ruptura de una mayor cantidad de moléculas de $B(CH_3)_3$, aumentando así la eficiencia de dopado. Por esta razón, se efectuó una serie de láminas en la que, manteniendo constante $R_{TMB} = 0.006$, la potencia RF aplicada variaba entre 1 y 2.5 W.

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$B(CH_3)_3/H_2$
330°C	550 mTorr	1 - 2.5 W	10 sccm	35 sccm	3 sccm

Tabla 3.20: Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la potencia RF. Los flujos de gases empleados equivalen a una concentración de dopante $R_{TMB} = 0.006$.

Efectivamente, para valores de $RFP > 1.6$ W la conductividad eléctrica mostraba cierta mejoría, pero esta era marginal (ver figura 3.20 inferior).

Ante estos resultados tan poco fructíferos, parecía evidente la necesidad de analizar el efecto del reajuste de la concentración de metano en la mezcla. La experiencia en láminas dopadas con diborano ya había hecho patente la importancia que tiene la elección de $C_{Metano-Gas}$ en las propiedades optoelectrónicas del a-SiC:H tipo P.

3.2.2.b. Efecto de la concentración de CH_4

Tal y como se mostró en la sección 3.2.1.c, la disminución de la concentración de CH_4 en el plasma favorecía el crecimiento de una estructura más ordenada y compacta, en la cual las características de transporte eléctrico se veían rápidamente mejoradas.

Así pues, con la esperanza de obtener un efecto similar en el caso del material dopado con trimetilboro, se desarrolló de una serie de láminas en las que el valor de $C_{Metano-Gas}$ variaba de 0.78 a 0.5, mientras se mantenía constante la concentración de dopante, $R_{TMB} = 0.006$, y la

suma de flujos $\phi(\text{SiH}_4) + \phi(\text{CH}_4) = 45 \text{ sccm}$.

$T_{\text{calefactor}}$	p	RFP	$\phi(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)$	$C_{\text{Metano-Gas}}$	$\phi(\text{B}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2)$	R_{TMB}
330°C	550 mTorr	1.3 W	45 sccm	0.78 - 0.5	3 - 6.5 sccm	0.006

Tabla 3.21: Serie de láminas $\alpha\text{-SiC:H}$ tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de metano. La suma de flujos $\phi(\text{SiH}_4) + \phi(\text{CH}_4)$ se mantuvo constante para preservar la relación potencia/flujo. El valor de $\phi(\text{B}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2)$ se ajustó en cada caso para mantener constante la concentración de dopante $R_{TMB} = 0.006$.

Propiedades de transporte eléctrico

Como cabía esperar, las propiedades de transporte eléctrico parecían recuperarse de manera muy importante al reducir la concentración de metano. En concreto, la $\sigma_{\text{oscuridad}}$ se incrementaba en casi *tres ordenes de magnitud* entre los puntos extremos de la serie, mientras que E_A se reducía en aproximadamente 0.2 eV (ver figura 3.21(a)).

Para valores $C_{\text{Metano-Gas}} \leq 0.625$ estos dos parámetros volvían a cumplir los requisitos propuestos en la tabla 3.11 y continuaban mejorando. Resultaba llamativo que, en este mismo intervalo de concentraciones de CH_4 , el material dopado con diborano ya había alcanzado la saturación en lo referente a las características eléctricas. Este era el primer indicativo de la existencia de importantes diferencias en la forma en la que cada gas dopante influía en la estructura en crecimiento. En particular, la necesidad de reducir $C_{\text{Metano-Gas}}$ para obtener láminas con calidad de dispositivo al emplear $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, podía estar asociada a varios factores.

En primer lugar, se ha demostrado que en igualdad de condiciones, es decir, considerando la misma concentración de átomos de boro en la fase gaseosa, la eficiencia de dopado obtenida con el diborano es mayor que con el trimetilboro [51], lo que asegura una mayor $\sigma_{\text{oscuridad}}$ y una menor E_A en el primer caso.

En segundo lugar, la utilización de $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ implica un aumento de la concentración de carbono en el sólido, cuyo origen se encuentra en la descomposición del propio gas dopante. Muy probablemente, este carbono se incorpora a la estructura en crecimiento en forma de grupos CH_3 , dando lugar al crecimiento de una estructura menos densa [65], y por tanto, perjudicando la capacidad de transporte de carga eléctrica.

Por el contrario, el uso del trimetilboro ha demostrado inducir una menor cantidad de enlaces no saturados en la estructura del $\alpha\text{-SiC:H}$ que el diborano [51]. Este aspecto ayudaría a explicar en parte la aparente ausencia de saturación en la propiedades eléctricas observada en la figura 3.21(a). En cualquier caso, sería en las características ópticas donde esta propiedad del $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ resultaría más relevante.

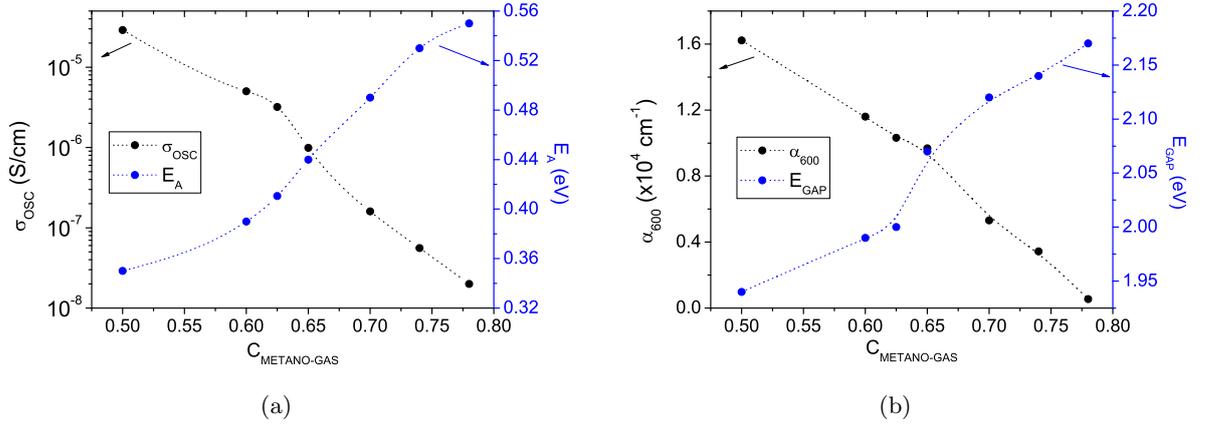


Figura 3.21: (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. σ_{osc} y E_A mejoran rápidamente al reducir $C_{\text{Metano-Gas}}$ gracias a la densificación de la estructura. No se observa saturación en el intervalo analizado. Los valores obtenidos para estos parámetros eléctricos sugieren una menor eficiencia de dopado del trimetilboro. (b) Evolución de las propiedades ópticas con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. El uso de $B(\text{CH}_3)_3$ como dopante confiere una mayor transmitancia óptica del material en todo el intervalo analizado. La contribución adicional de carbono procedente del gas dopante, y la generación de una menor densidad de defectos parecen ser el origen de este comportamiento.

Propiedades ópticas

Al observar la evolución de las características ópticas del a-SiC:H dopado con trimetilboro, se encontraba un comportamiento análogo al ya descrito con el B_2H_6 . En general, la transmitancia óptica del material disminuía al reducir la concentración de metano en la mezcla gaseosa (ver figura 3.21(b)).

Sin embargo, el incremento del coeficiente de absorción al reducir $C_{\text{Metano-Gas}}$ de 0.78 a 0.5, $\Delta\alpha_{600}$, resultaba ser un 22% menor al emplear $B(\text{CH}_3)_3$, y ello a pesar de que en términos relativos, el incremento $\Delta\sigma_{\text{oscuridad}}$ en dicho intervalo, era un orden de magnitud superior al obtenido con el diborano.

En lo referente a la energía de gap, la variación encontrada al reducir la concentración de metano resultaba ser similar a la obtenida con B_2H_6 . Sin embargo, los valores de E_{gap} registrados utilizando trimetilboro como dopante, eran claramente superiores. [45][52].

$T_{\text{calefactor}}$	p	RFP	$\phi(\text{SiH}_4)$	$\phi(\text{CH}_4)$	$\phi(\text{B}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2)$
330°C	550 mTorr	1.3 W	16.9 sccm	28.1 sccm	4.84 sccm

Tabla 3.22: Condiciones de preparación del a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo a alta temperatura. El flujo de trimetilboro empleado equivale a una concentración de dopante $R_{\text{TMB}} = 0.006$

Así pues, parecía que las pobres características eléctricas obtenidas en el a-SiC:H dopado

con $B(CH_3)_3$, se veían compensadas por una mejora importante de las propiedades ópticas. Este comportamiento que se derivaba de la menor generación de defectos, y de la incorporación de carbono adicional procedente del dopante, permitía que E_{gap} y α_{600} presentasen excelentes valores, para concentraciones de CH_4 mayores que 0.625 .

Precisamente en el límite inferior de este intervalo, el a-SiC:H tipo P obtenido, verificaba simultáneamente los requisitos ópticos y eléctricos para considerar que poseía calidad de dispositivo (ver tabla 3.23). Por tanto, las condiciones de preparación de este material fueron elegidas como las de referencia para el desarrollo de células solares a alta temperatura empleando $B(CH_3)_3$ como dopante tipo P (ver tabla 3.22).

<i>Propiedad</i>	<i>Valor obtenido</i>
<i>Conductividad oscuridad ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)</i>	3.2×10^{-6}
<i>Energía activación (eV)</i>	0.41
<i>Energía de gap (T_{auc}) (eV)</i>	2.00
<i>Coeficiente de absorción a $\lambda = 600$ nm (cm^{-1})</i>	1.0×10^4

Tabla 3.23: *Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo depositado a alta temperatura empleando $B(CH_3)_3$ como gas dopante. Las condiciones de preparación corresponden a $C_{Metano-Gas} = 0.625$ y $R_{TMB} = 0.006$. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 200 nm.*

3.2.3. Propiedades de láminas dopadas con B_2H_6 a baja temperatura

Una vez analizado el comportamiento de las propiedades del a-SiC:H tipo P a alta temperatura, era necesario abordar el problema de la reducción de la temperatura de depósito. Como ya se mencionó al estudiar el a-Si:H intrínseco, la necesidad de tratar esta cuestión surge de la relevancia que tiene el desarrollo de dispositivos sobre sustratos plásticos para conseguir que esta tecnología fotovoltaica sea aún más competitiva.

3.2.3.a. Efecto de la reducción de la temperatura de depósito

En la sección 3.1.2.a se mostró como una disminución de la temperatura de depósito conllevaba un claro aumento de la densidad de defectos y del desorden estructural. Este fenómeno tenía un impacto especialmente negativo sobre las características eléctricas del material.

Por tanto, la selección de un a-SiC:H tipo P de partida, con una $\sigma_{oscuridad}$ superior y E_A inferior a las del material de referencia, facilitarían a posteriori la obtención a baja temperatura de un material con calidad de dispositivo.

Por esta razón, se recurrió a una $C_{Metano-Gas} = 0.6$, valor este para el que se había registrado un mínimo en la energía de activación (ver figura 3.16(a)). En lo que a la concentración de

dopante respecta, se seleccionó una $R_{DB} = 0.0015$, correspondiente al valor en el que σ_{osc} dejaba de mostrar saturación con esta misma relación metano/silano.

La temperatura de sustrato fue variada en el intervalo comprendido entre 261 y $101^\circ C$, permitiendo así analizar el efecto de $T_{sustrato}$ por debajo del límite de $150^\circ C$ impuesto para el uso de sustratos plásticos.

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B_2H_6/H_2)$
330 - 134°C	550 mTorr	1.3 W	18 sccm	27 sccm	1.35 sccm

Tabla 3.24: Serie de láminas a-SiC:H tipo P para determinar el efecto de la temperatura de depósito. Los flujos de gases empleados equivalen a $C_{Metano-gas} = 0.6$ y $R_{DB} = 0.0015$. El intervalo de temperaturas de calefactor empleado corresponde a la variación de $T_{sustrato}$ entre 261 y $101^\circ C$

Propiedades de transporte eléctrico

Efectivamente, el incremento en la densidad de enlaces no saturados al reducir la temperatura de depósito tenía dramáticas consecuencias en las características eléctricas del a-SiC:H tipo P. Así por ejemplo, la $\sigma_{oscuridad}$ se reducía en *tres ordenes de magnitud* al disminuir $T_{sustrato}$ hasta los $101^\circ C$, mientras el valor de E_A se incrementaba en aproximadamente $0.25 eV$ (ver figura 3.22(a)).

No obstante, cabe destacar que para una $T_{sustrato} = 143^\circ C$, la conductividad en oscuridad presentaba un valor $\sim 10^{-6} (S/cm)$, verificando así uno de los requisitos necesarios para considerar que el material tenía calidad de dispositivo. Por el contrario, la E_A distaba ligeramente del límite impuesto en la tabla 3.11, lo que en la práctica podía suponer el desarrollo de dispositivos con un campo eléctrico de arrastre demasiado débil, como así veremos que sucedería (ver sección 4.3).

Llegado a este punto, se podía recurrir a la experiencia obtenida con el a-Si:H intrínseco a baja temperatura, y plantear la posibilidad de diluir en hidrógeno los gases de proceso con objeto de mejorar las características eléctricas del material. Sin embargo, el flujo total empleado en la fabricación de una lámina a-SiC:H suponía aproximadamente el 50 % de la capacidad máxima de carga de las bombas turbomoleculares del sistema PECVD (que no soportaban caudales superiores a $100 sccm$). Esto significaba que existía muy poco margen de maniobra para incrementar la concentración de hidrógeno y poder reducir la densidad de enlaces no saturados en un material que, por su compleja estructura química, era ya de por sí muy defectuoso.

Por otra parte, como se verá más adelante, el estudio del a-Si:H tipo N a baja temperatura, sugería que la recuperación de las propiedades eléctricas en láminas dopadas requería de niveles de dilución en H_2 mucho mayores que los permitidos por nuestro sistema de depósito (ver sección 3.3.1.b).

Por estas razones, el posible análisis del efecto de la dilución en hidrógeno en el a-SiC:H tipo P fue descartado.

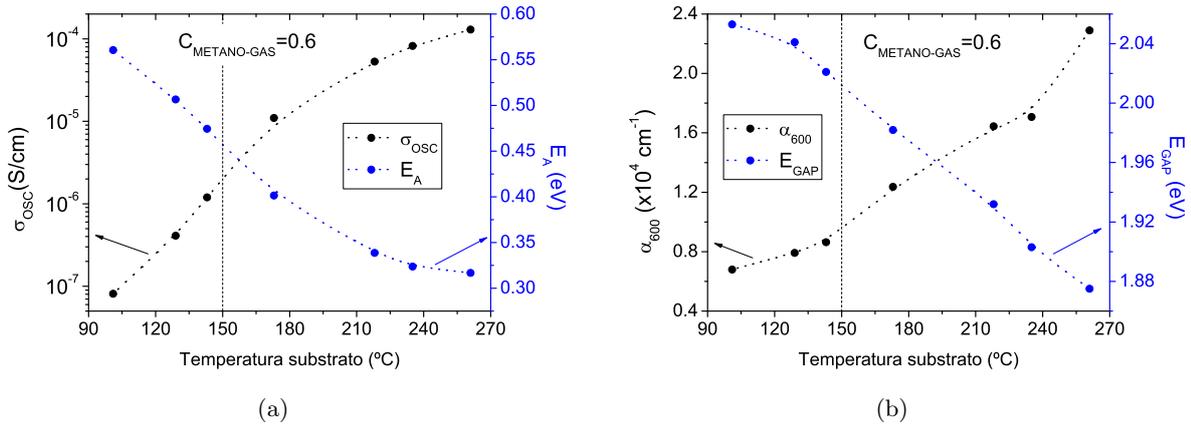


Figura 3.22: (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la temperatura de depósito. El incremento en la densidad de defectos origina una importante degradación de σ_{osc} y E_A . Para una $T_{substrato} = 143^\circ C$, el valor de σ_{osc} aún verifica los requisitos para el desarrollo de una célula p-i-n. (b) Evolución de las propiedades ópticas con la temperatura de depósito. El aumento de la transmitancia óptica está probablemente asociada al incremento en la concentración de hidrógeno en el sólido. Para una $T_{substrato} = 143^\circ C$, tanto E_{gap} , como α_{600} , verifican los requisitos propuestos para considerar que el material tiene calidad de dispositivo.

Propiedades ópticas

En lo referente a las características ópticas, era posible observar la existencia de un aumento claro de la transparencia del material al reducir la temperatura (ver figura 3.22(b)). El origen de este comportamiento podía estar asociado al incremento de la concentración de hidrógeno, tal y como se observó previamente en el estudio del a-Si:H intrínseco a baja temperatura. Sin embargo, también existía la posibilidad de que la modificación de $T_{substrato}$ conllevase cambios en los mecanismos de crecimiento del sólido, y que de alguna forma, una mayor cantidad de carbono estuviera incorporándose en la estructura. Esta incógnita sería despejada a posteriori, con el estudio en detalle del efecto de la temperatura en láminas a-SiC:H dopadas con trimetilboro (ver sección 3.2.4).

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B_2H_6/H_2)$
188°C	550 mTorr	1.3 W	18 sccm	27 sccm	1.35 sccm

Tabla 3.25: Condiciones de preparación del a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo a baja temperatura. Los flujos empleados equivalen a $C_{Metano-gas} = 0.6$ y $R_{DB} = 0.0015$. La temperatura de calefactor equivale a $143^\circ C$ de sustrato.

La evolución mostrada por E_{gap} y α_{600} , suponía alcanzar nuevamente valores de lámina con calidad de dispositivo justo para una $T_{substrato} = 143^\circ C$. Este resultado sugería que, pese a los

problemas asociados a la energía de activación, estas condiciones de depósito podían ser empleadas para el desarrollo de emisores frontales para dispositivos p-i-n sobre sustratos flexibles.

Los valores típicos para las propiedades optoelectrónicas más relevantes de este a-SiC:H tipo P se muestran en la tabla 3.26

<i>Propiedad</i>	<i>Valor obtenido</i>
<i>Conductividad oscuridad ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)</i>	1.2×10^{-6}
<i>Energía activación (eV)</i>	0.47
<i>Energía de gap (T_{auc}) (eV)</i>	2.02
<i>Coefficiente de absorción a $\lambda = 600$ nm (cm^{-1})</i>	0.9×10^4

Tabla 3.26: Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo depositado a baja temperatura empleando B_2H_6 como gas dopante. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 200 nm

3.2.4. Propiedades de láminas dopadas con $B(CH_3)_3$ a baja temperatura

El estudio del efecto de la reducción de la temperatura también se llevó a cabo con el a-SiC:H tipo P dopado con trimetilboro. Como se mostrará a continuación, la evolución de las propiedades optoelectrónicas en este caso era análoga a la descrita para el a-SiC:H tipo P dopado con diborano. Por esta razón, con objeto de esclarecer el origen de este comportamiento, se efectuó un análisis más exhaustivo de la serie de láminas, recurriendo a las técnicas XPS y FTIR.

3.2.4.a. Efecto de la reducción de la temperatura de depósito

En este caso, se seleccionó como lámina de partida aquella considerada como referencia a alta temperatura, es decir, $C_{Metano-Gas} = 0.625$ y $R_{TMB} = 0.006$. La temperatura de sustrato fue variada entre 261 y $143^\circ C$.

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B(CH_3)_3/H_2)$
330 - 188°C	550 mTorr	1.3 W	16.9 sccm	28.1 sccm	4.84 sccm

Tabla 3.27: Serie de láminas a-SiC:H tipo P para determinar el efecto de la temperatura de depósito. Los flujos empleados corresponden a una $C_{Metano-gas} = 0.625$ y $R_{TMB} = 0.006$. El intervalo de temperaturas de calefactor empleado corresponde a una variación de $T_{sustrato}$ entre 260 y $143^\circ C$

Propiedades de transporte eléctrico

Como ya se ha comentado, el comportamiento observado en las propiedades eléctricas al variar $T_{substrato}$ resultaba ser muy parecido al encontrado en el material dopado con diborano. De hecho la variación de σ_{osc} y E_A al reducir la temperatura hasta $143^\circ C$, era prácticamente idéntica en ambos casos (ver figura 3.23(a)).

Sin embargo, dado que en este caso las propiedades de transporte eléctrico del material de partida se encontraban próximas a los valores límite propuestos en la tabla 3.11, en esta ocasión los parámetros σ_{osc} y E_A obtenidos a $T_{substrato} \leq 150^\circ C$ distaban claramente de los necesarios para el desarrollo de dispositivos p-i-n.

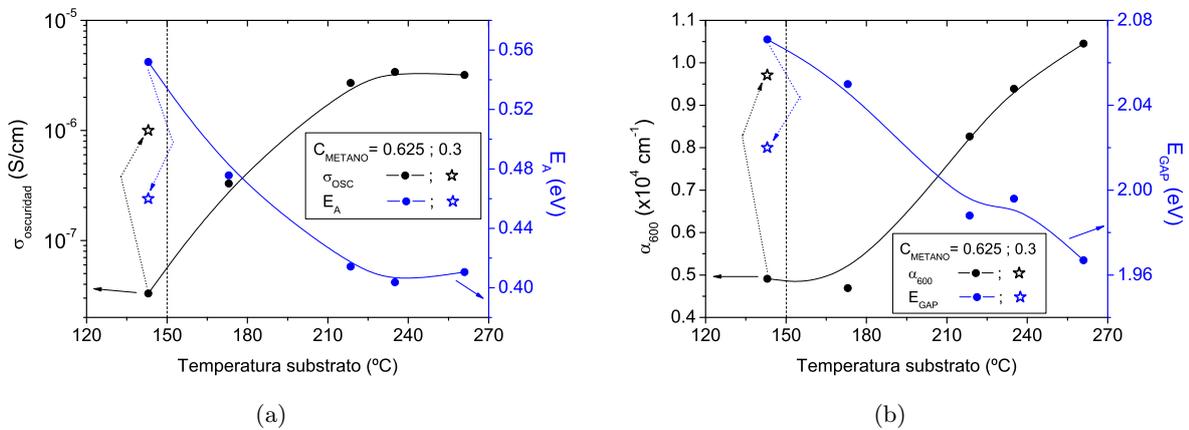


Figura 3.23: (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la temperatura de depósito. La variación de σ_{osc} y E_A es análoga a la mostrada en el caso del diborano. La capacidad de transporte eléctrico a $T_{substrato} = 143^\circ C$ es claramente insuficiente para el desarrollo de una célula solar. (b) Evolución de las propiedades ópticas con la temperatura de depósito. Al igual que ocurriera en el caso del diborano, la transmitancia óptica aumenta de forma importante al reducir la temperatura de depósito.

Como veremos, este inconveniente se resolvería a posteriori mediante la reducción de la concentración de metano a temperaturas compatibles con el uso de sustratos plásticos.

Propiedades ópticas

De igual manera, la reducción de la temperatura de depósito se traducía en un claro incremento de la transparencia óptica del material, tal y como se extraía del progresivo aumento de la energía de gap del material, y de la disminución del coeficiente de absorción (ver figura 3.23(b)).

Propiedades estructurales

Obviamente estas variaciones en las propiedades optoelectrónicas del material debían reflejarse en cambios en la estructura del a-SiC:H tipo P.

Un primer análisis basado en el parámetro $B_{T_{auc}}$ revelaba que, como era de esperar, el desorden estructural en el sólido aumentaba a medida que disminuía $T_{substrato}$ (ver figura 3.24(a)). Aunque no teníamos una medida directa, resultaba obvio que este fenómeno iría acompañado por un incremento de la densidad de enlaces no saturados, tal y como se mostró que ocurría en el caso del a-Si:H intrínseco a baja temperatura. Además, el índice de refracción del material, indicaba la pérdida progresiva de densidad en la estructura del material.

La unión de estos dos factores explicaba la rápida degradación en las características eléctricas del silicio-carbono tipo P.

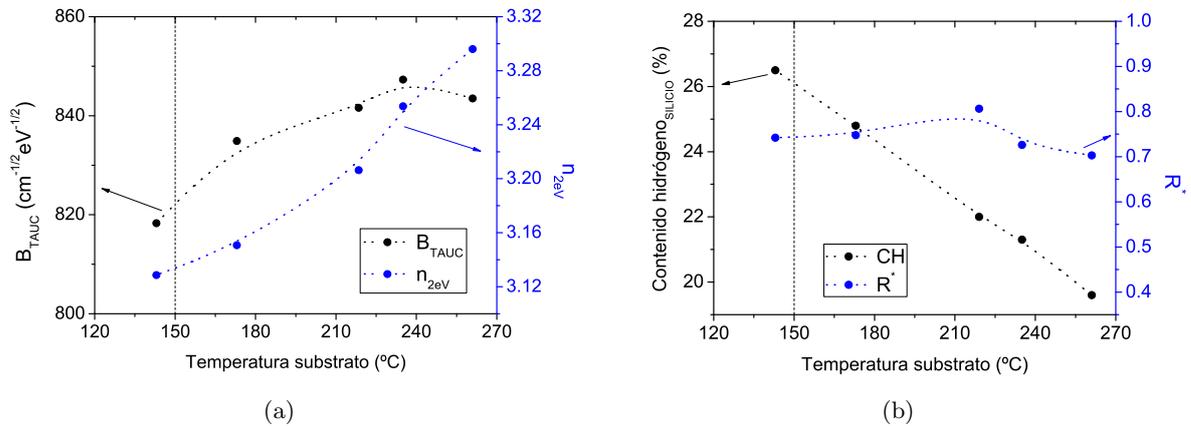


Figura 3.24: (a) Evolución de $B_{T_{auc}}$ e índice de refracción con la temperatura de depósito. Se observa claramente como al disminuir $T_{substrato}$ aumenta el desorden estructural, a la vez que la estructura se vuelve menos densa. (b) Este comportamiento está íntimamente ligado al contenido de hidrógeno enlazado a silicio en el sólido. No obstante, a partir de R^* no es posible extraer una conclusión sobre como se incorpora este hidrógeno. Probablemente el fenómeno quede enmascarado por la elevada concentración de metano empleada en toda la serie de láminas.

El análisis del espectro de absorción infrarrojo, y más concretamente el estudio de la banda en $1900-2200\text{ cm}^{-1}$, revelaba un aumento lineal de la concentración de *hidrógeno enlazado a silicio* al reducir la temperatura de depósito (ver figura 3.24(b)).

Este fenómeno estaba en buen acuerdo con la pérdida de densidad anteriormente mencionada. Adicionalmente, parecía razonable esperar un aumento progresivo del factor de microestructura, R^* . Sin embargo, probablemente el elevado valor de partida de R^* a alta temperatura (originado por la alta concentración de CH_4 en la mezcla gaseosa), enmascaraba los posibles cambios de este parámetro asociados a la disminución de $T_{substrato}$.

De hecho, existían otros indicadores de que efectivamente el hidrógeno adicional incorporado en la estructura al reducir la temperatura, lo hacía en forma de enlaces débiles del tipo $Si-H_2$ y $Si-H_3$. En concreto, el doblete entre 800 y 900 cm^{-1} , correspondiente precisamente a la absorción de estos dos tipos de enlaces, mostraba un claro aumento de su intensidad al disminuir $T_{substrato}$ hasta los 143°C (ver figura 3.25(a)), sugiriendo así la formación de microcavidades adicionales en el sólido.

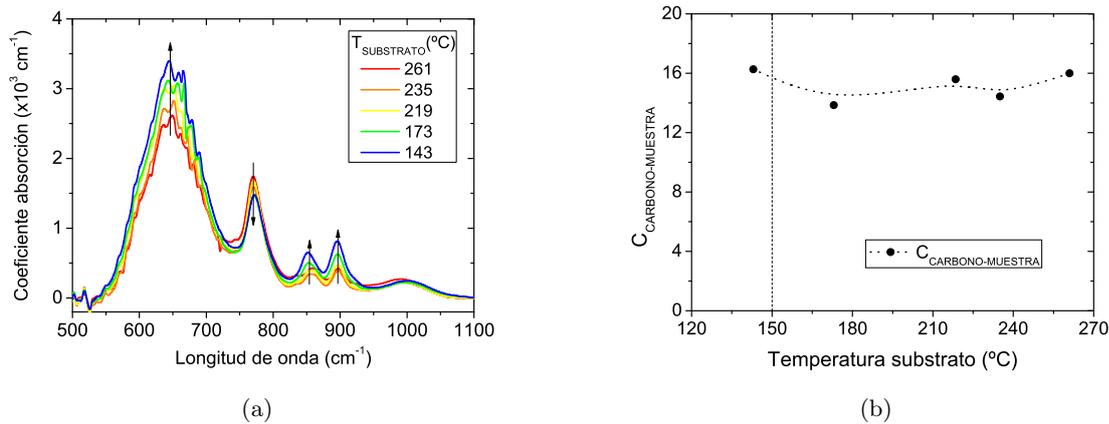


Figura 3.25: (a) El análisis con detalle del espectro de absorción infrarroja revela un aumento de la concentración de enlaces Si-H_2 y Si-H_3 , que favorecerían la formación de microcavidades. Por otra parte no se observa un aumento de la absorción para aquellas longitudes de onda relacionadas con los enlaces Si-C y Si-CH_x ($x=2,3$). (b) El análisis mediante XPS tampoco revela cambios en la concentración relativa de carbono en el sólido, indicando que los cambios en las propiedades optoelectrónicas observados en este caso, únicamente guardan relación con los enlaces Si-H_x .

Por otra parte, el incremento en la concentración de hidrógeno permitía explicar el aumento de la energía de gap del material y la reducción del coeficiente de absorción asociada. No obstante, como se mencionó anteriormente, podía existir la posibilidad de que la reducción de la temperatura modificase de alguna forma el mecanismo de incorporación del carbono en la estructura del a-SiC:H. De ser así, este hecho podía influir en las características ópticas del material.

Sin embargo, el estudio del espectro de absorción infrarroja no mostraba una evolución clara de los transiciones asociadas al carbono al variar la temperatura de depósito. Así por ejemplo, el pico en 770 cm^{-1} relacionado con los enlaces Si-CH_x ($x=2,3$) presentaba más bien un ligero decrecimiento. Por su parte, un posible aumento del pico Si-C en 720 cm^{-1} debía producir un progresivo desplazamiento de la banda centrada en 640 cm^{-1} hacia longitudes de onda mayores, fenómeno que tampoco ocurría (ver figura 3.25(a)). Así pues, todo parecía indicar que la forma en como el carbono se introducía en la red, no se veía apreciablemente alterada por la temperatura, y por tanto no era responsable de los cambios en las propiedades optoelectrónicas del a-SiC:H tipo P.

Para corroborar esta afirmación, la concentración relativa de carbono fue evaluada mediante XPS en cada lámina de la serie. Como se deduce de la figura 3.25(b), el valor de $C_{\text{Carbono-Muestra}}$ parecía ser constante con $T_{\text{substrato}}$. Este comportamiento, venía a corroborar nuevamente como en el régimen de baja-potencia, es la relación $C_{\text{Metano-Gas}}$ la que controla las características del material, al menos en lo que al carbono respecta.

Efecto de la concentración de $C_{Metano-Gas}$ a una $T_{substrato} = 143^{\circ}C$

Precisamente esta afirmación sugería nuevamente la reducción del valor de $C_{Metano-Gas}$ como solución para la recuperación parcial de las propiedades eléctricas del a-SiC:H dopado con trimetilboro a baja temperatura. En concreto, se desarrolló una serie de láminas reduciendo la concentración de CH_4 en la mezcla gaseosa de 0.65 a 0.3 manteniendo constante la temperatura de depósito en $T_{substrato} = 143^{\circ}C$.

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4 + CH_4)$	$C_{Metano-Gas}$	$\phi(B(CH_3)_3/H_2)$	R_{TMB}
188°C	550 mTorr	1.3 W	45 sccm	0.65 - 0.3	4.54 - 9.1 sccm	0.006

Tabla 3.28: Serie de láminas a-SiC:H tipo P a baja temperatura para determinar el efecto de la concentración de metano. La suma de flujos $\phi(SiH_4) + \phi(CH_4)$ se mantuvo constante para preservar la relación potencia/flujo. El valor de $\phi(B(CH_3)_3/H_2)$ se ajustó en cada caso para mantener constante la concentración de dopante $R_{TMB} = 0.006$. La temperatura de calefactor equivale a $143^{\circ}C$ de substrato.

Tal y como ya se describiera en el caso del material desarrollado a alta temperatura, la menor concentración de metano favorecía el crecimiento de una estructura más densa y con mejores características eléctricas, si bien la transparencia óptica del material se veía reducida.

En cualquier caso, para una $C_{Metano-Gas} = 0.3$ el valor de $\sigma_{oscuridad}$ volvía a encontrarse por encima del límite inferior, correspondiente a $1 \times 10^{-6} S/cm$, si bien es cierto que, como ocurriera en el caso del material dopado con diborano, la energía de activación continuaba siendo ligeramente superior al valor deseado (ver características eléctricas del a-SiC:H tipo P a baja temperatura obtenido con $C_{Metano-Gas} = 0.3$ y $R_{TMB} = 0.006$ en la figura 3.23(a)).

En lo que a las propiedades ópticas respecta, los valores de E_{gap} y α_{600} se encontraban justo por encima de los límites propuestos para considerar que el a-SiC:H tipo P desarrollado tenía calidad de dispositivo (ver características ópticas del a-SiC:H tipo P obtenido con $C_{Metano-Gas} = 0.3$ y $R_{TMB} = 0.006$ en la figura 3.23(b)).

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(CH_4)$	$\phi(B(CH_3)_3/H_2)$
188°C	550 mTorr	1.3 W	31.5 sccm	13.5 sccm	9.09 sccm

Tabla 3.29: Condiciones de preparación del a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo a baja temperatura. Los flujos empleados equivalen a $C_{Metano-gas} = 0.3$ y $R_{TMB} = 0.006$. La temperatura de calefactor equivale a $143^{\circ}C$ de substrato.

Así pues, se consideró que las condiciones de proceso resumidas en la tabla 3.29, permitían la fabricación de emisores frontales para el futuro desarrollo de células solares p-i-n sobre substratos flexibles empleando trimetilboro como gas dopante.

En la tabla 3.30 se detallan los valores característicos para las propiedades optoelectrónicas más relevantes de este material.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor obtenido</i>
<i>Conductividad oscuridad</i> ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	1.0×10^{-6}
<i>Energía activación</i> (eV)	0.46
<i>Energía de gap</i> (T_{auc}) (eV)	2.02
<i>Coefficiente de absorción a $\lambda = 600$ nm</i> (cm^{-1})	1.0×10^4

Tabla 3.30: *Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo depositado a baja temperatura empleando $B(CH_3)_3$ como gas dopante. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 200 nm.*

3.3. Láminas de silicio amorfo tipo N

La estructura de una célula solar de silicio amorfo, se completaría con una capa dopada tipo N. Su principal función consistiría en contribuir a la generación del campo eléctrico encargado de arrastrar los portadores fotogenerados en el absorbedor. De esta forma, serían esencialmente las características eléctricas del *a-Si:H tipo N* las que permitirían determinar si el material tenía calidad de dispositivo. Los requisitos que debía cumplir un a-Si:H tipo N de este tipo se recogen en la tabla 3.31 [1].

<i>Propiedad</i>	<i>Requerimiento</i>
<i>Conductividad oscuridad</i> ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	$\geq 1 \times 10^{-3}$
<i>Energía activación</i> (eV)	≤ 0.3
<i>Energía de gap</i> (T_{auc}) (eV)	≥ 1.75
<i>Coefficiente de absorción a $\lambda = 600$ nm</i> (cm^{-1})	$\leq 3 \times 10^4$

Tabla 3.31: Criterios para la obtención de láminas de *a-Si:H tipo N* con calidad de dispositivo.

Como se puede observar, aunque este material sería colocado en la parte posterior de la célula solar, existían una serie de condiciones mínimas que debían verificar sus parámetros ópticos. Este hecho guardaba relación con el interés en minimizar la absorción óptica en esa región de la célula. De este modo, una mayor proporción de aquellos fotones de longitud de onda larga que no hubieran sido absorbidos al atravesar la capa intrínseca, podrían ser reflejados en el contacto metálico, para ser posteriormente capturados.

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(PH_3/H_2)$
$330^\circ C$	550 mTorr	1.3 W	20 sccm	6.5 sccm

Tabla 3.32: Condiciones de preparación de *a-Si:H tipo N* a alta temperatura resultantes de las investigaciones previas llevadas a cabo en el CIEMAT. La temperatura de calefactor corresponde a $261^\circ C$ de substrato. En lo que al gas PH_3 respecta, hay que resaltar que este se encontraba diluido al 2.1% en hidrógeno.

Obviamente, al igual que ocurriera con el absorbedor y el emisor frontal, las condiciones de depósito del a-Si:H tipo N tenían que ser optimizadas con objeto de verificar los requisitos de la tabla 3.31. En relación con este punto, existía una amplia experiencia previa en nuestro laboratorio debida al trabajo de la Dra. Rocío Barrio. En la memoria de su tesis doctoral [14], se analiza el efecto que tiene sobre las propiedades optoelectrónicas la concentración de dopante, y la temperatura de depósito entre otros parámetros. De esta forma, dicha investigación, que se orientaba a la fabricación de emisores frontales para el desarrollo de células solares de heterounión de silicio, proporcionó las condiciones iniciales para la preparación del emisor posterior en dispositivos p-i-n (ver tabla 3.32).

De hecho, estas condiciones de depósito coincidían con las del material de referencia para el desarrollo de células solares a alta temperatura. A continuación se detallan los valores típicos para las propiedades optoelectrónicas de este material, que mejoran los requisitos exigidos para un a-Si:H tipo N con calidad de dispositivo recogidos en la tabla 3.31.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor obtenido</i>
<i>Conductividad oscuridad</i> ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	$\geq 1.5 \times 10^{-2}$
<i>Energía activación</i> (eV)	≤ 0.19
<i>Energía de gap</i> (T_{auc}) (eV)	≥ 1.79
<i>Coefficiente de absorción a $\lambda = 600$ nm</i> (cm^{-1})	$\leq 2.8 \times 10^4$

Tabla 3.33: *Propiedades optoelectrónicas para el a-Si:H tipo N con calidad de dispositivo depositado a alta temperatura empleando PH_3 como gas dopante.*

Dado que el rango de temperaturas analizado por la Dra. Rocío Barrio tenía su límite inferior en $200^\circ C$, la investigación sobre el a-Si:H tipo N en este trabajo debía centrarse en ampliar el intervalo de estudio hasta valores compatibles con el uso de sustratos plásticos, es decir, $T_{substrato} \leq 150^\circ C$. Así pues, este será el problema que abordaremos a continuación.

3.3.1. Propiedades de láminas dopadas con PH_3 a baja temperatura

3.3.1.a. Efecto de la reducción de la temperatura de depósito

Para evaluar el efecto de la temperatura en las características del a-Si:H tipo N, se desarrolló una serie de láminas reduciendo el valor de $T_{substrato}$ desde $261^\circ C$ hasta los $101^\circ C$. En la tabla 3.34 se muestran las condiciones de preparación de dicha serie, donde la concentración de dopante es constante, $R_{PH_3} = [PH_3]/[SiH_4] = 0.007$

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(PH_3/H_2)$
330 - 134°C	550 mTorr	1.3 W	20 sccm	6.5 sccm

Tabla 3.34: *Condiciones de la serie de láminas a-Si:H tipo N en las que se reduce la temperatura de depósito. La concentración de fosfina se mantuvo constante en $R_{PH_3} = 0.007$. El intervalo de variación de la temperatura de calefactor equivale a modificar $T_{substrato}$ entre 261 y $101^\circ C$.*

Propiedades de transporte eléctrico

Mientras que en el caso del a-SiC:H tipo P la más mínima reducción de la temperatura se traducía en el deterioro de las características eléctricas, en el a-Si:H tipo N este efecto no

empezaba a apreciarse hasta alcanzar la barrera de los $150^{\circ}C$. Este comportamiento, combinado con las excelentes valores de $\sigma_{oscuridad}$ y E_A de partida, permitían obtener con facilidad material con calidad de dispositivo a temperaturas de $136^{\circ}C$ (ver figura 3.26(a)).

La manera en la que evolucionaba la capacidad de transporte eléctrico en el a-Si:H tipo N, parecía corresponderse bien con la dependencia mostrada por la densidad de defectos y la energía de Urbach en el a-Si:H intrínseco a baja temperatura. En dicho estudio, se mostró como efectivamente parecía existir una temperatura de transición en torno a los $150^{\circ}C$ donde el desorden estructural se incrementaba súbitamente (ver sección 3.1.2.a).

Propiedades ópticas

Por encima del límite de $150^{\circ}C$, las propiedades ópticas tampoco parecían verse afectadas por la disminución de la temperatura. Hasta este valor de temperatura, tanto el coeficiente de absorción, como la energía de gap, cumplían los requisitos de transparencia óptica impuestos en la tabla 3.31 (ver figura 3.26(b)).

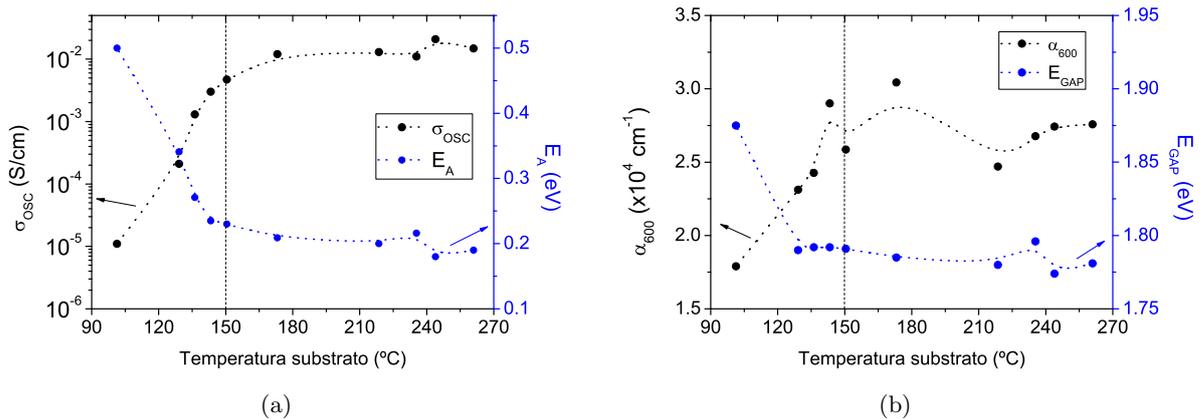


Figura 3.26: (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la temperatura de depósito en láminas de tipo N. No parece existir un deterioro importante hasta alcanzar temperaturas por debajo de los $150^{\circ}C$. Para valores de $T_{substrato} = 136^{\circ}C$ el material aún presenta calidad de dispositivo (b) Evolución de las propiedades ópticas con la temperatura de depósito en láminas de tipo N. El coeficiente de absorción parece reducirse por debajo de $150^{\circ}C$, probablemente por la pérdida de densidad del material. La energía de gap permanece aproximadamente constante, sugiriendo cambios pequeños en el contenido de hidrógeno del sólido.

Sin embargo, para valores de $T_{substrato} \leq 150^{\circ}C$, α_{600} mostraba una progresiva disminución que, como veremos a continuación, parecía estar asociada a la pérdida de densidad del material. En relación con la evolución de E_{gap} , su valor permanecía aproximadamente constante en torno a 1.79 eV. De acuerdo con la experiencia obtenida en el desarrollo de a-Si:H intrínseco a baja temperatura, este comportamiento sugería a priori que la concentración de hidrógeno total en el sólido no se veía alterada de forma importante.

El súbito aumento registrado para $T_{substrato} = 101^\circ C$, parecía estar más bien asociado al efecto que esta pérdida de densidad podía tener en el comportamiento de la representación de T_{auc} de $\alpha(\lambda)$.

Propiedades estructurales

El análisis del espectro infrarrojo (concretamente de la banda de absorción en 640 cm^{-1}) confirmaba nuevamente la conexión entre C_H y E_{gap} en su evolución con la temperatura de depósito. Al contrario de lo que ocurriera en el material intrínseco, en el caso del a-Si:H tipo N, el contenido de hidrógeno no mostraba una tendencia, y para todos los puntos de la serie se encontraba en torno al $C_H = 13\%$.

Este fenómeno podía estar asociado a alteraciones en el mecanismo de crecimiento como consecuencia de la introducción de la fosfina en la estructura del a-Si:H. De hecho, mientras la velocidad de depósito del a-Si:H intrínseco permanecía constante con la temperatura, en el caso del material dopado N, dicha v disminuía de 7.03 a 2.81 nm/min cuando $T_{substrato}$ se reducía de 261 a $101^\circ C$. Este comportamiento resultaba además ser análogo al descrito por la Dra. Rocío Barrio entre 330 a $195^\circ C$ [14].

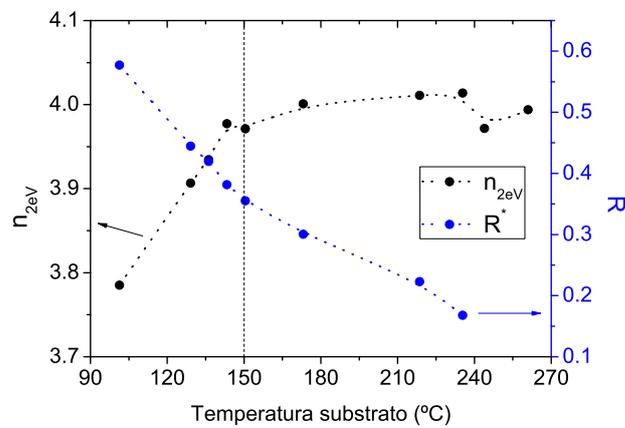


Figura 3.27: Evolución del índice de refracción y del parámetro de microestructura con la temperatura de depósito. A pesar de que no se observe una evolución en la concentración de hidrógeno, la evolución de R^* sugiere el aumento de la cantidad de microcavidades al reducir la temperatura. Los cambios en n_{2eV} sugieren una pérdida importante de densidad estructural para valores de $T_{substrato} \leq 150^\circ C$

En cualquier caso, aunque C_H no parecía variar de forma apreciable, el estudio de la banda de absorción entre 1900 y 2200 cm^{-1} sí mostraba cambios en la manera en la que el hidrógeno se incorpora en la estructura. En concreto, la evolución del parámetro de microestructura presentaba un aumento claro de la cantidad de microcavidades al reducir $T_{substrato}$ (ver figura 3.27). Además, era posible intuir un ligero aumento en el ritmo de variación de R^* para temperaturas inferiores a

150°C, lo que estaba en buen acuerdo con el comportamiento de las propiedades optoelectrónicas.

De hecho, el análisis del índice de refracción mostraba como, justo para esa temperatura límite, existía un punto de inflexión en la evolución de la densidad del material. Para $T_{substrato} \leq 150^\circ C$ el a-Si:H tipo N se volvía rápidamente poroso, corroborando nuevamente la relación directa entre las propiedades estructurales y optoelectrónicas del sólido.

3.3.1.b. Efecto de la dilución en hidrógeno en el a-Si:H tipo N

Como se ha mostrado en la sección anterior, el deterioro de las propiedades eléctricas del a-Si:H tipo N no parecía ser relevante hasta alcanzar temperaturas inferiores a los 150°C. Gracias a esto, era posible obtener material con calidad de dispositivo para una $T_{substrato} = 136^\circ C$ sin necesidad de modificar el resto de parámetros de depósito de las condiciones iniciales presentadas en la tabla 3.32.

No obstante, por similitud con el caso del a-Si:H intrínseco, se podía tratar de mejorar la capacidad de transporte eléctrico en el material empleando para ello la dilución de los gases en hidrógeno. Por esta razón se desarrolló una serie de dilución a una temperatura de 136°C, en la que la concentración de hidrógeno en la mezcla, R_H , variaba entre 0 y 4. En la tabla 3.35 se resumen las condiciones de preparación.

$T_{substrato}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(PH_3/H_2)$	$\phi(H_2)$
179°C	550 mTorr	1.3 W	20 sccm	6.5 sccm	0 - 80 sccm

Tabla 3.35: Serie de láminas a-Si:H tipo N a baja temperatura incrementando la dilución en hidrógeno. La temperatura de calefactor corresponde a un valor de substrato de 136°C. Los flujos de hidrógeno empleados equivalen a variar R_H entre 0 y 4

Propiedades de transporte eléctrico

Al estudiar las características eléctricas del a-Si:H tipo N, se podía observar una progresiva recuperación de la conductividad en oscuridad. Sin embargo, al contrario de lo que ocurriera con la fotoconductividad del material intrínseco, en este caso no se alcanzaban los valores registrados a alta temperatura (ver figura 3.28(a)).

En lo que a la energía de activación respecta, esta mejoría también existía, pero se mostraba más discontinua. El incremento en E_A entre los extremos era de unos 0.03 eV, que a pesar de no ser despreciable, tampoco significa una mejoría importante.

Estos resultados hacían evidente que en el caso del a-Si:H tipo N, la dilución máxima que se podía alcanzar con nuestro sistema PECVD, era insuficiente para reobtener un material análogo al de alta temperatura. Dicho comportamiento difería claramente del observado en el caso del

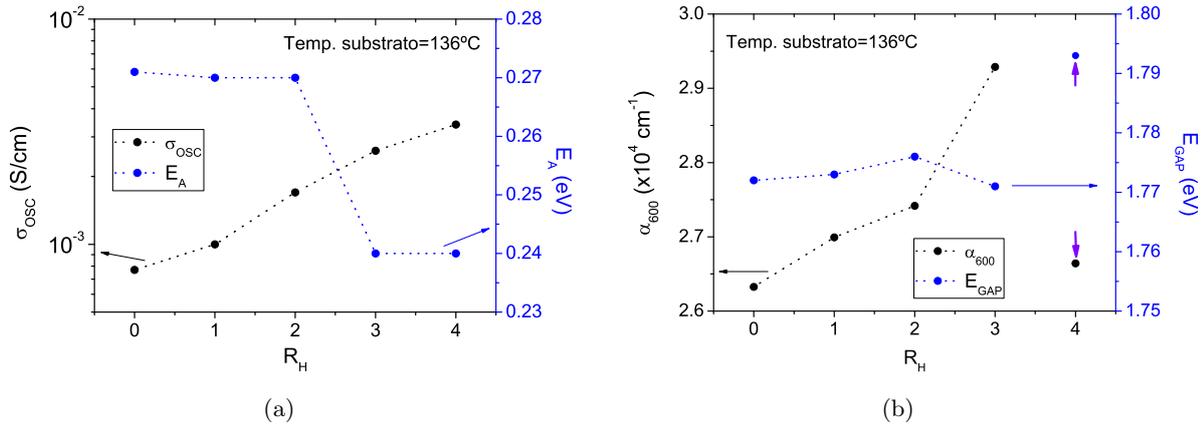


Figura 3.28: (a) Evolución de las propiedades eléctricas con el nivel de dilución a 136°C de sustrato en láminas de tipo N. Tanto σ_{osc} como E_A presentan una progresiva mejoría sin que se lleguen a recuperar los valores del material de referencia a alta temperatura. (b) Evolución de las propiedades ópticas con el nivel de dilución a 136°C de sustrato en láminas de tipo N. El coeficiente de absorción aumenta con el nivel de dilución, probablemente como consecuencia del aumento en la densidad estructural. La energía de gap no muestra cambios relevantes. Las desviaciones de la tendencia para $R_H = 4$ parecen tener su origen en errores en el cálculo de $\alpha(\lambda)$.

a-Si:H intrínseco, haciendo evidente de nuevo, que la introducción del fósforo debía originar alteraciones en el mecanismo de crecimiento del sólido.

Propiedades ópticas

Las características ópticas tampoco sufrían cambios muy importantes. El coeficiente de absorción parecía incrementarse progresivamente al aumentar el nivel de dilución, probablemente causado por la variación en la densidad del material (ver figura 3.28(b)).

En cuanto a la energía de gap su valor se mantenía aproximadamente constante en torno a los 1.78 eV .

Los cambios de tendencia mostrados para el nivel máximo de dilución, $R_H = 4$, estaban probablemente asociados a errores en el cálculo de la función $\alpha(\lambda)$, más que a cambios reales en los parámetros del material.

Propiedades estructurales

El análisis del índice de refracción, y de la pendiente de la representación de Tauc, revelaba tanto un aumento progresivo de la densidad del sólido, como una mejoría en el orden estructural del a-Si:H tipo N al incrementar el nivel de dilución (ver figura 3.29). Este comportamiento estaba en buen acuerdo con los cambios observados en las propiedades optoelectrónicas.

Así pues, teniendo en cuenta que $T_{sustrato} = 136^\circ\text{C}$ constituía el límite inferior para el cual era

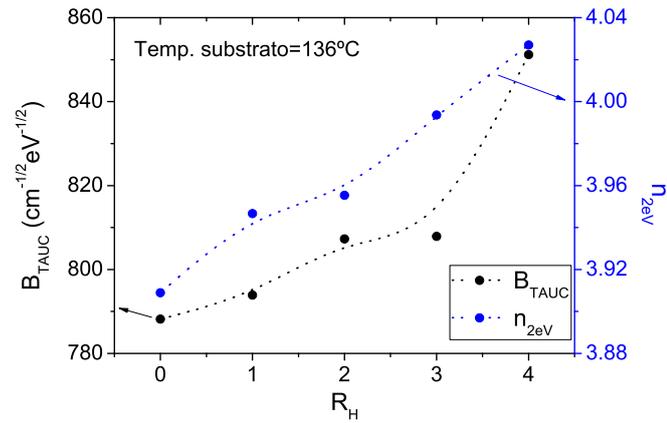


Figura 3.29: Evolución del índice de refracción y de B_{TAUC} con el nivel de dilución a 136°C de temperatura de sustrato. Ambos parámetros parecen indicar la progresiva densificación del sólido y la recuperación del orden estructural. Este comportamiento explica las variaciones observadas en las características optoelectrónicas.

posible obtener a-Si:H tipo N con calidad de dispositivo, y que las mejores propiedades parecían encontrarse para el nivel máximo de dilución, se consideró que las mejores condiciones para la fabricación de emisores posteriores a baja temperatura eran las presentadas en la tabla 3.36

$T_{calefactor}$	p	RFP	$\phi(SiH_4)$	$\phi(PH_3/H_2)$	$\phi(H_2)$
179°C	550 mTorr	1.3 W	20 sccm	6.5 sccm	80 sccm

Tabla 3.36: Condiciones de preparación para el a-Si:H tipo N con calidad de dispositivo a baja temperatura. La concentración de fosfina corresponde $R_{PH_3} = 0.007$ y el nivel de dilución a $R_H = 4$. La temperatura de calefactor es equivalente a 136°C.

A continuación se detallan las características optoelectrónicas más relevantes para el material obtenido bajo estas condiciones (ver tabla 3.37).

Propiedad	Valor obtenido
Conductividad oscuridad ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\geq 3.4 \times 10^{-3}$
Energía activación (eV)	≤ 0.24
Energía de gap (T_{auc}) (eV)	≥ 1.79
Coefficiente de absorción a $\lambda = 600 \text{ nm}$ (cm^{-1})	$\leq 2.6 \times 10^4$

Tabla 3.37: Propiedades optoelectrónicas para el a-Si:H tipo N con calidad de dispositivo depositado a baja temperatura empleando PH_3 como gas dopante.

Bibliografía

- [1] R.E.I. Schropp and Miro Zeman. *Amorphous and Mycrocrystalline Silicon Solar Cells (Modeling, Materials and Device Technology)*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
- [2] Wilfried G.J.H.M. van Sark. *Thin Films and Nanostructures*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [3] A. Matsuda. Microcrystalline silicon. growth and device application. *Journal of Non-crystalline Solids*, 338:1–12, June 2004.
- [4] Julio Cárabe. *Preparación por descarga luminiscente y caracterización electroóptica de aleaciones de silicio amorfo para células solares*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 1990.
- [5] Agnes Petit. *Expanding thermal plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon for solar cells*. PhD thesis, Universidad de Delft, 2006.
- [6] P. KOUNAVIS, D. MATARAS, N. SPILIOPOULOS, E. MYTILINEOU, and D. RAPA-KOULIAS. Influence of plasma conditions on the defect formation mechanism in amorphous hydrogenated silicon. *Journal of Applied Physics*, 75(3):1599–1606, February 1994.
- [7] S. ISHIHARA, M. KITAGAWA, T. HIRAO, K. WASA, T. ARITA, and K. MORI. Effects of discharge parameters on deposition rate of hydrogenated amorphous-silicon for solar-cells from pure sih4 plasma. *Journal of Applied Physics*, 62(2):485–491, July 1987.
- [8] T. Nishimoto, M. Takai, H. Miyahara, M. Kondo, and A. Matsuda. Amorphous silicon solar cells deposited at high growth rate. *Journal of Non-crystalline Solids*, 299:1116–1122, April 2002.
- [9] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D. C. Marra, E. S. Aydil, D. C. Schram, and M. C. M. van de Sanden. On the growth mechanism of a-si : H. *Thin Solid Films*, 383(1-2):154–160, February 2001.

- [10] D. RITTER, K. WEISER, and E. ZELDOV. Steady-state photocarrier grating technique for diffusion-length measurement in semiconductors - theory and experimental results for amorphous-silicon and semiinsulating gaas. *Journal of Applied Physics*, 62(11):4563–4570, December 1987.
- [11] C. Koch, M. Ito, and M. Schubert. Low-temperature deposition of amorphous silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(2):227–236, May 2001.
- [12] S. H. WEMPLE. Refractive-index behavior of amorphous semiconductors and glasses. *Physical Review B*, 7(8):3767–3777, 1973.
- [13] J. J. Gandía. *CÉLULAS SOLARES BASADAS EN ALEACIONES DE SILICIO AMORFO Y MICROCRISTALINO*. PhD thesis, Universidad Complutense Madrid, 2007.
- [14] Rocío Barrio. *Células Solares de Heterounión de Silicio*. PhD thesis, Universidad Complutense, 2008.
- [15] J. C. VAN DEN HEUVEL, M. J. GEERTS, and J. W. METSELAAR. The relation between the optical-properties and the hydrogen concentration in a-si-h. *Solar Energy Materials*, 22(2-3):185–194, July 1991.
- [16] C. Oppedisano and A. Tagliaferro. Relationship between sp(2) carbon content and e(04) optical gap in amorphous carbon-based materials. *Applied Physics Letters*, 75(23):3650–3652, December 1999.
- [17] Geoffrey Munyeme. *Experimental and Computer Modelling Studies of Metastability of Amorphous Silicon Based Solar Cells*. PhD thesis, Utrecht University, 2003.
- [18] D. L. STAEBLER and C. R. WRONSKI. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous si. *Applied Physics Letters*, 31(4):292–294, 1977.
- [19] T. Shimizu. Staebler-wronski effect in hydrogenated amorphous silicon and related alloy films. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 43(6A):3257–3268, June 2004.
- [20] A. Kolodziej. Staebler-wronski effect in amorphous silicon and its alloys. *Opto-electronics Review*, 12(1):21–32, March 2004.
- [21] K. SHEPARD, Z. E. SMITH, S. ALJISHI, and S. WAGNER. Kinetics of the generation and annealing of deep defects and recombination centers in amorphous-silicon. *Applied Physics Letters*, 53(17):1644–1646, October 1988.
- [22] Y. HISHIKAWA, N. NAKAMURA, S. TSUDA, S. NAKANO, Y. KISHI, and Y. KUWANO. Interference-free determination of the optical-absorption coefficient and the optical gap of

- amorphous-silicon thin-films. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 30(5):1008–1014, May 1991.
- [23] C. Beneking, B. Rech, S. Wieder, O. Kluth, H. Wagner, W. Frammelsberger, R. Geyer, P. Lechner, H. Rubel, and H. Schade. Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates. *Thin Solid Films*, 351(1-2):241–246, August 1999.
- [24] A.V. Shah. *Thin-Film silicon solar Cells (Engineering science: Micro- and Nanotechnology)*. EPFL Press, 2010.
- [25] A. MATSUDA, M. MATSUMURA, S. YAMASAKI, H. YAMAMOTO, T. IMURA, H. OKUSHI, S. IIZIMA, and K. TANAKA. Boron doping of hydrogenated silicon thin-films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(3):L183–L186, 1981.
- [26] A. Matsuda. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas. *Thin Solid Films*, 337(1-2):1–6, January 1999.
- [27] Y. HISHIKAWA, S. TSUGE, N. NAKAMURA, S. TSUDA, S. NAKANO, and Y. KUWANO. Device-quality wide-gap hydrogenated amorphous-silicon films deposited by plasma chemical vapor-deposition at low substrate temperatures. *Journal of Applied Physics*, 69(1):508–510, January 1991.
- [28] S. Okamoto, Y. Hishikawa, and S. Tsuda. New interpretation of the effect of hydrogen dilution of silane on glow-discharged hydrogenated amorphous silicon for stable solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 35(1A):26–33, January 1996.
- [29] S. C. Saha, S. Ghosh, and S. Ray. Widegap a-si:h films prepared at low substrate temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 45(2):115–126, January 1997.
- [30] W. S. HONG, J. C. DELGADO, O. RUIZ, and V. PEREZMENDEZ. Growth of hydrogenated amorphous silicon (a-si:h) on patterned substrates for increased mechanical stability, 1995.
- [31] N. Pham, Y. Djeridane, A. Abramov, A. Hadjadj, and R. R. I. Cabarrocas. Role of hydrogen in the peeling of hydrogenated microcrystalline silicon films. *Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials*, 159-60:27–30, March 2009.
- [32] J. Kim, D. Inns, and D. K. Sadana. Cracking behavior of evaporated amorphous silicon films. *Thin Solid Films*, 518(17):4908–4910, June 2010.
- [33] H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda. Stress-induced nucleation of microcrystalline silicon from amorphous phase. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 41(5A):2821–2828, May 2002.

- [34] P. Danesh, B. Pantchev, D. Grambole, and B. Schmidt. Effect of film thickness on hydrogenated amorphous silicon grown with hydrogen diluted silane. *Applied Physics Letters*, 80(14):2463–2465, April 2002.
- [35] B. Pantchev, P. Danesh, and B. Schmidt. Hydrogen as origin of compressive intrinsic stress in hydrogenated amorphous silicon: The contribution of clustered forms. *Applied Physics Letters*, 87(2):023104, July 2005.
- [36] N. H. NICKEL and W. B. JACKSON. Hydrogen-mediated creation and annihilation of strain in amorphous-silicon. *Physical Review B*, 51(8):4872–4881, February 1995.
- [37] H. KAKINUMA, S. NISHIKAWA, T. WATANABE, and K. NIHEI. Intrinsic stress and hydrogen-bonding in glow-discharge amorphous-silicon films. *Journal of Applied Physics*, 59(9):3110–3115, May 1986.
- [38] P. Danesh, B. Pantchev, B. Schmidt, and D. Grambole. Molecular hydrogen in amorphous silicon with high internal stress. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 46(8A):5050–5052, August 2007.
- [39] P. Danesh, B. Pantchev, D. Grambole, and B. Schmidt. Depth distributions of hydrogen and intrinsic stress in a-si : H films prepared from hydrogen-diluted silane. *Journal of Applied Physics*, 90(6):3065–3068, September 2001.
- [40] Y. Z. Hu, C. Y. Zhao, C. Basa, W. X. Gao, and E. A. Irene. Effects of hydrogen surface pretreatment of silicon dioxide on the nucleation and surface roughness of polycrystalline silicon films prepared by rapid thermal chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 69(4):485–487, July 1996.
- [41] J. Koh, A. S. Ferlauto, P. I. Rovira, C. R. Wronski, and R. W. Collins. Evolutionary phase diagrams for plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films from hydrogen-diluted silane. *Applied Physics Letters*, 75(15):2286–2288, October 1999.
- [42] R. W. Collins, A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. J. Koval, Y. Lee, J. M. Pearce, and C. R. Wronski. Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and micro crystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78(1-4):143–180, July 2003.
- [43] Y. A. Kryukov, N. J. Podraza, R. W. Collins, and J. G. Amar. Experimental and theoretical study of the evolution of surface roughness in amorphous silicon films grown by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Physical Review B*, 80(8):085403, August 2009.
- [44] A. Luque and S. Hegedus, editors. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd, 2003.

- [45] K. Tanaka. *Glow-discharge hydrogenated amorphous silicon*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [46] R.A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [47] I. SOLOMON, M. P. SCHMIDT, and H. TRANQUOC. Selective low-power plasma decomposition of silane-methane mixtures for the preparation of methylated amorphous-silicon. *Physical Review B*, 38(14):9895–9901, November 1988.
- [48] F. DEMICHELIS, C. F. PIRRI, E. TRESSO, G. DELLAMEA, V. RIGATO, and P. RAVA. Physical-properties of undoped and doped hydrogenated amorphous-silicon carbide. *Semiconductor Science and Technology*, 6(12):1141–1146, December 1991.
- [49] Y. Poissant and P. R. I. Cabarrocas. Optimizing phosphorous and boron doped layers for stable p-i-n solar cells. *Journal of Non-crystalline Solids*, 266:1134–1139, May 2000.
- [50] J. RISTEIN and G. WEISER. Influence of doping on the optical-properties and on the covalent bonds in plasma deposited amorphous-silicon. *Solar Energy Materials*, 12(3):221–232, 1985.
- [51] A. LLORET, Z. Y. WU, M. L. THEYE, I. ELZAWAWI, J. M. SIEFERT, and B. EQUER. Hydrogenated amorphous-silicon p-doping with diborane, trimethylboron and trimethylgallium. *Applied Physics A-materials Science & Processing*, 55(6):573–581, December 1992.
- [52] A. Hadjadj, P. St’ahel, P. R. I. Cabarrocas, V. Paret, Y. Bounouh, and J. C. Martin. Optimum doping level in a-si : H and a-sic : H materials. *Journal of Applied Physics*, 83(2):830–836, January 1998.
- [53] B. Akaoglu, K. Sel, I. Atilgan, and B. Katircioglu. Carbon content influence on the optical constants of hydrogenated amorphous silicon carbon alloys. *Optical Materials*, 30(8):1257–1267, April 2008.
- [54] G. Ambrosone, D. K. Basa, U. Coscia, and P. Rava. Correlation between structural and opto-electronic properties of a-si1-xcx:h films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 518(20):5871–5874, August 2010.
- [55] J. Cui, Rusli, S. F. Yoon, E. J. Teo, M. B. Yu, K. Chew, J. Ahn, Q. Zhang, T. Osipowicz, and F. Watt. Effect of radio-frequency bias voltage on the optical and structural properties of hydrogenated amorphous silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 89(11):6153–6158, June 2001.
- [56] S. K. OLeary, S. R. Johnson, and P. K. Lim. The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis. *Journal of Applied Physics*, 82(7):3334–3340, October 1997.

- [57] SCOUT. <http://www.wtheiss.com/?c=1&content=scout>.
- [58] A. H. MAHAN, P. RABOISSON, D. L. WILLIAMSON, and R. TSU. Evidence for microstructure in glow-discharge hydrogenated amorphous si-c alloys. *Solar Cells*, 21:117–126, June 1987.
- [59] A. H. MAHAN, P. MENNA, and R. TSU. Influence of microstructure on the urbach edge of amorphous sic-h and amorphous sige-h alloys. *Applied Physics Letters*, 51(15):1167–1169, October 1987.
- [60] A. H. MAHAN, P. RABOISSON, and R. TSU. Influence of microstructure on the photoconductivity of glow-discharge deposited amorphous sic-h and amorphous sige-h alloys. *Applied Physics Letters*, 50(6):335–337, February 1987.
- [61] R. A. C. M. M. VANSWAAIJ, A. J. M. BERNTSEN, W. G. J. H. M. VANSARK, H. HERRREMANS, J. BEZEMER, and W. F. VANDERWEG. Local-structure and bonding states in a-sil-xcx-h. *Journal of Applied Physics*, 76(1):251–256, July 1994.
- [62] J. J. Gandia, J. Carabe, and J. Swinnen. A simple diborane-degradation model for controlling p-type doping of micro crystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 73(1):75–90, May 2002.
- [63] P. CABARROCAS, S. KUMAR, and B. DREVILLON. Insitu study of the thermal-decomposition of b₂h₆ by combining spectroscopic ellipsometry and kelvin probe measurements. *Journal of Applied Physics*, 66(7):3286–3292, October 1989.
- [64] J. Ballutaud, C. Bucher, C. Hollenstein, A. A. Howling, U. Kroll, S. Benagli, A. Shah, and A. Buechel. Reduction of the boron cross-contamination for plasma deposition of p-i-n devices in a single-chamber large area radio-frequency reactor. *Thin Solid Films*, 468(1-2):222–225, December 2004.
- [65] Z. Y. WU, B. DREVILLON, M. FANG, A. GHEORGHIU, and C. SENEMAUD. The incorporation of carbon in a-si-h enhanced by boron doping. *Journal of Non-crystalline Solids*, 137:863–866, December 1991.

Dispositivos p-i-n de silicio amorfo

4.1. Dispositivos p-i-n depositadas sobre Asahi-U a alta temperatura	188
4.1.1. Resultados preliminares	188
4.1.2. Optimización del proceso de depósito de la estructura p-i-n	193
4.1.3. Optimización del diseño de la estructura p-i-n	200
4.1.4. Módulos p-i-n depositados sobre Asahi-U a alta temperatura	213
4.2. Células p-i-n depositadas sobre OCT de laboratorio	221
4.2.1. Células p-i-n depositados sobre ITO pulverizado	222
4.2.2. Células p-i-n depositadas sobre AZO pulverizado	231
4.3. Células p-i-n depositadas a baja temperatura	264
4.3.1. Células p-i-n depositadas sobre Asahi-U a temperaturas inferiores a 150°C	264
4.3.2. Células p-i-n depositadas sobre sustratos plásticos flexibles	274

Una vez concluido el análisis del silicio amorfo intrínseco y dopado, el siguiente paso natural consistía en poner a prueba las condiciones de preparación del material con calidad de dispositivo, depositando, y posteriormente caracterizando, una célula solar completa.

En este capítulo se mostrará la evolución en el desarrollo de estos dispositivos fotovoltaicos. Grosso modo, podríamos subdividir esta investigación en dos grandes ramas en función de la temperatura de depósito empleada: *temperaturas altas* ($\sim 250^\circ C$), y *temperaturas bajas* ($\sim 140^\circ C$).

En cada una de ellas, la estructura p-i-n fue previamente optimizada empleando sustratos comerciales de buena calidad, como el estándar *Vidrio/OCT-SnO₂:F* del tipo *Asahi-U*. Ello permitió a posteriori progresar en los procesos que conducen a la reducción de costes de producción, y que hacen del a-Si:H una tecnología competitiva.

Así por ejemplo, en el caso de alta temperatura, se trabajó por una parte en el desarrollo de mini-módulos solares experimentales empleando procesos láser para la interconexión monolítica de

las células, y por otra, se fabricaron dispositivos fotovoltaicos utilizando substratos *Vidrio/OCT-ZnO:Al* de laboratorio. A baja temperatura, la estructura p-i-n optimizada fue depositada sobre soportes plásticos *PET/OCT-In_sO₃:Sn*, lo que permitió obtener nuestros primeros dispositivos flexibles.

4.1. Dispositivos p-i-n depositadas sobre Asahi-U a alta temperatura

La fabricación de una estructura p-i-n empleando un silicio amorfo intrínseco y dopado de buena calidad, no garantiza la obtención de una célula solar de alta eficiencia. La estructura p-i-n presenta sus propios problemas que deben ser identificados y analizados con el fin de incrementar su rendimiento. Como ejemplo de estos inconvenientes podríamos mencionar las pérdidas por absorción óptica en los emisores, o la recombinación de portadores en sus distintas interfaces.

Desafortunadamente, el sustrato elegido para fabricar la célula solar también tiene un enorme impacto en su eficiencia final. Como ya se mencionó en la introducción de este trabajo, el *óxido conductor transparente* empleado como contacto frontal deberá garantizar simultáneamente el paso de la luz hacia la estructura p-i-n, y la correcta extracción de la corriente fotogenerada en ella (ver sección 1.4.2). Por otra parte, otros aspectos del OCT como su resistencia química en plasmas hidrogenados, o su morfología superficial, pueden resultar aún más determinantes, pudiendo llegar incluso a influir en el proceso de crecimiento del silicio amorfo.

Así pues, para poder estudiar de manera aislada el efecto del diseño de la estructura p-i-n, en la eficiencia de la célula solar, la elección del sustrato de partida resultaba ser de vital importancia. Por esta razón, se consideró que en esta etapa inicial el mejor candidato era el sustrato comercial vidrio/óxido conductor transparente (*OCT*)-*SnO₂:F* tipo *Asahi-U*® de la compañía Asahi Glass. Este tipo de soporte está específicamente diseñado para el desarrollo y optimización de dispositivos de silicio amorfo [1], y constituye una referencia para los distintos grupos de investigación a la hora de determinar la calidad de un sustrato de fabricación propia.

4.1.1. Resultados preliminares

Primeros ensayos con un sistema PECVD bicámara

Así pues, una vez elegido nuestro sustrato, el siguiente paso consistía en crecer sobre el mismo la estructura p-i-n de silicio amorfo. Dicha estructura quedaba determinada al definir las condiciones de preparación y el espesor de cada una de las láminas que la componen.

En relación con las condiciones de depósito, se emplearon aquellas correspondientes al *material de referencia tipo P, I, N para alta temperatura*, que se recogen en las tablas 3.14, 3.1 y 3.32 respectivamente.

En lo que al espesor respecta, se tomaron como referencia los valores empleados anteriormente en nuestro laboratorio para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos con un reactor PECVD monocámara. Si bien es cierto que estos espesores no estaban optimizados, habían permitido obtener células solares funcionales con eficiencias superiores al 4% (ver tabla 4.2 - Dispositivo identificado como @FX). En la tabla 4.1 se resumen algunos de los parámetros más relevantes de las condiciones de preparación mencionadas para la estructura p-i-n inicial.

<i>Lámina</i>	<i>espesor</i> (nm)	$T_{calefactor}$ (°C)	p (mTorr)	RFP (W)	$R_{dopante}$	$C_{Metano-Gas}$
P	15	330	550	1.3	0.003	0.78
I	400	330	400	1	-	-
N	30	330	550	1.3	0.007	-

Tabla 4.1: Resumen de las condiciones de depósito empleadas para la fabricación de la estructura p-i-n inicial

Los estudios llevados a cabo previamente, apuntaban a la *contaminación cruzada del absorbedor*, como el origen de la limitada eficiencia de las células solares [2]. Es bien sabido que, tras depositar el emisor frontal, el boro residual en las paredes de la cámara de depósito, e incluso en el propio portasubstrato, pueden contaminar la capa intrínseca del dispositivo con el consiguiente aumento de la densidad de defectos, y deterioro del campo eléctrico de arrastre [3][4][5].

Así pues, a priori, la utilización de un reactor PECVD bicámara se traduciría en un aumento de la eficiencia de las células solares con respecto al sistema monocámara. A esta mejoría en el rendimiento también había que añadir los beneficios asociados al amplio trabajo de optimización del a-Si:H fabricado en el sistema de depósito MVSsystems, especialmente en lo que a las capas P se refiere (ver capítulo 3).

<i>ID</i>	<i>Hito</i>	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
@FX	Reactor monocámara	10.88	0.678	63.9	4.71
@LU	Reactor bicámara. Optimización a-Si:H	11.06	0.709	68.0	5.33

Tabla 4.2: Parámetros característicos en iluminación para el mejor dispositivo empleando la estructura p-i-n inicial. Aunque existía una clara mejoría en la eficiencia, los resultados no respondían a las expectativas, especialmente tras el trabajo de optimización del silicio amorfo empleado.

Desafortunadamente, los nuevos dispositivos presentaban un incremento más bien pobre de la eficiencia, aunque ciertamente todos los parámetros relevantes que se extraen de la curva JV en iluminación mostraban mejoría (ver tabla 4.2 - Dispositivo con identificación @LU). Este

hecho parecía indicar que existía otro factor distinto a la contaminación cruzada que limitaba el rendimiento de la célula solar, y cuyo origen tendría que ser investigado.

Efecto de la concentración de diborano en el emisor frontal del dispositivo p-i-n

Puesto que el funcionamiento de las células solares p-i-n está basado en el arrastre de los portadores fotogenerados, la primera hipótesis planteada apuntaba a la debilidad del campo eléctrico como el origen de la baja eficiencia. Si así fuera, una mejoría en las propiedades eléctricas del emisor frontal (la calidad del emisor posterior ya había sido puesta a prueba en células solares de heterounión de silicio [6]) debía traducirse en un incremento del rendimiento del dispositivo.

Para contrastar esta hipótesis, se desarrolló una serie de células solares en las que se incrementaba progresivamente la concentración de dopante en la lámina P (en esta etapa inicial se disponía de diborano, B_2H_6). En concreto, las condiciones de preparación y las propiedades optoelectrónicas del a-SiC:H tipo P empleado en cada dispositivo, se correspondían con las presentadas en la sección 3.2.1.b.

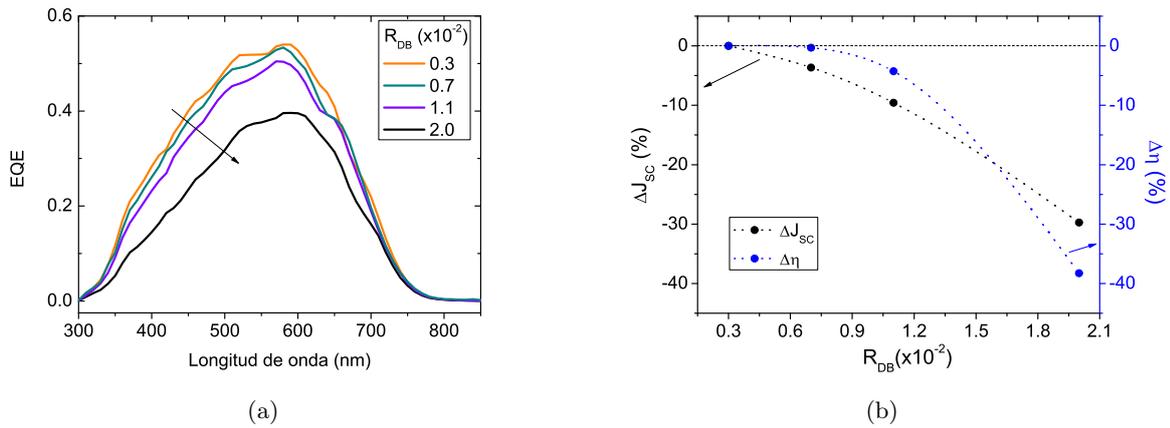


Figura 4.1: (a) Evolución de la EQE de los dispositivos p-i-n con la concentración de diborano empleada en la fabricación del emisor frontal. La reducción en la energía de gap de la lámina P provoca una disminución del número de fotones de longitudes de onda corta que son capaces de alcanzar el absorbedor. (b) El aumento en la capacidad de arrastre asociada a la probable intensificación del campo eléctrico, no es capaz de compensar la disminución en la fotogeneración. Como consecuencia la eficiencia se ve drásticamente reducida.

El análisis de la evolución de la eficiencia cuántica externa, EQE , revelaba una disminución de la capacidad de respuesta al incrementar la concentración de dopante (ver figura 4.1(a)). Tal comportamiento, parecía estar claramente asociado a la reducción de la energía de gap del a-SiC:H tipo P (ver figura 3.14(b)). Al disminuir el valor de E_{gap} del emisor frontal, los fotones más energéticos difícilmente lograban alcanzar el absorbedor, con el consiguiente empeoramiento de la EQE , especialmente para longitudes de onda cortas.

Este deterioro en la capacidad de respuesta espectral, también se trasladaba a la corriente de cortocircuito, J_{sc} , cuyo valor se *reducía en un 30 %* entre los extremos de la serie. Desafortunadamente, la eficiencia de las células solares resultantes, η , estaba estrechamente ligada al valor de J_{sc} que parecía ser el factor limitante (ver figura 4.1(b)). Así pues, era evidente que, de existir un mejor campo eléctrico de arrastre al incrementar la conductividad del emisor frontal, este no compensaba la inferior fotogeneración relacionada al aumento de la absorción óptica de dicho emisor. Como consecuencia, la eficiencia solo empeoraba; lo que, por otra parte, resultaba estar en perfecto acuerdo con las expectativas que ofrecían los resultados de la sección 3.2.1.b.

Aplicación del método VIM con luz monocromática

Como ya se mencionó anteriormente, la curva de eficiencia cuántica de un dispositivo permite discernir en que región se localizan las principales pérdidas (ver sección 2.3.1). En nuestro caso particular, la ausencia de anomalías en la *EQE* de la mejor célula solar fabricada hasta el momento (es decir para el caso en que $R_{DB} = 0.003$), hacía difícil la tarea de determinar que parte de la estructura p-i-n limitaba su rendimiento. Además, los intentos por efectuar con nuestro sistema de respuesta espectral medidas con tensión de polarización resultaban infructuosos debido a la baja relación señal/ruido. La obtención de esta información resultaba primordial para conseguir detectar el factor que limitaba la eficiencia del dispositivo.

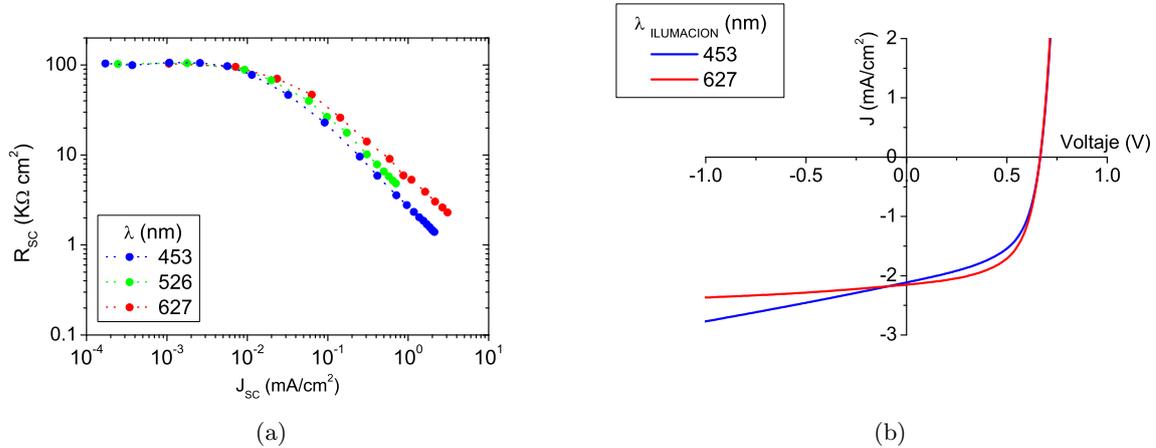


Figura 4.2: (a) Diagrama VIM con luz monocromática para uno de los primeros ensayos de células solares fabricadas con el reactor bicámara. La dependencia de R_{sc} con la longitud de onda de iluminación sugiere la existencia de una mayor densidad de defectos al aproximarnos hacia la unión frontal. (b) Comparativa de curvas *JV* obtenidas para distintas longitudes de onda de iluminación. Es posible observar un importante deterioro del factor de forma al emplear luz azul.

Afortunadamente, el desarrollo del sistema para la medida de la característica *JV* bajo luz monocromática de intensidad variable (ver sección 2.3.4), permitiría arrojar luz sobre esta incógnita. Al complementar el análisis bajo luz monocromática, con las ventajas de aplicar una tensión de polarización, y la posibilidad de ajustar el nivel de irradiancia aplicado, se ampliaba enormemente

la información extraída sobre el comportamiento de la estructura p-i-n.

En concreto, el *diagrama VIM con luz monocromática* de la célula solar, mostraba claramente como para una J_{sc} dada, la resistencia en el punto de cortocircuito, R_{sc} , disminuía con el valor de la longitud de onda de iluminación, λ . Este resultado era muy interesante, pues de acuerdo con el modelo de Merten-Asensi et al., el valor de R_{sc} debía estar ligado a la intensidad del campo eléctrico, y al producto movilidad-tiempo de vida de los portadores fotogenerados (ver sección 2.3.2.e). De este modo, la figura 4.2(a) sugería la existencia de una mayor concentración de defectos en las proximidades de la unión p-i.

El efecto perjudicial que la unión frontal provocaba en el comportamiento de la estructura en conjunto, se hacía más evidente al comparar la característica JV del dispositivo medida a distintas longitudes de onda. Seleccionando una pareja de curvas JV con la misma corriente de cortocircuito, las diferencias eran notables (ver figura 4.2(b)). En concreto el factor de forma, FF , mostraba un importante deterioro para $\lambda = 453 \text{ nm}$. Este fenómeno estaba claramente asociado a una mayor dependencia de la fotocorriente con el voltaje externo para el caso en el que se empleaba luz azul.

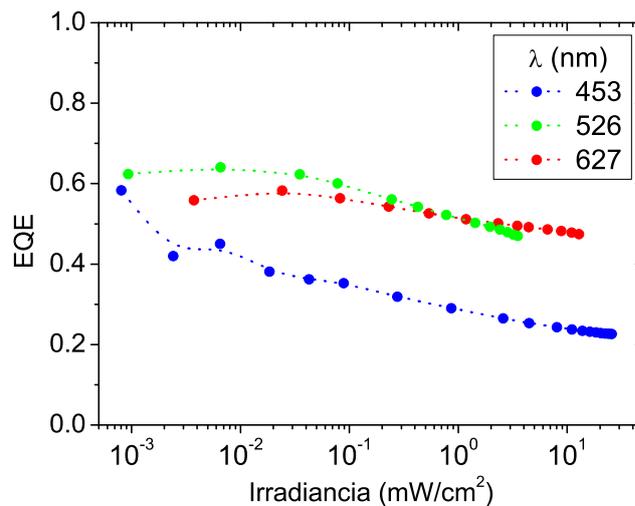


Figura 4.3: Evolución de la EQE con el nivel de irradiancia para varias longitudes de onda. Es posible observar una pérdida en la capacidad de colección al incrementar la intensidad luminosa. Este fenómeno que probablemente está asociado a la acumulación de portadores de carga en estados localizados, es más acusado para longitudes de onda cortas.

La capacidad de colección del dispositivo para longitudes de onda cortas, no sólo presentaba una mayor dependencia con la tensión de polarización, sino que el estudio de su variación con el nivel de irradiancia también revelaba la existencia de una progresiva degradación con dicho parámetro (ver figura 4.3). En concreto, la EQE se veía reducida al incrementar la intensidad luminosa. Si bien es cierto que este empeoramiento tenía lugar para todas las longitudes de onda, resultaba ser más acusado cuando la célula solar era iluminada con luz azul. Este compor-

tamiento reflejaba la existencia de un debilitamiento progresivo del campo eléctrico. Su origen probablemente está relacionado con la captura de cargas fotogeneradas por parte de los defectos del absorbedor. La acumulación de estas cargas en estados localizados (donde las cargas *no son móviles*), puede llegar a apantallar el campo eléctrico de la estructura p-i-n [7][8][9].

Un aspecto interesante de la figura 4.3, es que para valores de irradiancia superiores a 1 mW/cm^2 , los valores de EQE para longitudes de onda de 526 y 627 nm, se entrecruzan. Este hecho deja patente que, como ya se indicó previamente (ver sección 2.3.1.b), en dispositivos p-i-n de baja eficiencia, el nivel de intensidad luminosa no solo puede afectar a la curva de respuesta espectral en valor absoluto, sino que también puede alterar su forma.

Un análisis más detallado de estos fenómenos se llevará a cabo en el estudio de las células solares a baja temperatura sobre sustrato Asahi-U (ver sección 4.3.1).

4.1.2. Optimización del proceso de depósito de la estructura p-i-n

Llegados a este punto era necesario plantear nuevas hipótesis sobre el origen de esta degradación del rendimiento del dispositivo al aproximarnos hacia la interfaz *p-i*.

Como ya se mencionó, existen múltiples trabajos que han demostrado el efecto negativo de la incorporación de boro residual en los primeros nanómetros del absorbedor. Sin embargo, a priori este problema quedaba descartado al emplear un reactor bicámara que garantiza la *pureza* del a-Si:H intrínseco depositado. ¿Cuál podía ser entonces el origen del crecimiento de un absorbedor más defectuoso?

4.1.2.a. Efecto del proceso de transferencia a través de la esclusa de carga

Precisamente las propias peculiaridades que tiene el uso de un reactor bicámara podían contener la respuesta a esta incognita. En concreto, durante el desarrollo de la estructura p-i-n, el sustrato debía ser transferido de una cámara a otra a través de la esclusa de carga. Esto significaba que, tras finalizar el depósito del emisor frontal, el sustrato permanecía durante un corto periodo de tiempo (apenas 30 segundos) en la esclusa de carga. Posteriormente era introducido en la cámara contigua donde, casi de forma instantánea, se iniciaba el depósito del a-Si:H intrínseco. Dado que la transición de una cámara de proceso a la otra, tenía lugar en un intervalo muy breve de tiempo, y en condiciones de alto vacío ($P \sim 10^{-7} \text{ Torr}$), no se consideró inicialmente que pudiera tener influencia alguna en la calidad de la estructura p-i-n, pero, ¿y si no fuera así?

Como ya se ha demostrado previamente, la temperatura de depósito tiene una enorme influencia en la calidad del a-Si:H intrínseco depositado. Así pues, pequeñas variaciones en el valor de T_{sustrato} pueden dar lugar a cambios relevantes en las características del material, que a su vez podrían tener un importante efecto en el comportamiento del dispositivo.

Si durante la fase de transferencia del sustrato de una cámara a otra, las variaciones de temperatura no fueran despreciables, ello implicaría que el absorbedor comenzaría a crecer a una

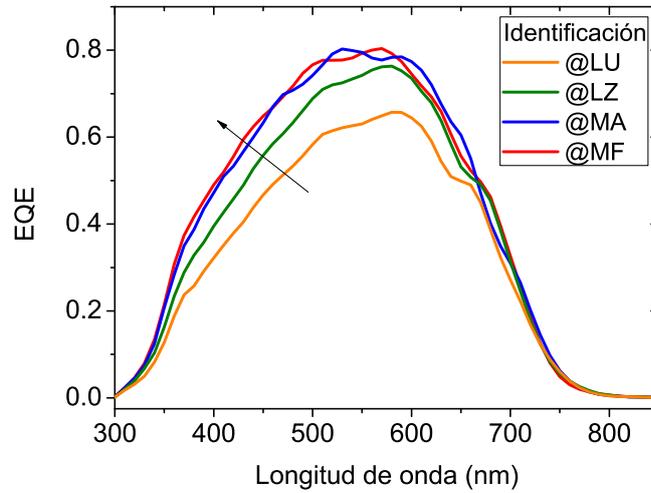


Figura 4.4: Evolución de la EQE de las células solares durante la optimización del proceso de depósito de la estructura p-i-n. @LU - Reactor bicámara. Optimización a-Si:H, @LZ - Optimización proceso de termalización, @MA - Ajuste temperatura depósito unión i-n, @MF - Control limpieza cámaras de depósito.

temperatura inapropiada, probablemente inferior a los 251°C . Durante el periodo de crecimiento esta temperatura iría aproximándose progresivamente al valor ideal, de tal forma que la calidad del material iría mejorando a medida que nos alejásemos de la interfaz p-i.

Para verificar esta hipótesis, bastaba con desarrollar un dispositivo p-i-n, teniendo la precaución de efectuar un proceso de termalización previo a la fabricación de cada lámina de la estructura. Hasta el momento, el sustrato únicamente se sometía a un proceso de termalización cuando era introducido a temperatura ambiente en el sistema PECVD.

La mejoría en el rendimiento de este dispositivo resultó ser notable (ver dispositivo @LZ en figuras 4.4 y 4.5, y tabla 4.3). La mayor parte de los parámetros que caracterizan la calidad de la célula solar, J_{sc} , V_{oc} , y η , mostraban una mejora importante. Además, la curva de eficiencia cuántica externa revelaba un aumento de la capacidad de colección para valores de $\lambda \leq 650\text{ nm}$, mostrando así que el efecto beneficioso de esta modificación en el proceso de fabricación, no se restringía a las proximidades de la región frontal de la célula solar.

4.1.2.b. Efecto del desajuste en las temperaturas de depósito entre cámaras de proceso

Obviamente, este hallazgo sugería la necesidad de analizar con más detenimiento todo el proceso de fabricación de la estructura p-i-n. Sólo de esta forma podríamos exprimir al máximo las características de la máquina, y exprimir el trabajo de optimización del a-Si:H dopado e intrínseco ya realizado.

En concreto, el estudio del efecto de la temperatura parecía dar más de sí. Las curvas de calibración $T_{calefactor}$ vs. $T_{substrato}$ obtenidas combinando nuestras medidas experimentales para valores de $T_{substrato} \leq 200^\circ C$, y los valores proporcionados por MVSystems a alta temperatura, mostraban ligeras diferencias (ver sección 2.1.1).

En particular, para la temperatura de calefactor empleada en la fabricación de una de estas células solares, $T_{calefactor} = 330^\circ C$, la temperatura de substrato en la cámara de láminas dopadas correspondía a $261^\circ C$, mientras que en la cámara para el a-Si:H intrínseco equivalía a $251^\circ C$. Esto significaba que, tras finalizar el depósito del absorbedor, la estructura p-i se veía sometida a un proceso de termalización (previo a la fabricación de la capa N) empleando una $T_{substrato} > 251^\circ C$. ¿Qué implicaciones podía tener este hecho?

La exposición del a-Si:H a temperaturas superiores a aquella en la que ha sido depositado, puede llevar a cambios estructurales, tales como la pérdida de hidrógeno. Por tanto, esto podría traducirse en un incremento de la densidad de defectos en el absorbedor con el consiguiente deterioro en sus propiedades optoelectrónicas.

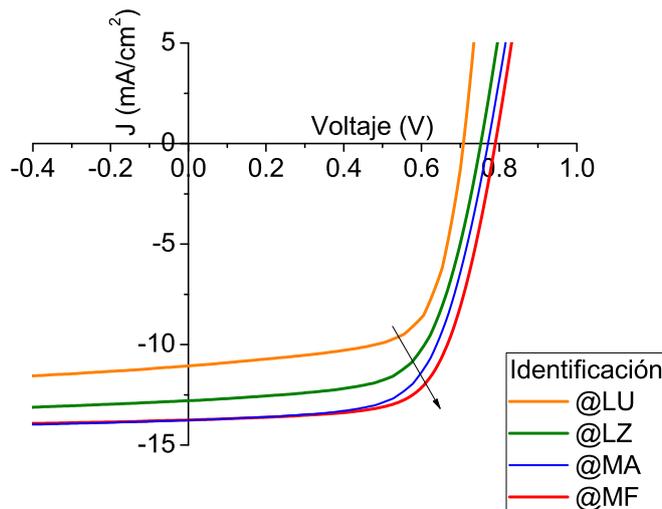


Figura 4.5: Evolución de la característica JV en iluminación de las células solares durante la optimización del proceso de depósito de la estructura p-i-n. @LU - Reactor bicámara. Optimización a-Si:H, @LZ - Optimización proceso de termalización, @MA - Ajuste temperatura depósito unión i-n, @MF - Control limpieza cámaras de depósito.

Para despejar esta incógnita, se efectuó la caracterización completa de una lámina de a-Si:H intrínseco, antes y después de someterla a un proceso de termalización análogo al empleado en células solares. Sin embargo, el producto movilidad-tiempo de vida de los portadores permanecía invariante, y el espectro infrarrojo no revelaba cambios, sugiriendo así que las propiedades del material en el volumen permanecían intactas.

No obstante, este resultado no descartaba el hecho de que los posibles efectos térmicos podían estar afectando la calidad de la interfaz frontal del dispositivo. Diversos estudios han demostrado que, inmediatamente después de extinguir el plasma, durante la fabricación de la lámina de a-SiC:H tipo P, aparece sobre su superficie una capa de boro contaminante cuyo origen está relacionado con la inestabilidad térmica de la molécula de B_2H_6 [10][11].

De existir dicha capa de boro residual, el *proceso de ataque* que el plasma de SiH_4 lleva a cabo sobre la superficie del a-SiC:H tipo P en los instantes iniciales, tendería a hacer que se difundiera dentro del absorbedor durante su fabricación. Obviamente, esta difusión podría verse acentuada si una vez finalizada la unión p-i, esta fuera expuesta a una $T_{substrato}$ superior a aquella en la que fue fabricada, con el consiguiente deterioro del campo eléctrico en la región frontal del dispositivo [12].

Para verificar esta hipótesis, simplemente era necesario desarrollar un dispositivo p-i-n en el que la termalización previa al depósito del emisor posterior, tuviera lugar a una temperatura inferior a la de fabricación de la unión frontal, es decir $T_{substrato} \leq 251^\circ C$.

El estudio de la evolución de las propiedades optoelectrónicas del a-Si:H tipo N con $T_{substrato}$, había demostrado que estas permanecían prácticamente invariantes hasta temperaturas próximas a los $150^\circ C$ (ver sección 3.3.1). A pesar del amplio margen de maniobra existente, la disminución de la temperatura de fabricación del emisor posterior se redujo al mínimo. En concreto, se optó por una $T_{calefactor} = 310^\circ C$, equivalente a una $T_{substrato} = 244^\circ C$.

<i>ID</i>	<i>Hito</i>	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	<i>FF</i> (%)	η (%)
@LU	Reactor bicámara. Optimización a-Si:H	11.06	0.709	68.0	5.33
@LZ	Optimización proceso de termalización	12.79	0.752	65.3	6.28
@MA	Ajuste temperatura depósito unión i-n	13.77	0.771	65.1	6.91
@MF	Control limpieza cámaras de depósito	13.75	0.790	67.1	7.30

Tabla 4.3: Parámetros característicos en iluminación para los dispositivos resultantes del proceso de optimización descrito en esta sección 4.1.2. Los ajustes llevados a cabo permitieron obtener una importante mejora de la eficiencia, sin modificar la estructura p-i-n inicialmente propuesta en la tabla 4.1.

Como resultado, y al igual que ocurriera al considerar los tiempos de termalización, el nuevo dispositivo mostraba una mejoría en todos los parámetros característicos que se extraen de la curva JV en iluminación (ver dispositivo @MA en figuras 4.4 y 4.5, y tabla 4.3). Además, de nuevo la curva de EQE reflejaba un incremento de la capacidad de colección que se hacía especialmente relevante para longitudes de onda inferiores a 550 nm, apoyando así nuestra hipótesis del deterioro de la unión frontal.

4.1.2.c. Efecto del control de la limpieza en la cámara de depósito

Aunque la eficiencia máxima de nuestras células solares había logrado incrementarse de forma importante, existía un importante aspecto que no había sido tratado aún, la homogeneidad en las características fotoeléctricas de los dispositivos.

Los resultados presentados hasta este momento corresponden a la mejor eficiencia conseguida en una célula solar de 1 cm^2 de área, de un total de 12 dispositivos repartidos homogéneamente a lo largo y ancho del depósito de $10 \times 10\text{ cm}^2$ (ver figuras 4.6(a) y 4.6(b)).

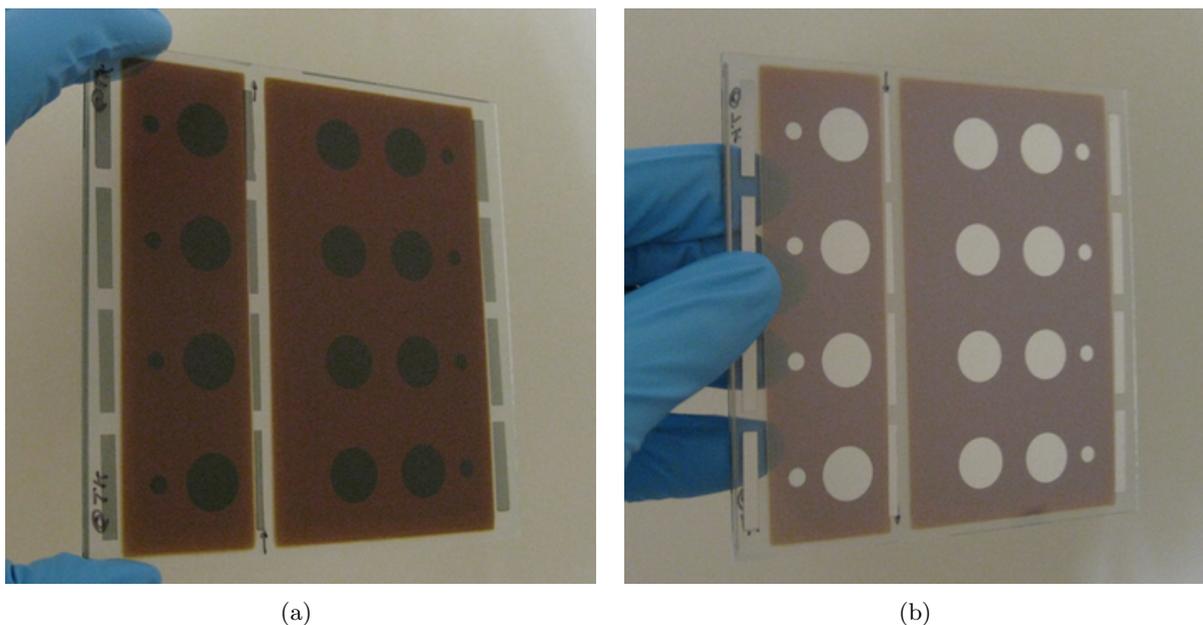


Figura 4.6: Imagen de frontal (a), y posterior (b), de una estructura p-i-n depositada sobre un sustrato Asahi-U de $10 \times 10\text{ cm}^2$. Los dispositivos terminados, corresponden a los contactos metálicos circulares de 1 cm^2 , que están repartidos a lo largo y ancho del depósito con objeto de poder efectuar un análisis de la homogeneidad de la célula solar.

El problema, es que la mayor parte de estos dispositivos presentaban eficiencias claramente inferiores al valor máximo registrado. Así por ejemplo, para el dispositivo @MA (que combina el efecto de la termalización previa a cada depósito, y el reajuste de la T_{sustrato} para la capa N), el valor de η oscilaba entre el 5.2 y el 6.9%. Por otra parte, los coeficientes de variación de los parámetros más relevantes mostraban una dispersión no despreciable si se tiene en consideración la alta uniformidad en las propiedades optoelectrónicas de las distintas capas de a-Si:H que componen la estructura p-i-n (ver sección 3.1.1.b).

Más grave aún resultaba el hecho de que, con relativa frecuencia, podían encontrarse células solares completamente cortocircuitadas, es decir, carentes de comportamiento rectificante y por tanto incapaces de generar potencia bajo iluminación. Para el depósito @MA, el porcentaje de dispositivos cortocircuitados era del orden del 16%.

El origen de estos cortocircuitos, y de la heterogeneidad en el rendimiento de los dispositivos,

puede ser diverso, pero en general está asociado a algún mecanismo que impide la correcta nucleación del silicio amorfo sobre el sustrato.

Una de las causas más comunes, está asociada a la generación de *polvo* en el interior de la cámara de depósito del sistema de PECVD. Este polvo está constituido por agrupaciones de radicales procedentes del SiH_4 que alcanzan tamaños del orden de los 10 nm [13][14].

Durante la fase de crecimiento del a-Si:H dichas partículas nanométricas pueden llegar a depositarse sobre el sustrato, favoreciendo el desarrollo de zonas de material poroso que forman estructuras similares a *canales*, los cuales atraviesan la estructura p-i-n.

Si durante el proceso de evaporación del contacto posterior, el aluminio es capaz de difundirse a través de estas regiones, es posible que los extremos de la célula solar queden en contacto eléctrico, inutilizando la unión rectificante.

<i>ID</i>	<i>Cortocircuitados</i> (%)	<i>C.V.(J_{sc})</i> (%)	<i>C.V.(V_{oc})</i> (%)	<i>C.V.(FF)</i> (%)	<i>C.V.(η)</i> (%)
@MA	16	1.6	1.6	8.9	9.7
@MF	0	0.9	0.5	1.6	1.2

Tabla 4.4: Porcentaje de dispositivos cortocircuitados previo y posterior al control de la limpieza de las cámaras. Así mismo se muestra el coeficiente de variación de los parámetros característicos más importantes de la curva *JV* en iluminación para las células solares funcionales. Además de eliminar los dispositivos cortocircuitados, la limpieza del sistema PECVD permitió incrementar de forma notable la homogeneidad en los depósitos.

Si bien es cierto que, como se comentó en la sección 3.1.1.b, las condiciones de baja potencia empleadas en la fabricación del a-Si:H intrínseco y dopado, evitaban a priori la formación de moléculas complejas en el plasma, la exploración visual de las cámaras de proceso abiertas, mostraba que tras un uso prolongado podía originarse polvo que tendía a depositarse sobre el electrodo de potencia.

Sobre la base de esta observación, se consideró apropiado efectuar la limpieza rutinaria de las cámaras de proceso (con periodicidad mensual), bien fuera manualmente, ó a través de un ataque químico empleando un plasma de NF_3 . De este modo, se eliminaba la acumulación de polvo, y se minimizaban las posibles heterogeneidades en el crecimiento de la estructura p-i-n.

Como resultado de este proceso, se consiguió mejorar de manera notable la homogeneidad en las características fotoeléctricas de las células solares, eliminando por completo la existencia de dispositivos cortocircuitados (ver tabla 4.4).

Como efecto colateral, la eficiencia máxima volvía nuevamente a incrementarse, esta vez asociada a un aumento en la tensión en el punto de máxima potencia, y de circuito abierto (ver dispositivo @MF en figuras 4.4 y 4.5, y tabla 4.3). Dicho fenómeno probablemente está asociado a la minimización de la posible contaminación cruzada entre las láminas P y N, las cuales son

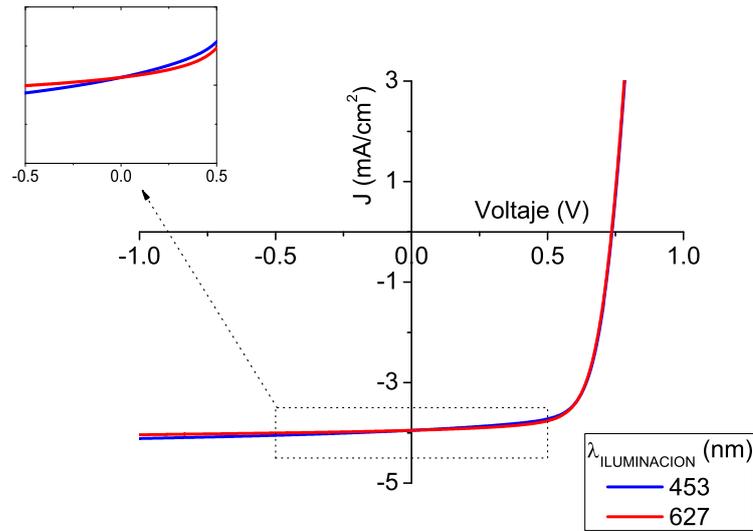


Figura 4.7: Comparativa de curvas JV obtenidas para distintas longitudes de onda de iluminación. La optimización llevada a cabo en el proceso de depósito de la estructura p-i-n, dio lugar a una menor dependencia espectral del factor de forma. No obstante, los resultados obtenidos con luz azul, siguen mostrando que los primeros nanómetros del absorbedor presentan una densidad de defectos ligeramente mayor.

fabricadas en la misma cámara de proceso, y de cuya calidad depende la intensidad del campo eléctrico de arrastre. La ausencia de cambios importantes en la curva de EQE con respecto al dispositivo @MA, indicaría que con este último proceso de optimización, la calidad de las regiones interfaciales había permanecido invariante.

Por otra parte, el conjunto de optimizaciones llevadas a cabo en el proceso de fabricación, habían conseguido que, en el dispositivo @MF, se minimizaran la enorme dependencia espectral encontrada en el factor de forma de la curva JV en iluminación al inicio de esta investigación.

Tal y como se desprende de la figura 4.7, la importante mejoría en el rendimiento de la célula solar para longitudes de onda cortas, era sin lugar a dudas responsable en gran parte del incremento de la eficiencia en esta etapa inicial.

No obstante, al observar en detalle esta comparativa en la región próxima al punto de cortocircuito (ver inserto de la figura 4.7), se hacía evidente que quedaba camino por recorrer en lo que a la optimización de la interfaz p-i se refería. La menor R_{sc} obtenida para la curva obtenida con luz azul, seguía reflejando la existencia de una mayor densidad de defectos en los primeros nanómetros del absorbedor. Esta podría ser una consecuencia de la combinación de varios factores, a saber, por una parte la más que probable difusión de boro en la capa intrínseca ocasionada por el ataque del plasma de SiH_4 sobre la capa P, y por otra, la aparición natural de defectos en las proximidades de esta "heterounión" a-SiC:H/a-Si:H.

4.1.3. Optimización del diseño de la estructura p-i-n

Una vez corregidos los inconvenientes de la fabricación de células solares en un sistema PECVD bicámara, el siguiente punto a tratar consistía en optimizar la estructura p-i-n en sí misma.

Considerando que el progreso conseguido hasta el momento en la eficiencia estaba asociado en gran parte a una mejora de la calidad de la región frontal del dispositivo, parecía lógico comenzar investigando los efectos asociados a modificaciones del emisor frontal.

4.1.3.a. Elección del emisor frontal óptimo. Propiedades ópticas vs. propiedades eléctricas

En el estudio del efecto de la concentración de CH_4 en las propiedades optoelectrónicas del a-SiC:H tipo P dopado con B_2H_6 , había mostrado la posibilidad de emplear en el desarrollo de emisores frontales, una aleación de silicio-carbono mucho más compacta y densa que la empleada como referencia hasta ahora (ver subsección 3.2.1.c). Para ello, bastaba con reducir simultáneamente la relación silano-metano y la concentración de dopante en la mezcla ($C_{Metano-Gas} = 0.6$ y $R_{DB} = 0.0005$).

Este nuevo a-SiC:H tipo P mejoraba claramente las características eléctricas del material, destacando el valor de $\sigma_{oscuridad}$ que se incrementaba en casi un orden de magnitud con respecto al del material de referencia. Por contra, α_{600} y E_{gap} distaban ligeramente de los valores de referencia para el desarrollo de dispositivos.

El análisis del efecto de la concentración de dopante en el emisor frontal de una célula p-i-n, parecía indicar que las propiedades ópticas del material primaban sobre las eléctricas (ver figuras 4.1(a) y 4.1(b)). Sin embargo, en aquella serie inicial de células, el proceso de depósito aún no había sido optimizado, y por tanto, la utilización de concentraciones mayores de B_2H_6 podría haber supuesto una mayor difusión de boro en el absorbedor. Como consecuencia, el efecto real de la menor transparencia del emisor frontal, podía estar enmascarado por el incremento en la densidad de defectos en las proximidades de la interfaz p-i. Así pues, no era posible afirmar con rotundidad la mayor relevancia de las características ópticas.

Para despejar esta incógnita, se desarrolló un dispositivo idéntico a @MF, pero recurriendo a la *receta alternativa* para depositar un emisor frontal más compacto. Los resultados obtenidos parecían confirmar nuevamente la necesidad de emplear una lamina P con un bajo coeficiente de absorción, aún a costa de provocar un cierto deterioro en sus características eléctricas (ver tabla 4.5).

Como era de esperar, la J_{sc} se reducía ligeramente al emplear una lámina P menos transparente, y con ella la eficiencia de la célula solar (dispositivo @MH). Menos obvio resultaba el hecho de que, parámetros asociados a la intensidad del campo eléctrico, como pudieran ser V_{max} y V_{oc} , disminuyeran al emplear un emisor con mejor σ_{osc} y E_A . Esto podría ser un indicativo de

<i>ID</i>	<i>C_{metano-gas}</i>	<i>R_{DB}</i>	<i>Espesor capa P</i> <i>nm</i>	<i>J_{sc}</i> <i>(mA/cm²)</i>	<i>V_{oc}</i> <i>(V)</i>	<i>FF</i> <i>(%)</i>	<i>η</i> <i>(%)</i>
@MF	0.78	0.003	15	13.75	0.790	67.1	7.30
@MH	0.6	0.0005	15	13.20	0.775	68.5	7.00

Tabla 4.5: *Parámetros característicos en iluminación para los dispositivos resultantes del estudio del efecto de la clase de a-SiC:H tipo P empleado para el desarrollo del emisor frontal. Los resultados sugieren que las propiedades ópticas resultan más relevantes a la hora de desarrollar células de alta eficiencia.*

la existencia de una densidad de átomos dopantes demasiado baja, al menos en el emisor frontal de 15 nm, cuyas propiedades eléctricas podrían variar respecto de las del volumen en una lámina gruesa.

Así pues, a la vista de estos resultados, nuestra lámina de referencia a-SiC:H tipo P inicial seguía siendo la mejor opción para el desarrollo de células solares. Por otra parte, en lo que a la σ_{osc} respecta, la tabla 4.5 sugería la posibilidad de *relajar* las restricciones propuestas por Schropp y Zeman a la hora de determinar si un capa P posee o no calidad de dispositivo, tal y como ya se indicó al inicio de la sección 3.2.

4.1.3.b. Efecto del ajuste del espesor del emisor frontal

Sin lugar a dudas, uno de los parámetros de la característica JV en iluminación que más se veía afectado por la transmitancia óptica del emisor frontal era la corriente de cortocircuito. Además, el valor de J_{sc} había demostrado ser uno de los principales factores limitantes en la eficiencia máxima de la célula solar.

Así pues, parecía evidente la necesidad de ajustar el espesor de la capa P, d_p , de tal forma que se pudiera minimizar su absorbancia, sin que ello supusiera un debilitamiento del campo eléctrico de arrastre. Por ello se desarrolló una serie de dispositivos en la que el grosor del emisor frontal fue variado entre *los 20 y los 5 nm*.

Hay que resaltar, antes de continuar, que las capas P de la serie de células solares que se presenta en la tabla 4.6, constituían las primeras pruebas en las que se empleaba trimetilboro, $B(CH_3)_3$, como gas dopante. Los dispositivos obtenidos con el a-SiC:H tipo P de referencia dopado con $B(CH_3)_3$ (ver tabla 3.22), mostraban eficiencias análogas a las obtenidas con diborano empleando la misma estructura p-i-n ($\eta \geq 7\%$). De este modo, el paso al nuevo gas dopante no supuso alteraciones en la evolución de la línea de investigación en dispositivos, gracias eso sí, al trabajo previo de optimización de las propiedades optoelectrónicas de este material a alta temperatura (ver sección 3.2.2).

Dicho esto, el análisis de la serie revelaba importantes cambios en el comportamiento de los

ID	Estructura	Espesor capa P nm	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
@NO	p-i-n	5.0	14.98	0.753	65.8	7.42
@NQ	p-i-n	7.5	14.90	0.807	66.4	7.98
@NJ	p-i-n	10.0	14.55	0.792	66.5	7.67
@NH	p-i-n	15.0	13.28	0.791	67.1	7.05
@NI	p-i-n	20.0	12.55	0.791	67.4	6.69
@NT	p-b-i-n	7.5	14.56	0.840	66.8	8.17

Tabla 4.6: Parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos en la que se varió el espesor del emisor frontal. La disminución de d_p permite incrementar la J_{sc} y con ella la eficiencia. Para espesores inferiores a 7.5 nm, la caída en V_{oc} y FF revelan el debilitamiento del campo eléctrico. La introducción de una capa buffer para el espesor óptimo, permite mejorar el rendimiento del dispositivo.

dispositivos. En concreto, la evolución de la curva de EQE mostraba un aumento de la colección de portadores para un intervalo de longitudes de onda localizado entre los 300 y 500 nm (ver figura 4.8(a)).

La disminución de las pérdidas ópticas para longitudes de onda cortas, se reflejaba automáticamente en un aumento del valor de J_{sc} a medida que la capa P se hacía más delgada, mostrando no obstante una tendencia a la saturación para valores de $d_p \leq 7.5 \text{ nm}$ (ver figura 4.8(b) y tabla 4.6).

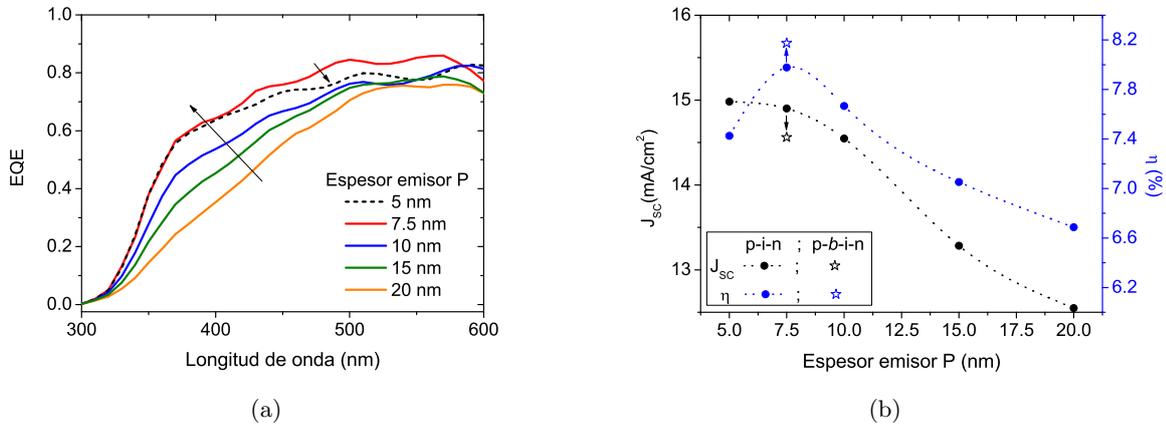


Figura 4.8: (a) Evolución de la EQE en el proceso de ajuste del espesor del emisor frontal. Es posible observar un aumento notable de la colección de fotones de longitudes de onda corta (b) Evolución de J_{sc} y de la eficiencia en la serie. La introducción de una capa buffer da lugar a una mejora de la colección de portadores a costa de una pequeña disminución en la corriente fotogenerada.

Este incremento en la corriente de cortocircuito daba lugar a una importante mejoría en la eficiencia que, no obstante, presentaba un máximo para espesores en torno a $d_p = 7.5 \text{ nm}$. Para valores inferiores, la extrema delgadez del emisor frontal impedía que la región de carga espacial pudiera desarrollarse completamente en su interior. Como consecuencia, el campo eléctrico gene-

rado en el absorbedor resultaba ser más débil, provocando una disminución del FF y de V_{oc} , que se convertía en el factor que limitaba ahora el rendimiento del dispositivo.

Así pues, el nuevo valor óptimo para el emisor frontal pasaba a ser de 7.5 nm , estableciendo el nuevo límite para la eficiencia de nuestras células solares en $\eta = 7.98 \%$.

4.1.3.c. Efecto de la inclusión de una capa amortiguadora

Como se ha visto en los apartados anteriores, la correcta elección de las propiedades optoelectrónicas de la lámina de a-SiC:H tipo P, y el ajuste de su espesor, resultan cruciales para obtener células p-i-n de alta eficiencia.

Sin embargo, el uso de este tipo de emisores frontales tiene algunos inconvenientes, como la posible difusión de boro [12], o la mayor distorsión estructural en los primeros nanómetros del absorbedor [15], fenómenos estos que dan lugar a un aumento de los defectos en la interfaz p-i [16][17][11].

No obstante, es posible minimizar dichos problemas empleando una *capa amortiguadora o buffer*. En esencia, una *capa buffer*, consiste en una lámina de a-SiC:H en la que la concentración de carbono se reduce de forma gradual. De este modo, se consigue un mejor acoplamiento entre el emisor frontal y el absorbedor que, como veremos, se traduce en una importante reducción de la recombinación interfacial [15][18][19].

En lo que sigue, explicaremos que clase de condiciones de preparación fueron escogidas para la introducción de capas amortiguadoras en nuestra estructura p-i-n, para continuar con el análisis de cómo el buffer modifica y mejora el comportamiento en iluminación de la célula solar.

Condiciones de preparación de la capa amortiguadora. Buffer continuo vs. buffer discontinuo

A priori, las mejores condiciones para la preparación de una capa amortiguadora debían ser idénticas a las empleadas en el a-SiC:H tipo P de referencia, omitiendo eso sí el flujo de trimetilboro. Con objeto de reducir progresivamente la concentración de carbono en la capa buffer, y obtener el efecto de acoplamiento deseado, el flujo de metano se cortaba al alcanzar la mitad del espesor total de esta lámina, d_b .

En relación con este aspecto, la elección de una capa amortiguadora delgada, con un *espesor total* $d_b = 5 \text{ nm}$, parecía bastante razonable [19]. De este modo, se minimizaban las posibles pérdidas por absorción óptica, a la vez que se establecía un tiempo total de depósito que hacía factible el control manual del sistema PECVD durante el proceso.

A estas dos consideraciones, hubo que añadir una tercera asociada a la forma en la que esta capa amortiguadora era *iniciada*. La primera de las opciones, denominada aquí como *buffer discontinuo*, consistía en detener el plasma al finalizar la capa P, e iniciar acto seguido un nuevo plasma con las condiciones anteriormente descritas. En la segunda opción, denominada como

buffer continuo, se consideraba que el buffer quedaba iniciado al cortar el flujo de gas dopante $B(CH_3)_3$, mientras que el plasma continuaba en marcha.

Para determinar cual de las dos opciones resultaba más idónea, se desarrollaron sendas células solares introduciendo en la interfaz *p-i*, los dos tipos de capa amortiguadora propuestas.

Al comparar las curvas JV obtenidas en iluminación en cada caso, destacaba a simple vista la mayor V_{oc} registrada al emplear un buffer discontinuo (ver figura 4.9(a)). No obstante, curiosamente *la eficiencia del dispositivo con buffer continuo resultaba ser superior*, estableciendo el nuevo valor máximo para nuestras células solares en torno a $\eta = 8.2\%$.

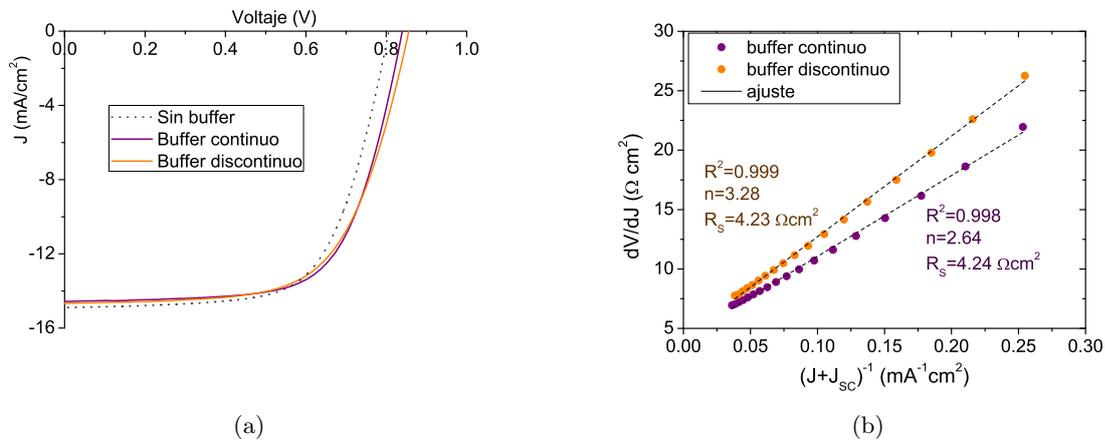


Figura 4.9: (a) Comparativa de la curva JV obtenida en iluminación para cada tipo de buffer. Se amplia el cuadrante de potencia. Es posible observar como el buffer continuo presenta un mejor factor de forma, a pesar de su menor V_{oc} . (b) Representación gráfica del método analítico de extracción de parámetros para el modelo de una exponencial. La mayor pendiente obtenida con el buffer discontinuo (mayor factor de idealidad), indica una mayor dependencia con el voltaje de la recombinación de los portadores inyectados.

El cálculo de los parámetros del modelo de una exponencial, aplicando el método analítico a dichas curva JV en iluminación (ver sección 2.3.2.d), permitía arrojar algo de luz sobre el origen de este comportamiento. Así, el dispositivo con buffer discontinuo presentaba una corriente de saturación del diodo, $J_s^{iluminación}$, un orden de magnitud inferior que la obtenida con buffer continuo (ver tabla 4.7). Este fenómeno, que explicaba la mayor V_{oc} [20][21][22], podría estar asociado a la existencia de un perfil de boro más *abrupto* en el primero de los casos, hecho este que posibilitaría la creación de un campo eléctrico local más intenso que reduciría la corriente de saturación (ver ecuación 2.54)[18].

Sin embargo, el dispositivo con buffer continuo mostraba un factor de idealidad claramente inferior (ver figura 4.9(b) y tabla 4.7) sugiriendo que, si bien en este caso la unión frontal no era tan abrupta, presentaba una menor concentración de defectos [23].

Como se mencionó en la subsección 2.3.2.c, un factor de idealidad grande (caso del buffer

Tipo buffer	R_s (Ωcm^2)	n	$J_s^{\text{iluminacion}}$ (mA/cm^2)
continuo	4.24	2.64	4.18×10^{-5}
discontinuo	4.23	3.28	4.55×10^{-6}

Tabla 4.7: Parámetros característicos del modelo de una exponencial en iluminación en función del tipo de buffer empleado. El método analítico ha sido aplicado a la característica JV en iluminación. Aunque la corriente de saturación disminuye con el buffer discontinuo, el factor de idealidad empeora, y en la práctica, este hecho se traduce en un mejor aprovechamiento de la tensión máxima, en el dispositivo con buffer continuo.

discontinuo) puede tener un efecto sobre R_{oc} y FF análogo al de una resistencia serie elevada, esto es, produciendo una mayor pérdida de tensión en el dispositivo cerca del punto de máxima potencia. Este hecho explicaba que, a pesar de que el dispositivo con buffer continuo presentaba una V_{oc} inferior, esta era mejor aprovechada, dando como resultado un valor mayor de V_{max} .

Quedaba así patente, consecuencia de la inclusión de una *interfaz p-b* adicional, el buffer discontinuo no tenía un efecto tan positivo a la hora de conseguir un aumento efectivo del rendimiento de la célula solar. Así pues, la fabricación de dispositivos con un buffer continuo resultaba ser la opción más idónea. Este será el tipo de células p-i-n en el que centraremos nuestro estudio a continuación.

Estructura p-i-n vs. p-b-i-n

El análisis de las curvas JV en iluminación obtenidas en dispositivos con y sin capa amortiguadora, revelaba la existencia de una pequeña reducción del valor de J_{sc} en el primer caso (ver figura 4.8(b) y 4.9(a)). Este fenómeno, probablemente tenía su origen en la absorción óptica adicional introducida por la capa *buffer*. A pesar de ello, la eficiencia del dispositivo se incrementaba gracias al importante aumento de V_{max} y V_{oc} (ver tabla 4.6).

Este comportamiento sugería que la introducción de una capa buffer intensificaba de alguna forma el campo eléctrico de arrastre. De ser así, este hecho debería reflejarse en un aumento del potencial interno del dispositivo, V_{bi} [24][25]. Para corroborar esta hipótesis se desarrollaron sendas células solares con estructuras p-i-n y p-b-i-n respectivamente, y se procedió a la determinación del V_{bi} en cada caso, empleando para ello el *método J-V-T-E* (ver sección 2.3.2.f).

A pesar de que el principio de superposición no es estrictamente válido en esta clase de dispositivos, la representación V_{oc} vs. $\log(J_{sc})$ obtenida de la caracterización JV a distintas irradiancias, mostraba un excelente comportamiento lineal (ver figura 4.10(a)). Este resultado, dejaba patente que nuestra estructura p-i-n optimizada, verificaba las hipótesis de Hegedus sobre el comportamiento de estas células solares [26][27]. De este modo, los valores de corriente de saturación obtenidos a distintas temperaturas de dispositivo, permitían efectuar un cálculo fiable de V_{bi} .

Como era de esperar, la inclusión de la capa buffer suponía *un incremento en el potencial*

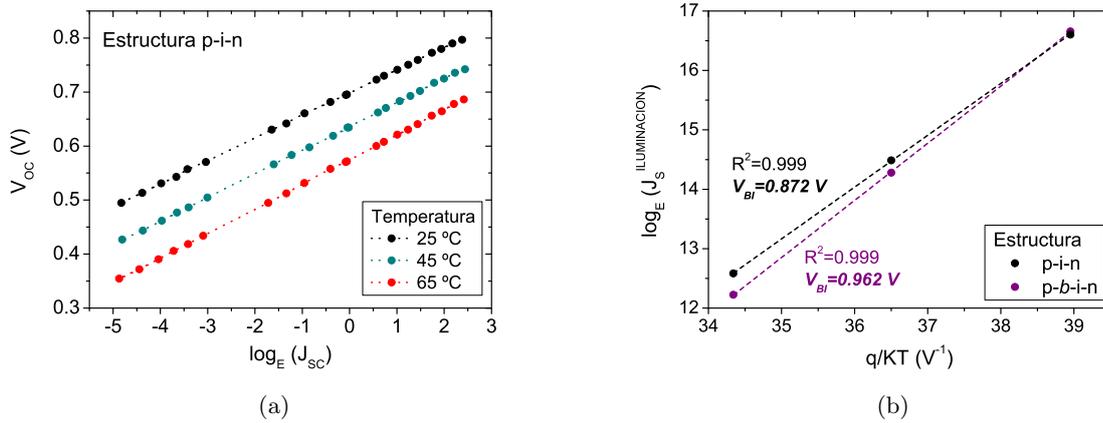


Figura 4.10: (a) Verificación del principio de superposición a partir de las parejas J_{sc} - V_{oc} obtenidas a distintos niveles de irradiancia y temperatura. La alta linealidad permite determinar $J_s^{iluminacion}$ (b) Conocida la dependencia de este parámetro con la temperatura del dispositivo, es posible estimar el valor de V_{bi} . El dispositivo con buffer presenta un potencial interno claramente superior.

interno de la célula del 10 %, estableciendo el valor de V_{bi} para la estructura p-b-i-n en 0.962 V (ver figura 4.10(b)). Esta mejora explicaba el aumento observado en V_{max} y V_{oc} en el caso del dispositivo p-b-i-n. Por otra parte, teniendo en cuenta que V_{bi} constituye en teoría el límite superior para la tensión de circuito abierto, quedaba claro que aún existía un amplio margen para la mejora de V_{oc} [28]. Esta optimización debería llevarse a cabo sobre la base de futuras mejoras en el resto de interfaces de la célula solar completa [16].

Ahora bien, puesto que el método J-V-T-E emplea una fuente de luz blanca combinada con filtros de densidad neutra, la información proporcionada por este se refería al comportamiento de la estructura de p-i-n al completo. El sistema de medida de curvas JV con luz monocromática de intensidad variable, permitiría complementar el estudio, y localizar el origen del aumento de rendimiento en la célula solar.

La comparativa del diagrama VIM obtenido a distintas longitudes de onda para dispositivos con y sin capa buffer resultaba reveladora. Para longitudes de onda cortas ($\lambda=453$ nm), era posible observar como a niveles altos de irradiancia (mayor valor de J_{sc}), la capacidad de colección era muy superior en la estructura p-b-i-n, tal y como se extrae del mayor valor de R_{sc} (ver figura 4.11-izquierda). Este fenómeno ocurría a pesar de que, como en el caso mostrado, se escogiera deliberadamente un dispositivo con buffer cuya resistencia paralelo en oscuridad era claramente inferior. Por el contrario, para longitudes de onda largas ($\lambda=627$ nm) ambas estructuras presentaban valores de R_{sc} prácticamente idénticos a pesar de la diferencia de más de un orden de magnitud en el valor de R_p (ver figura 4.11-derecha).

Así pues, este diagrama VIM reflejaba como la introducción de una capa amortiguadora suponía una importante mejora en la capacidad de colección del dispositivo. La posibilidad de

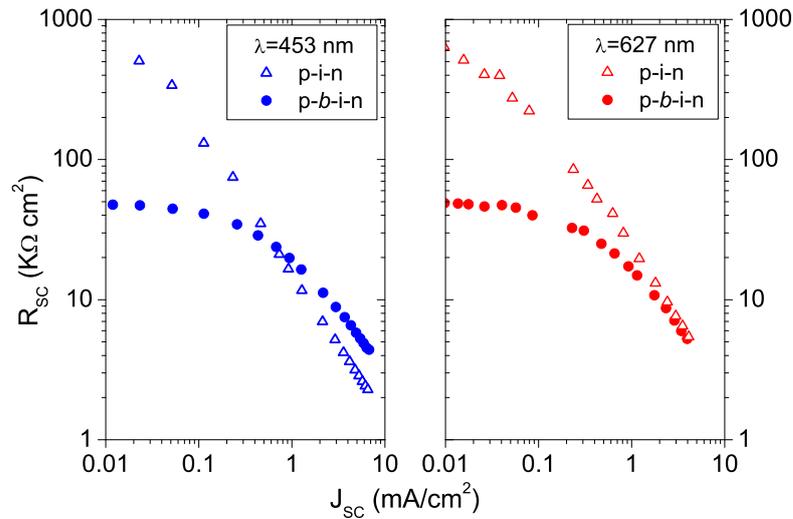


Figura 4.11: Diagrama VIM con luz monocromática para el dispositivo con y sin capa amortiguadora. Los resultados muestran la existencia de una mejora en la colección de los portadores de carga fotogenerados en las proximidades de la unión p-i para la célula con buffer. Este resultado se obtiene a pesar de seleccionar deliberadamente un dispositivo con buffer con una peor R_p .

emplear luz monocromática, permitía localizar esta mejora en su región frontal, es decir, próxima a la interfaz p-i (como por otra parte era de esperar).

Más allá de este resultado, la figura 4.11 constituía además un clarísimo ejemplo de que, para niveles de irradiancia suficientemente altos, el comportamiento de la curva JV en iluminación en el punto de cortocircuito, viene determinado por la recombinación de los portadores fotogenerados en los defectos del material, y no por la R_p de la célula solar (siempre que esta R_p sea suficientemente grande).

Dispositivos preliminares vs. dispositivos optimizados

Las células solares con estructura p-b-i-n se encontraban entre las de mejor eficiencia obtenidas en este trabajo. Por tanto, el estudio comparativo de su diagrama VIM con aquel obtenido para los dispositivos *preliminares* (ver sección 4.1.1), permitía visualizar de forma global los beneficios del proceso de optimización presentado hasta ahora, esto es, mejoras en el proceso de depósito, así como en el emisor e interfaz frontal.

La primera conclusión que se extraía al comparar los diagramas VIM de las figuras 4.2(a) y 4.12, era una mejora importante en la capacidad de colección en los dispositivos optimizados. Los valores de R_{sc} resultaban ser claramente superiores, independientemente del nivel de intensidad luminosa (o J_{sc}), y de la longitud de onda.

Precisamente, era la dependencia espectral de R_{sc} donde también se podían encontrar notables diferencias. Así por ejemplo, mientras en los células preliminares encontrábamos una importante

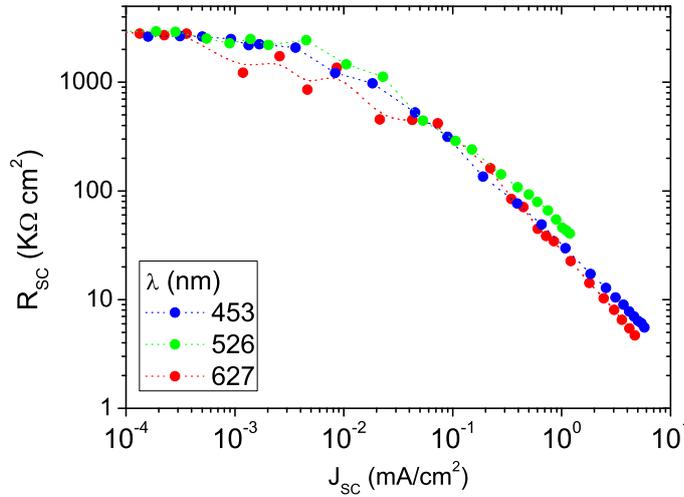


Figura 4.12: Diagrama VIM para el dispositivo optimizado. Destaca el hecho de que por primera vez el valor de R_{sc} para $\lambda=453$ nm consigue mejorar el resultado para $\lambda=627$ nm.

variación del valor de la resistencia de cortocircuito con λ , en los dispositivos mejorados, estas diferencias se reducían, lo que venía a sugerir una *homogeneización de la capacidad de colección* a lo largo del absorbedor.

Por otra parte, estas células finales con una estructura p-b-i-n, constituían el primer caso a lo largo del proceso de optimización, en el que el valor de R_{sc} para luz azul ($\lambda=453$ nm) conseguía mejorar el resultado obtenido para longitudes de onda largas ($\lambda=627$ nm) (ver figura 4.12). En estos dispositivos finales, la mayor capacidad de colección se obtenía para luz verde ($\lambda=526$ nm), resultado interesante considerando que en general la *EQE* había mostrado desde el inicio un máximo en torno a los 550 nm.

El estudio de la variación de la *EQE* con el nivel de irradiancia, E , confirmaba la existencia de importantes mejoras en el comportamiento de las células optimizadas (ver figuras 4.3 y 4.13). En general, los valores de *EQE* obtenidos en este último caso, eran superiores a los registrados en los dispositivos preliminares, independientemente de la intensidad luminosa, y de la λ de iluminación empleada. Era destacable el hecho de que, para $\lambda=453$ nm e irradiancias del orden de $E \sim 10$ mW/cm², la mejora obtenida en la *EQE* tras el proceso de optimización llegaba a ser superior al 100 %.

Por otra parte, mientras en las células p-i-n preliminares la eficiencia cuántica se degradaba al incrementar la intensidad luminosa, las dispositivos optimizados mostraban un comportamiento mucho más estable. Es posible que, en este último caso, la intensificación del campo eléctrico de arrastre minimizase la posibilidad de que los portadores de carga "cayeran" en los estados localizados, evitando así la posible pérdida de colección al incrementar la intensidad luminosa.

De hecho, para algunas longitudes de onda, el valor de *EQE* parecía incrementarse ligeramente con el nivel de irradiancia. Este fenómeno podría estar relacionado con la hipótesis planteada por

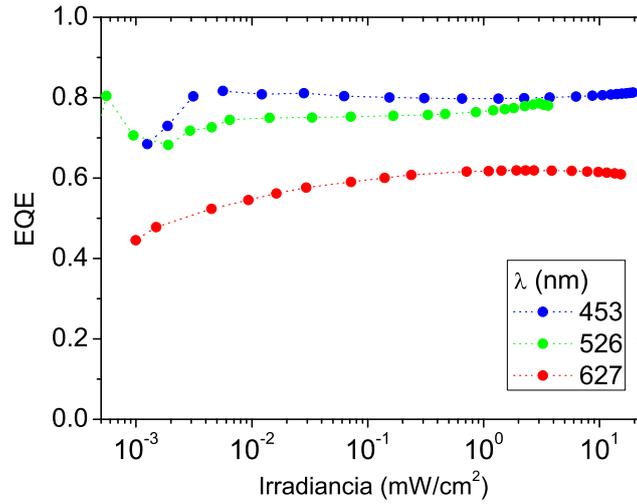


Figura 4.13: Evolución de la EQE con el nivel de irradiancia. En general la célula solar optimizada muestra un comportamiento bastante lineal.

Asensi et al. [29] para explicar el aparente aumento del $\mu\tau_{eff}$ de los portadores en el absorbedor, al incrementar la intensidad de iluminación. Según esta hipótesis, existen *enlaces no saturados cargados* en las proximidades de las interfaces *p-i* e *i-n* que debilitan el campo eléctrico (ver figura 2.24). Al aumentar la irradiancia, se originaría una mayor cantidad de portadores de carga libres de signo opuesto capaces de neutralizar estos defectos. De este modo, el campo eléctrico se recuperaría progresivamente, lo que en la práctica se traduciría en un incremento de la capacidad de colección.

4.1.3.d. Efecto del ajuste del espesor del absorbedor

En apartados anteriores quedó patente que la corriente de cortocircuito constituía uno de los principales factores limitantes en la eficiencia de estas células solares.

El valor de J_{sc} , podía ser ajustado mediante la modificación del espesor de la lámina intrínseca, d_i . Un mayor grosor del absorbedor, implicaría una mayor absorción de fotones y por tanto un aumento en la fotogeneración de portadores. No obstante, como veremos, para valores de d_i suficientemente grandes, podía aparecer una cierta pérdida de colección.

Teniendo en consideración este hecho, y una vez se había concluido el estudio de la región frontal, parecía evidente la necesidad de optimizar el espesor del absorbedor de la estructura p-i-n. Para ello, se desarrolló una serie de células solares en las cuales el valor de d_i se variaba entre *los 95 y los 460 nm*.

Tal y como se puede observar en la figura 4.14(a), un mayor espesor de la capa intrínseca se traducía en un progresivo incremento de la eficiencia de colección para longitudes de onda largas. Este fenómeno, estaba asociado al aumento de la absorbancia en esta región del espectro. Como consecuencia, el valor de J_{sc} se incrementaba paulatinamente, si bien es cierto que mostraba

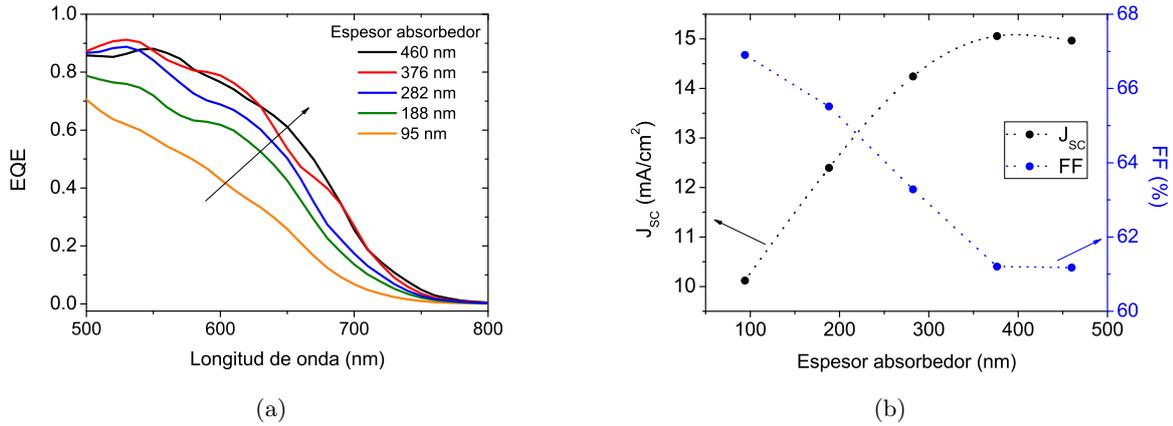


Figura 4.14: (a) Evolución de EQE con el espesor del absorbedor. Es posible observar claramente la existencia de una mayor capacidad de colección asociado al aumento de la absorbancia para longitudes de onda largas. (b) Evolución de J_{sc} y FF con el espesor del absorbedor. El progresivo debilitamiento del campo eléctrico lleva a la saturación de ambos parámetros para espesores en torno a los 400 nm.

claramente la existencia de un máximo entre los 376 y los 460 nm (ver figura 4.14(b)).

Empleando simulaciones informáticas, el origen de este fenómeno ha sido relacionado con la acumulación de portadores de carga en los estados localizados del absorbedor [30][31]. Como ya se comentó anteriormente, los portadores fotogenerados pueden quedar temporalmente atrapados en las colas de banda. En concreto, los huecos, por su menor movilidad, tiene una mayor probabilidad de ser capturados. Como consecuencia, la región de carga espacial producida en el absorbedor, debilita el campo eléctrico a medida que nos alejamos de la interfaz $p-i$. Para un espesor suficientemente grande, este apantallamiento puede hacer que el campo eléctrico se anule por completo. Por tanto, posteriores incremento en el valor de d_i , solo contribuirían a añadir zonas muertas, donde los portadores únicamente podrían moverse por difusión, y se recombinarían rápidamente.

Precisamente, este progresivo debilitamiento del campo eléctrico podía observarse claramente en la evolución del factor de forma (ver figura 4.14(b)). A medida que se incrementa el grosor de la capa intrínseca, el valor de FF disminuía, y como ocurriera con J_{sc} , acababa saturando para espesores entre los 376 y los 460 nm.

Curiosamente, la evolución mostrada por V_{oc} parecía contradecir la hipótesis del debilitamiento del campo eléctrico (ver tabla 4.8). Sin embargo, esto no resultaba ser del todo cierto, pues en realidad el comportamiento de V_{oc} estaba dominado por el aumento de la corriente de saturación, J_s , en los dispositivos más delgados. Resultados similares, habían sido ya observados por otros investigadores, donde el incremento en J_s podría estar relacionado con una mayor densidad de defectos en los primeros nanómetros depositados del absorbedor [32].

En cualquier caso, la progresión mostrada por estos tres parámetros característicos analizados,

ID	Espesor capa I (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	J_s (mA/cm ²)	n
@PJ	460	14.97	0.840	61.2	7.69	$3.6 \cdot 10^{-8}$	1.70
@PO	376	15.14	0.849	62.7	7.86	$3.9 \cdot 10^{-8}$	1.75
@PP	282	14.24	0.845	63.0	7.62	$4.7 \cdot 10^{-8}$	1.75
@PQ	188	12.40	0.833	63.5	6.77	$7.6 \cdot 10^{-8}$	1.80
@PR	94	10.12	0.829	64.6	5.61	$1.3 \cdot 10^{-7}$	1.85

Tabla 4.8: Parámetros característicos en iluminación y oscuridad para la serie de dispositivos en los que se ajustó el espesor del absorbedor. El aumento de d_i permite incrementar la J_{sc} y con ella la eficiencia. El debilitamiento del campo eléctrico para absorbedores gruesos, provoca la saturación en la evolución de η . En los dispositivos más delgados, el aumento en la J_s de oscuridad, explica la disminución en V_{oc} .

se traducían finalmente en la existencia de un máximo para la eficiencia en torno a $d_i \approx 376$ nm. Por tanto, considerando que inicialmente se había seleccionado un espesor de 400 nm como valor de referencia (ver tabla 4.1), parecía innecesario efectuar modificaciones en las células solares de máxima eficiencia conseguidas hasta el momento.

4.1.3.e. Efecto del ajuste del espesor del emisor posterior

La unión *i-n* también contribuía al campo eléctrico de arrastre de la célula solar. En este sentido era necesario garantizar que el emisor posterior tuviera un espesor suficiente como para permitir el desarrollo de la región de carga espacial. No obstante, una capa N muy gruesa podía dar lugar a región cuasineutra excesivamente grande, en la cual se incrementaría la recombinación de los electrones que tratan de alcanzar el contacto metálico.

Por otra parte, aunque a priori la absorbancia de la lámina N no debía tener un gran impacto en el rendimiento del dispositivo, esta magnitud debía ser minimizada con objeto de que los fotones de longitud de onda larga no capturados inicialmente por el absorbedor, pudieran ser reflejados en el contacto metálico, y contribuyeran posteriormente a la generación de corriente.[9]

Obviamente, la competición entre estos dos fenómenos exigía, como en el caso de la lamina P, un ajuste del espesor del emisor posterior, d_n . Para encontrar su valor óptimo, se desarrolló una serie de dispositivos en la que el valor de d_n se variaba entre los 15 y los 100 nm.

Ciertamente, el análisis de las curvas de *EQE* para longitudes de onda largas, no permitía determinar con claridad si existía una variación de la capacidad de colección al modificar d_n (ver figura 4.15(a)). Sin embargo, la corriente de cortocircuito extraída a partir de la curva *JV* en iluminación sí mostraba una evolución con el espesor del emisor posterior. En concreto, para valores de $d_n > 30$ nm, el aumento de las pérdidas ópticas anteriormente mencionadas parece comenzar a ser relevante (ver figura 4.15(b)).

Para espesores inferiores, $d_n < 30$ nm, el campo eléctrico comenzaba a debilitarse, tal y como podía extraerse de la súbita pérdida de factor de forma mostrada en la figura 4.15(b). De hecho, daba la impresión de que esta disminución en la capacidad de colección, llegaba a afectar

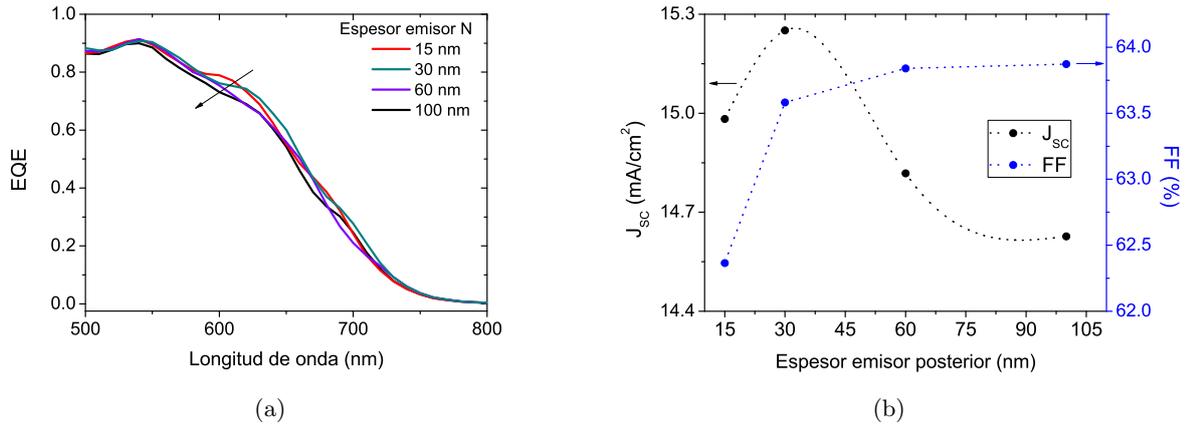


Figura 4.15: (a) Evolución de EQE con el espesor del emisor posterior. No es posible observar cambios claros en la capacidad de colección para longitudes de onda largas. (b) Evolución de J_{sc} y FF con el espesor del emisor posterior. Para valores inferiores a 30 nm, el debilitamiento del campo eléctrico lleva a un importante deterioro del FF. Para valores superiores, el aumento de la absorbancia afecta a la J_{sc}

negativamente al valor de J_{sc} .

Estos resultados sugerían que la elección de un emisor posterior con un espesor próximo a los 30 nm, era la más apropiada para el desarrollo de células solares p-i-n; valor que coincidía, como ocurriera en el caso del absorbedor, con el espesor seleccionado inicialmente como valor de referencia.

ID	Espesor capa N (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
@QF	15	14.98	0.809	62.4	7.55
@QC	30	15.25	0.804	63.6	7.80
@QE	60	14.82	0.808	63.8	7.65
@QG	100	14.63	0.810	63.9	7.57

Tabla 4.9: Parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos en los que se ajustó el espesor del emisor posterior. El aumento de d_n reduce la J_{sc} y con ella la eficiencia. El debilitamiento del campo eléctrico para lámina tipo N por debajo de 30 nm, provoca una importante pérdida de eficiencia.

4.1.4. Módulos p-i-n depositados sobre Asahi-U a alta temperatura

4.1.4.a. Motivación y alcance

Una vez logradas una eficiencia de célula cercana al estado del arte (8.2%), una buena homogeneidad superficial hasta $10 \times 10 \text{ cm}^2$ (C.V.(\eta)=1.2%), y una reproducibilidad óptima a larga escala temporal (1 año), el paso lógico siguiente era aplicar todo este conocimiento desarrollado en el diseño y preparación de células p-i-n a la fabricación de módulos. Esto, sin duda, sería la culminación de esta línea de investigación de dispositivos desarrollados sobre substrato comercial a alta temperatura, ya que probaría que la estructura p-i-n desarrollada y validada en células individuales era también útil para la preparación de módulos.

En esta dirección, se inició una abierta y fructífera colaboración, dentro del Proyecto Singular y Estratégico MICROSIL08, entre el CIEMAT y el Centro-Láser de la Universidad Politécnica de Madrid (CL-UPM), enfocada precisamente a la fabricación de módulos p-i-n sobre substratos de vidrio comerciales Asahi-U.

El proceso de interconexión monolítica de un módulo requiere de la sucesión de una serie de etapas de depósito de láminas delgadas y de procesos de ablación láser. En la figura 4.16 se detallan esquemáticamente las principales. Cuando, como era nuestro caso, se parte de un substrato comercial de vidrio/OCT (etapas 1 y 2) el proceso comienza con un primer paso de ablación láser, conocido como *P1 (etapa 3)*, que sirve para definir lo que serán las células individuales del módulo. Se continúa con el depósito de las tres capas activas de a-Si:H (etapa 4), en esencia idénticas a las utilizadas en la preparación de las células descritas en la sección 4.1.3. Luego se realiza un segundo corte láser, conocido como *P2 (etapa 5)*, que habilita la posibilidad de la interconexión monolítica de las células. Seguidamente se deposita el contacto metálico posterior (etapa 6). Y, finalmente, se realiza un último proceso de ablación láser, conocido como *P3 (etapa 7)* que aísla las células. De este modo el polo positivo de cada célula (contacto en el emisor de tipo P) queda conectado en serie con el polo negativo (contacto en el emisor de tipo N) de la célula contigua, consiguiéndose así un dispositivo que tiene la densidad de corriente de la célula que menos corriente dé y una tensión de circuito abierto suma de las V_{oc} de cada célula individual.

La experiencia del CIEMAT en el desarrollo de células de tipo p-i-n, culminada con el trabajo que se acaba de describir en las secciones previas, y la sobrada experiencia del CL-UPM en todo tipo de procesos de interacción láser-materia, constituyeron la base de la consecución de todo un hito a nivel estatal en la larga trayectoria de los organismos públicos involucrados. La sinergia entre ambas instituciones, permitía lograr, por vez primera, la interconexión monolítica de dispositivos fotovoltaicos de lámina delgada mediante procesos tecnológicos desarrollados íntegramente por centros de investigación españoles. Por si fuera poco, como se expondrá a continuación, se lograron eficiencias de módulo en el límite superior de lo que se puede conseguir para el desarrollo de células alcanzado (apenas un punto porcentual de distancia entre la eficiencia de célula y la de módulo).

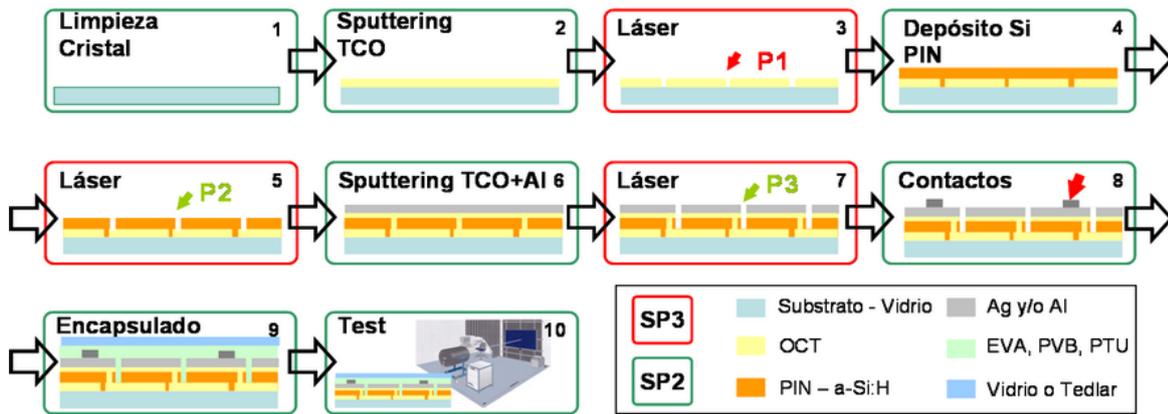


Figura 4.16: Proceso de fabricación de un módulo mediante interconexión monolítica. Se enmarcan en rojo las etapas correspondientes a los procesos realizados en el CL-UPM, y en verde los realizados en el CIEMAT.

Para alcanzar este objetivo fue preciso poner en común no sólo los conocimientos del CIEMAT y del CL-UPM, sino los equipamientos de ambas instituciones. En particular, a los sistemas de preparación de materiales en lámina delgada y de caracterización de láminas y dispositivos del CIEMAT, ya descritos en el capítulo 2, se sumó el equipamiento de procesado láser y de caracterización estructural disponible en el CL-UPM, así como un nuevo sistema de ablación láser adquirido por el CIEMAT con cargo al antedicho proyecto MICROSIL [33], y ubicado temporalmente en el CL-UPM.

El sistema de ablación estaba basado en un láser ($Nd:YVO_4$) bombeado por diodo láser marca Spectra Physics, con una longitud de onda fundamental de 1064 nm. Combinado con dos módulos que permitían duplicar y triplicar la frecuencia de emisión, se obtenían longitudes de onda de trabajo correspondientes a 532 nm (para la realización de los cortes P2 y P3) y 355 nm (para la realización de los cortes P1), con potencias medias en cada caso de 11W y 5W a una frecuencia de repetición de 50kHz. El sistema incluía además un disparador capaz de operar con una frecuencia de repetición en el intervalo entre 15-300 kHz con un ancho de pulso de aproximadamente 13 ns en modo de operación TEM-00. El láser era dirigido sobre la muestra mediante un sistema óptico formado por dos espejos, un expansor telescópico, un escáner digital (HurryScan II 14, SCANLAB), y una lente con una longitud focal de 250 mm. El haz podía ser focalizado dentro de una zona de operación de $150 \times 150 \text{ mm}^2$ con una velocidad de barrido de 11 mm/s a 10 m/s.

Propiamente, el trabajo de desarrollo y optimización de los procesos láser y de la interconexión monolítica de células es parte de las tesis doctorales de D. Juan-José García-Ballesteros y D. David Canteli, respectivamente dirigidas por los doctores D. Carlos Molpeceres (del CL-UPM) y D. Ignacio Torres (del CIEMAT) ¹. Consiguientemente, para no interferir en la redacción de sus correspondientes memorias de investigación, limitaremos la presente exposición a describir

¹El autor y el director de este trabajo agradecen a los citados compañeros del CIEMAT y del CL-UPM la colaboración mantenida en este punto.

sucintamente la evolución de la tecnología de módulos generada fruto de la colaboración con los antedichos doctorandos.

4.1.4.b. Dispositivos preliminares: mini-módulos de 4 cm²

Como es fácil de comprender, la necesidad de realizar los depósitos de láminas en los laboratorios del CIEMAT (etapas 4, 6 y 8 de la figura 4.16) y los cortes por láser en el CL-UPM (etapas 3, 5 y 7) limitó considerablemente el número de módulos que realmente se podían fabricar. Por lo tanto, los progresos en la tecnología de células (descritos en las anteriores secciones 4.1.2 y 4.1.3) se fueron superponiendo con los progresos en los diferentes procesos de la tecnología de ablación láser involucrados en la fabricación de módulos.

El primer dispositivo que se diseñó, con objeto de probar la viabilidad de los diferentes pasos de corte por láser, fue un "mini-módulo" compuesto de dos únicas células de 2×1 cm² cada una (4 cm² de área total). Los primeros resultados sobre este tipo de dispositivos fueron muy alentadores, pues en un año de trabajo se consiguieron ya *eficiencias en torno al 5 %* (véase Tabla 4.10).

<i>ID</i>	<i>Área</i> (cm ²)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>R_{oc}</i> (Ω)	<i>R_{sc}</i> (Ω·cm ²)	<i>FF</i> (%)	<i>η</i> (%)
Módulo-@LL1	4	7.23	1.290	30.1	450	35	3.21
Célula-@LU8	1	11.06	0.709	8.0	583	68	5.3
Módulo-@OC8	4	6.61	1.650	24.7	1121	46	5.0
Célula-@OC1	1	14.43	0.850	15.7	1485	61	7.5

Tabla 4.10: Características de dos mini-módulos representativos del progreso realizado hasta mediados del año 2009 en la obtención de estructuras monolíticas de algunos cm² de silicio amorfo de unión simple por PECVD. Las células @LU8 y @OC1 son tecnológicamente equivalentes a los minimódulos @LL1 y @OC8, respectivamente. En este último caso, el valor de J_{sc} se refiere al área total del minimódulo.

Ciertamente, el mini-módulo mejorado **OC8**, presentaba una corriente de cortocircuito J_{sc}^2 peor que la de su predecesor un año antes. Sin embargo, este parecía ser un hecho aislado, que reflejaba como un pequeño defecto en alguno de los dispositivos que componen el módulo podía limitar la corriente del conjunto. A pesar de ello, quedaba patente la existencia de una importante mejoría en el resto de parámetros que caracterizan la calidad del módulo en iluminación, cuyo origen radicaba en dos factores:

1. Por un lado, se partía de una estructura p-i-n de mayor calidad gracias a la optimización del proceso de depósito en el sistema PECVD: De este modo la célula individual **OC1**

²El valor de $J_{sc}^{módulo}$ se refiere a toda el área activa del módulo. En el caso ideal, cada una de las células que lo componen producen una densidad de corriente equivalente a la de la célula individual $J_{sc}^{célula}$. Así pues, la conexión en serie implica que en el mejor de los casos $J_{sc}^{módulo} = J_{sc}^{célula} / N_{células}$, siendo $N_{células}$ el número de células que constituyen el módulo.

presentaba una V_{oc} de 850 mV y una R_{sc} de $1485 \Omega \cdot \text{cm}^2$ frente a los 711 mV y los $583 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de la célula **LU8**.

- Por otra parte, la interconexión monolítica habían sido mejorada gracias a la optimización del corte láser P1 y a los mayores cuidados tenidos en la transición entre las etapas 3 y 4 (ver figura 4.16): reflejo de ello era la V_{oc} del módulo, que resultaba ser prácticamente ideal (es decir, casi el doble que la de su célula equivalente), así como la R_{oc} que se reducía ligeramente.

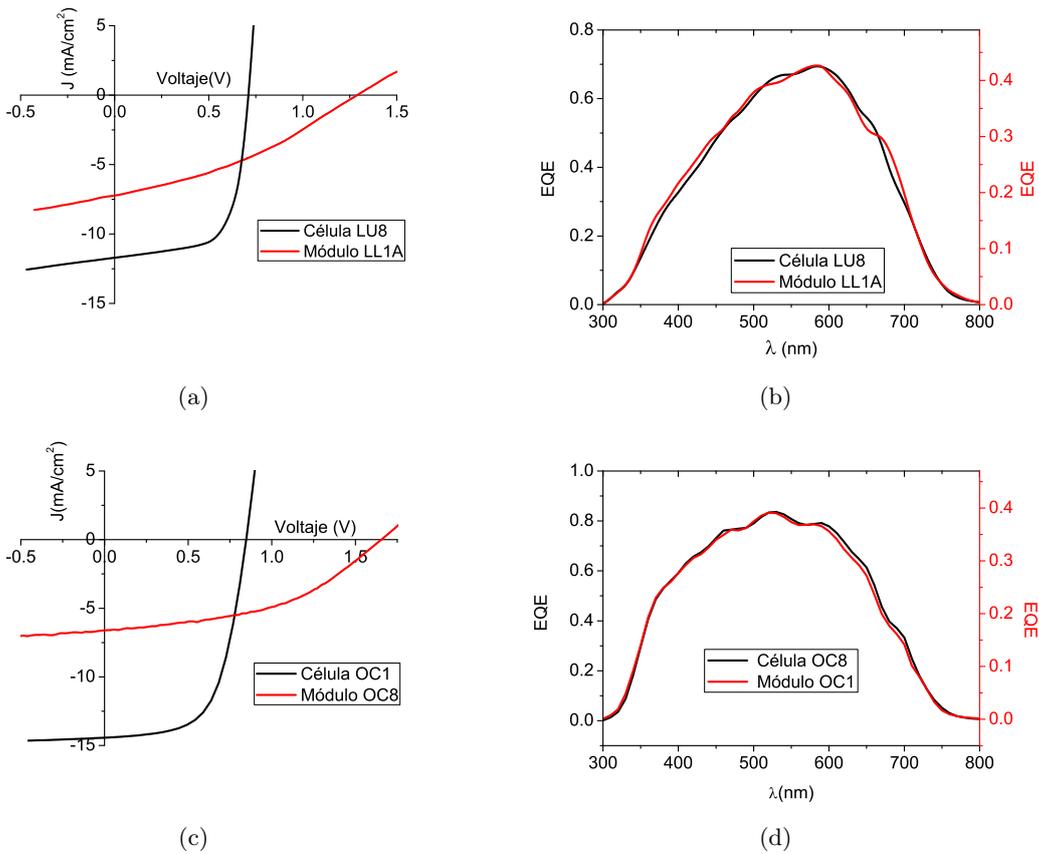


Figura 4.17: Características JV bajo iluminación de 100 mW/cm^2 AM1.5G obtenidas con un simulador solar (a y c) y eficiencias cuánticas (b y d) de los mini-módulos y células presentados en la tabla ??

La confluencia de la mejoría en las resistencias en el punto de cortocircuito y circuito abierto, asociadas a la optimización de la estructura p-i-n (ver secciones 4.1.1 y 4.1.2) y del procesado láser respectivamente, se traducían en un importante incremento del FF , que unido a la mejora en el valor de V_{oc} , daban lugar al incremento en la eficiencia del mini-módulo **OC8**.

En la figura ?? se presentan las características JV y las respuestas espectrales, dos a dos, de las células y mini-módulos discutidos anteriormente. Es de resaltar cómo la igualdad en forma de la EQE de cada mini-módulo y de su célula equivalente pone de manifiesto la identidad intrínseca

de las estructuras p-i-n usadas en cada caso. En la figura 4.18 se muestra una fotografía de uno de los mini-módulos fabricados (todos tienen el mismo aspecto).

4.1.4.c. Problemas de irreproducibilidad y pérdida de eficiencia en los mini-módulos

Al finalizar esta primera fase de la investigación, se podían fabricar mini-módulos con eficiencias entre 2 y 3 puntos porcentuales menores que las de las células correspondientes, pero con una falta de repetibilidad preocupante, ya que muchos de estos mini-módulos aparecían completamente cortocircuitados. ¿Cuál era el origen de este fenómeno? ¿En qué punto del proceso se estaba produciendo la pérdida de eficiencia del dispositivo final?

Considerando el esquema de fabricación, tal y como se presenta en la figura 4.16, podían sugerirse múltiples candidatos. Sin embargo, los buenos resultados que se obtenían ya en ese momento para las células p-i-n individuales, en términos de eficiencia, homogeneidad, y reproducibilidad, parecían indicar que alguno de los procesos de corte láser estaba detrás del problema.

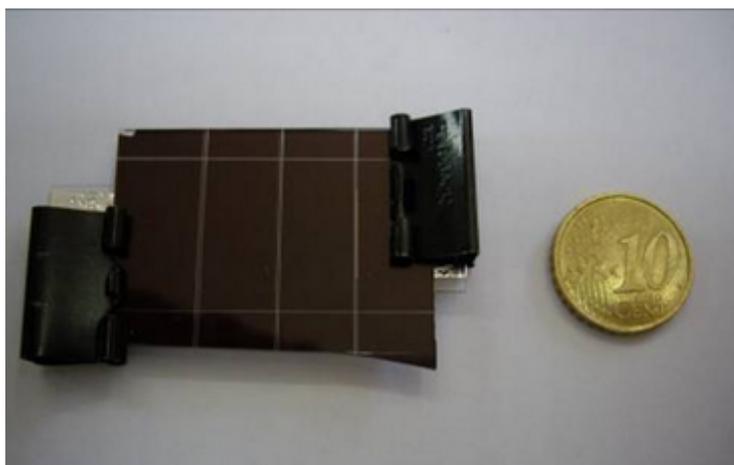


Figura 4.18: Mini-módulo **LL1** compuesto por dos células de $2 \times 1 \text{ cm}^2$ cada una, obtenido mediante la combinación de las técnicas de depósito de láminas de silicio amorfo por PECVD, discutidas en el transcurso de esta memoria, y los avances en ablación láser fruto de la investigación de los compañeros J.J. García-Ballesteros y D. Canteli.

En esta dirección apuntaban también las imágenes de termografía realizadas sobre el dispositivo **OC8**, que precisamente señalaban como puntos más calientes algunas zonas próximas a los cortes láser. En estas regiones, debían existir cortocircuitos, a través de los cuales la potencia era disipada por efecto Joule. Paradójicamente, el aspecto y la calidad de los cortes habían mejorado mucho entre los mini-módulos **LL1** y **OC8**, tal y como se puede observar en la figura 4.19, llegando incluso a presentar una mayor calidad que los de un módulo comercial.

Ante este cúmulo de indicios contradictorios se decidió emprender una exhaustiva serie de experimentos para reexaminar cada uno de los cortes P1, P2 y P3 por separado, llegándose a la

conclusión de que ninguno de ellos en sí mismo podía ser la causa de los cortocircuitos y de las pérdidas de eficiencia.

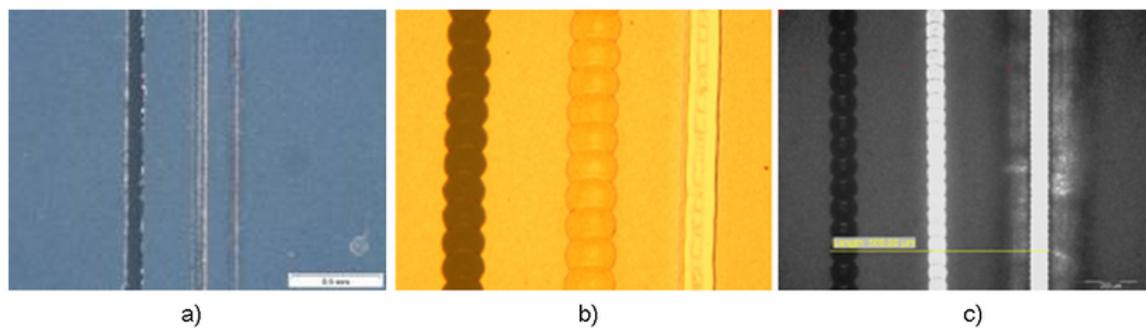


Figura 4.19: Aspecto de los cortes P3, P2 y P1, de izquierda a derecha: a) en el módulo LL1A; b) en el módulo OC8A; y c) en un módulo comercial de referencia. Se aprecia la enorme mejora en la limpieza y definición de los cortes de b) respecto de a); y la gran similitud entre b) y c).

Sobre la base de la experiencia previa del CIEMAT en el depósito de contactos metálicos en láminas y dispositivos, tanto sobre superficies de a-Si:H frescas como añejas, se llegó a la conclusión de que el tiempo transcurrido entre los pasos 4, 5 y 6 estaba siendo determinante en el deterioro de las prestaciones de los módulos respecto a las células. Prueba de ello eran las observaciones hechas en dispositivos individuales en los que el contacto posterior se depositaba deliberadamente de forma tardía. En concreto, el factor de forma de estas células solares resultaba ser peor que el obtenido en los casos en los que la evaporación metálica se efectuaba nada más extraer la estructura p-i-n del sistema PECVD. Por otra parte, la eficiencia de estos dispositivos se degradaba en cuestión de semanas sin razón aparente.

El origen de estos fenómenos aún se encuentra bajo estudio, pero se baraja la posibilidad de que las microcavidades que se producen ocasionalmente en el proceso de crecimiento del a-Si:H, evolucionan con el tiempo en condiciones de presión atmosférica. Estas podrían dar lugar a canales análogos a los que surgen como consecuencia de la existencia de polvo en las cámaras de proceso (ver subsección 4.1.2.c). De ser cierta esta hipótesis, la secuencia de preparación de módulos utilizada, en la que los pasos de fabricación de láminas se realizaban en las instalaciones del CIEMAT y los procesos láser en las del CL-UPM, debía favorecer la formación de pequeños cortocircuitos que, tendrían un efecto más importante cuanto mayor fuera el área del módulo fotovoltaico. No obstante, hay que destacar que en un proceso industrial, o en algún arreglo experimental con menos "distancias" que el disponible, estos problemas no deberían aparecer.

En cualquier caso, teniendo tales consideraciones en mente, se trabajó en la modificación de las condiciones de realización del corte P2 y de los parámetros de depósito del contacto posterior de modo que estos efectos de envejecimiento de las interfases que se estaban produciendo se minimizaran. La tecnología así obtenida se aplicó con éxito a módulos de mayor área, como veremos a continuación.

4.1.4.d. Módulos de decímetros cuadrados de área total

La tercera etapa de este trabajo consistió en transferir las técnicas desarrolladas para mini-módulos de 2 células y 4 cm² a la preparación de módulos compuestos por hasta 8 células con áreas totales de algunas decenas de cm². Para la fabricación de estos prototipos se diseñó una serie de nuevas máscaras para los procesos de PECVD y de evaporación, que permitían aprovechar mejor los substratos, pudiéndose fabricar simultáneamente en cada proceso dos módulos, uno con un largo de célula de 2.9 cm (23.2 cm² de área total) y otro de 1.8 cm (14.4 cm² de área total).

<i>ID</i>	<i>Área</i> (cm ²)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>R_{oc}</i> (Ω)	<i>FF</i> (%)	<i>η</i> (%)
Células	1.8	13.4±0.2	0.852±0.001	8±3	64±2	7.3±0.2
Proyección	14.4	1.67	6.816	61	64	7.27
Módulo	14.4	1.67	6.810	57	63	7.11

Tabla 4.11: Valores promedio y desviación típica de los parámetros de las curvas JV de iluminación de las células que componen el submódulo **SXB**; y comparación de los valores que se proyectan de esos promedios a la asociación en serie de 8 células con los valores realmente obtenidos de la curva JV del propio submódulo.

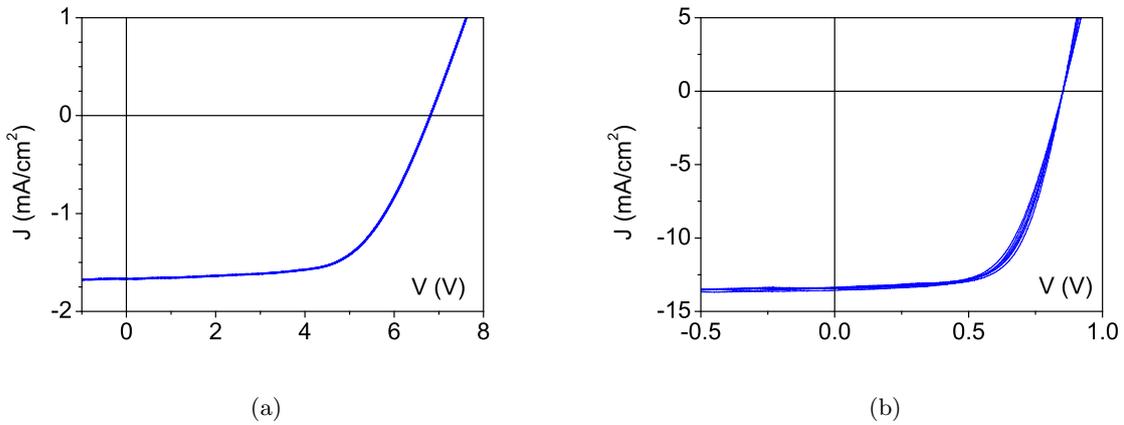


Figura 4.20: Características JV de iluminación del submódulo **SXB** (a) y de cada una de las 8 células que lo componen (b). Se aprecia como la tensión de circuito abierto (V_{oc}) se multiplica por 8, aproximadamente, al tiempo que la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) se reduce en la misma proporción.

Entre los dispositivos de mejor eficiencia obtenidos se encuentra el módulo **SXB**, de 14.4 cm² de área total, que presentó una *eficiencia superior al 7.1 %*. Este módulo se preparó con una estructura p-i-n de la mejor calidad (ver subsección 4.1.3.c), con la que se obtenían *eficiencias de célula entre 8.1 y 8.2 %*. En la figuras 4.20(a) y 4.20(b) se presentan las características JV de iluminación de este módulo y de cada una de sus células-componente, que como se puede ver son muy parecidas entre sí.

En la tabla 4.11 se comparan los valores medios y la dispersión de los parámetros característi-

cos de dichas células con los parámetros del propio módulo; se puede apreciar como estos últimos corresponden con lo que cabría proyectar de la asociación en serie de ocho células iguales.

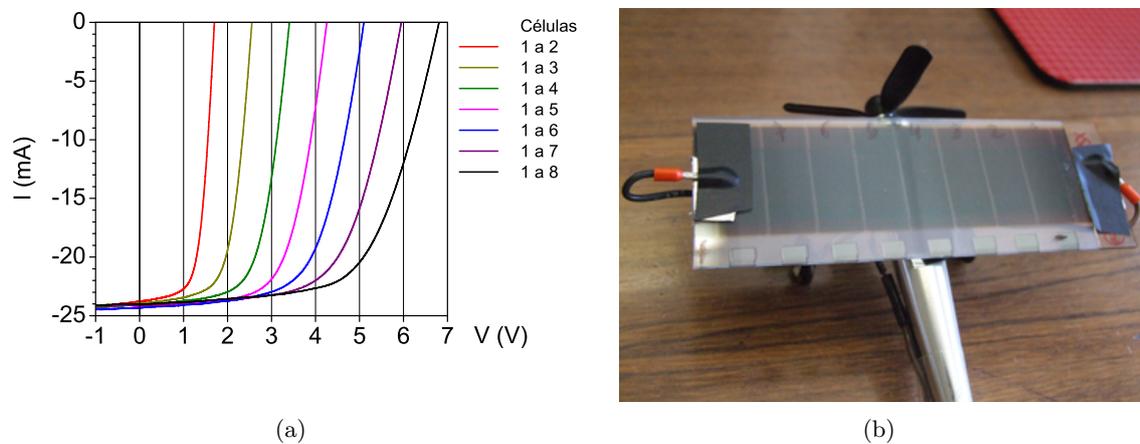


Figura 4.21: Módulo **SXB**: a) curvas IV de las diferentes asociaciones de células (de 2 a 8) donde se comprueba como cada célula añadida contribuye proporcionalmente a la curva IV del submódulo; y b) aspecto de submódulo montado sobre un juguete (puesto al Sol el módulo acciona el motor del avión).

En la figura 4.21(a) se muestran las curvas IV de las diferentes asociaciones de 2 hasta 8 células, en las que se aprecia como efectivamente cada célula añadida va contribuyendo a la respuesta global del módulo de forma proporcional. En la figura 4.21(b) se muestra una fotografía de **SXB** montado sobre las alas de un pequeño avión de juguete.

4.2. Células p-i-n depositadas sobre OCT de laboratorio

Hasta el momento, la evolución de las células solares de silicio amorfo presentadas en este trabajo estaba ligada al uso de sustratos comerciales vidrio/ $SnO_2:F$ tipo Asahi-U [®]. Como ya se comentó anteriormente, este tipo de sustrato es considerado el estándar de referencia a la hora de determinar la calidad de un dispositivo p-i-n. Las excelentes propiedades optoelectrónicas y morfológicas de su OCT permiten sacar el máximo rendimiento de la célula solar final. De este modo, el vidrio Asahi-U se convierte en el mejor punto de partida para abordar los problemas asociados a esta tecnología.

Sin embargo, la reducción de costes es imprescindible para hacer que las células solares de silicio amorfo sean competitivas frente a otras tecnologías. Resulta obvio que depender permanentemente de los sustratos proporcionados por una empresa como la Asahi Glass Co. es incompatible con este propósito. Además la fabricación de $SnO_2:F$ de buenas propiedades optoelectrónicas requiere de temperaturas elevadas (del orden de 650°C) [34] [35] lo que supone un serio inconveniente considerando que el camino hacia el abaratamiento de esta tecnología pasa entre otras cosas por el uso de sustratos plásticos, los cuales no soportan temperaturas superiores a los 150°C (ver sección 1.1.3).

A estos problemas se añaden las dificultades para fabricar vidrios recubiertos con $SnO_2:F$ que tengan propiedades similares a las del Asahi-U pero en áreas grandes ($\approx 1 \text{ m}^2$) [36]. No menos relevante es su limitada aplicabilidad en el desarrollo de células tandem (cuya respuesta espectral se extiende hasta los 1100 nm) debido a que el tamaño de las estructuras que conforman su textura superficial es relativamente pequeño, dando lugar a un bajo factor de dispersión para $\lambda > 700 \text{ nm}$ [36] [37].

Por esta razón, una vez el proceso de fabricación de dispositivos p-i-n parecía estar controlado y ser reproducible, las eficiencias habían sido mejoradas y se había alcanzado el punto de madurez tecnológica suficiente, se procedió a efectuar las primeras pruebas sobre sustratos no comerciales.

Es importante resaltar que en el transcurso de estos ensayos no siempre fue posible depositar sobre el OCT de laboratorio el dispositivo p-i-n con la mejor eficiencia. La obtención de células solares que mantengan la eficiencia récord, depende del meticuloso control de múltiples parámetros del sistema PECVD que pueden sufrir desviaciones con el uso continuado del sistema de depósito, tales como el correcto calibrado de los controladores de flujo, el control de los ritmos de crecimiento, o el propio estado de limpieza de las cámaras de proceso.

Por ello, previniendo posibles cambios eventuales en la eficiencia de nuestros dispositivos, que podrían falsear los resultados comparativos, en cada nueva serie de dispositivos se introdujo un sustrato Asahi-U. La caracterización simultánea de estas células de referencia permitiría aislar, en el comportamiento del dispositivo final, el efecto del estado de la máquina PECVD de aquel

provocado estrictamente por la fabricación sobre el OCT de laboratorio.

4.2.1. Células p-i-n depositados sobre ITO pulverizado

Existen dentro de la industria de la optoelectrónica múltiples OCTs semiconductores que han demostrado su aplicabilidad como electrodos transparentes. Sin embargo, es el *óxido de indio dopado con estaño*, $In_2O_3:Sn$, comúnmente denominado *ITO* (por sus siglas en inglés *Indium Tin Oxide*) uno de los que más se ha popularizado. La razón principal está asociada a sus propiedades optoelectrónicas, presentando valores típicos de resistividad $\rho < 10^{-4} \Omega\text{cm}$, energía de gap $E_{gap} = 3.7 \text{ eV}$, y función de trabajo $\chi' \approx 4.9 \text{ eV}$ realmente excelentes [38] [34] [35]. Así pues, considerando que las características de este material se aproximan bastante (y en algunos casos mejoran) a las del $SnO_2:F$, y que su desarrollo es compatible con el uso de sustratos flexibles, el ITO se presentaba a priori como una de las mejores opciones para investigar el comportamiento de nuestros dispositivos p-i-n de a-Si:H sobre sustratos no comerciales.

Propiedades optoelectrónicas del sustrato Corning/ITO

Para llevar a cabo dicho estudio, se depositaron mediante pulverización catódica láminas de ITO sobre vidrios tipo Corning 7059. Estas muestras fueron fabricadas en el CENER (*Centro Nacional de Energías Renovables*)³, como fruto de la colaboración surgida dentro del Proyecto Singular y Estratégico MICROSIL.

En concreto, se realizó una pequeña serie de películas de ITO en las que se variaba únicamente su espesor, permitiendo de este modo controlar dos de los parámetros que son claves en el rendimiento de la célula solar, la resistencia de hoja, R_{hoja} , y la transmitancia óptica, $T_{\text{óptica}}$. La tabla 4.12 recoge los valores obtenidos de los principales parámetros, facilitados por el CENER. Además, a modo de referencia, se incluyen algunos de los resultados publicados por la empresa Asahi-Glass para su $SnO_2:F$ [1].

<i>Lámina</i>	<i>Espesor (nm)</i>	R_{hoja} (Ω/\square)	$T_{\text{óptica}}$ (%)
$SnO_2:F$ (Asahi)	~1000	8	85
ITO-1	278	5.9	92
ITO-2	378	5.0	91
ITO-3	564	2.5	84

Tabla 4.12: *Propiedades más relevantes del sustrato Corning/ITO en función del espesor del OCT. Para comparación se añaden los valores publicados por Asahi Glass Co. sobre su sustrato comercial.*

A la luz únicamente de los resultados presentados en esta tabla, eran de esperar a priori dos efectos en el comportamiento de la célula solar al realizar la transición del sustrato comercial al

³El autor y el director de esta memoria de investigación agradecen aquí al CENER, en la persona de la directora de su departamento de Energía Solar Fotovoltaica, Dra. Ana-Rosa Laguna Alonso, su colaboración en este punto.

Corning/ITO.

- Una reducción de la resistencia serie del dispositivo ocasionada por la menor R_{hoja} , con la consiguiente mejora en el factor de forma.
- Un incremento del flujo de fotones que penetra en el absorbedor originado por la mayor $T_{\text{óptica}}$, con el consiguiente aumento de la corriente de cortocircuito.

Sin embargo, como veremos a continuación, otros aspectos del OCT como su morfología, o su resistencia química, tendrían un efecto mucho más relevante en la eficiencia final de la célula solar.

Influencia del substrato Corning/ITO en el comportamiento espectral de la célula solar.

Análisis de las pérdidas ópticas.

El uso del substrato de laboratorio, implicaba importantes cambios en el comportamiento espectral de los dispositivos p-i-n, asociados en gran parte a la falta de textura superficial del ITO empleado. Uno de los síntomas más evidentes era la aparición de interferencias ópticas que modulaban la forma de la curva de respuesta espectral (ver figura 4.22(a)). Este fenómeno tenía su origen en la utilización de un OCT carente de textura superficial [36] [39] [9] [40] [41].

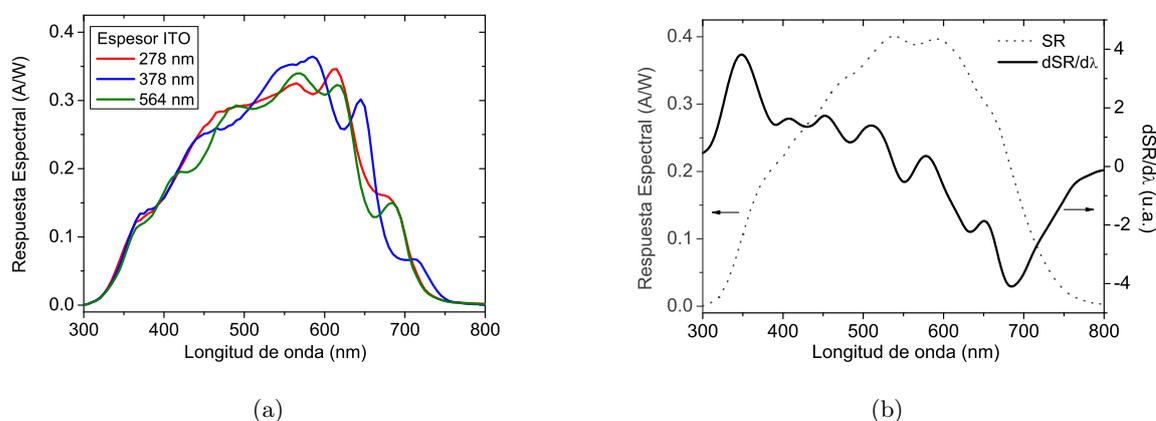


Figura 4.22: (a) Respuestas espectral comparativa para los dispositivos depositados sobre Corning/ITO en función del espesor de OCT. Es posible observar un aumento en el número de máximos de interferenciales con el grosor del ITO. (b) Los fenómenos interferenciales existen, aunque en menor medida, en el substrato comercial Asahi-U. Para visualizarlos basta con evaluar la derivada de la curva de respuesta espectral.

El ITO depositado mediante pulverización catódica presenta de forma natural una superficie esencialmente plana. Como consecuencia, la luz que incide sobre la superficie de la célula solar procedente de la fuente de iluminación, interfiere con la componente reflejada en la interfaz OCT/p-a-SiC:H, al existir coherencia entre ambas. Su carácter constructivo o destructivo depende de la longitud de onda de iluminación, así como del espesor de la película de ITO, lo que en nuestro

estudio se traducía en una mayor frecuencia en la interferencia de la transmitancia, y por ende de la respuesta espectral, del dispositivo con el ITO más grueso (ver figura 4.22(a)).

Hay que señalar que, aunque la rugosidad del $\text{SnO}_2:F$ del sustrato comercial minimiza este efecto, las interferencias ópticas también podían observarse con claridad al evaluar la derivada de la respuesta espectral (ver figura 4.22(b)).

Las ondulaciones observadas en la curva de respuesta espectral, escondían el verdadero problema asociado al uso de este tipo de sustrato, un *incremento de la reflectancia óptica de la célula solar*. La utilización de un sustrato rugoso, produce un efecto de acoplamiento progresivo del índice de refracción $n(\lambda)$ en la interfaz OCT/p-a-SiC:H [36]. Al emplear un ITO totalmente plano, este efecto desaparece. Como consecuencia, mientras la reflectancia promedio del dispositivo de referencia era de un 11 % entre 300 y 800 nm, *con el sustrato Corning/ITO su valor ascendía hasta el 26 %* para la lámina de 564 nm de espesor (ver figura 4.23).

La correspondencia directa entre los máximos de reflectancia y los mínimos en la respuesta espectral (y viceversa), hacía evidente la importancia de la caracterización y posterior optimización óptica del sustrato, a la hora de incrementar la eficiencia de la célula solar.

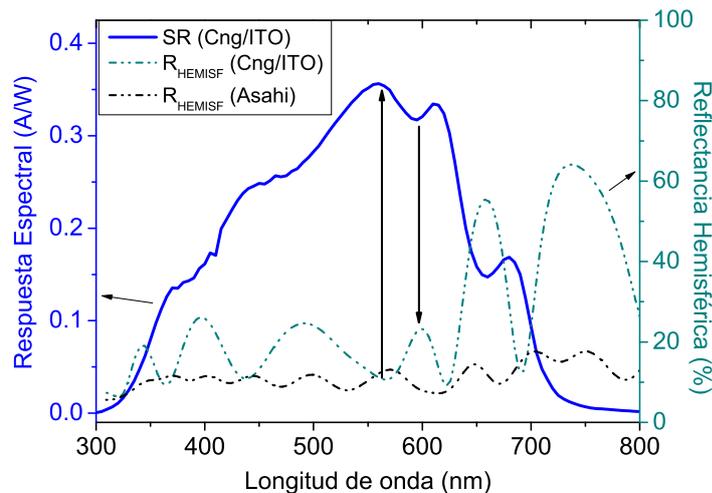


Figura 4.23: Curva de respuesta espectral y reflectancia hemisférica correspondiente al dispositivo crecido sobre el sustrato Corning/ITO con un espesor de 378 nm. Las oscilaciones observadas en la respuesta espectral muestran una correspondencia directa con las pérdidas por reflexión de luz en el sustrato Corning/ITO (Cng/ITO). Gracias al texturado del OCT, la reflectividad de los dispositivos crecidos sobre Asahi-U es notablemente inferior a la de aquellos depositados sobre el sustrato de laboratorio.

Estas pérdidas ópticas por reflexión, no eran las únicas que podían extraerse del estudio del comportamiento espectral. El cálculo de la eficiencia cuántica interna atenúa en gran parte el efecto de las interferencias ópticas. De esta forma, resultaba mucho más sencillo establecer una comparativa entre los dispositivos de la serie.

La evolución de la IQE con el espesor de ITO, mostraba una clara disminución para el caso de la lámina más gruesa, correspondiente a 564 nm (ver figura 4.24(a)). Este fenómeno resultaba ser una consecuencia del aumento de la absorbancia del sustrato, en buen acuerdo con los resultados de la tabla 4.12.

Para completar el estudio, los resultados de la mejor célula sobre el sustrato Corning/ITO (que como veremos correspondía a la lámina ITO de 378 nm) debían ser comparados con aquellos obtenidos sobre el sustrato de referencia Asahi-U. Con este objetivo se evaluó el cociente entre las IQE obtenidas en estos dos casos (ver figura 4.24(b)).

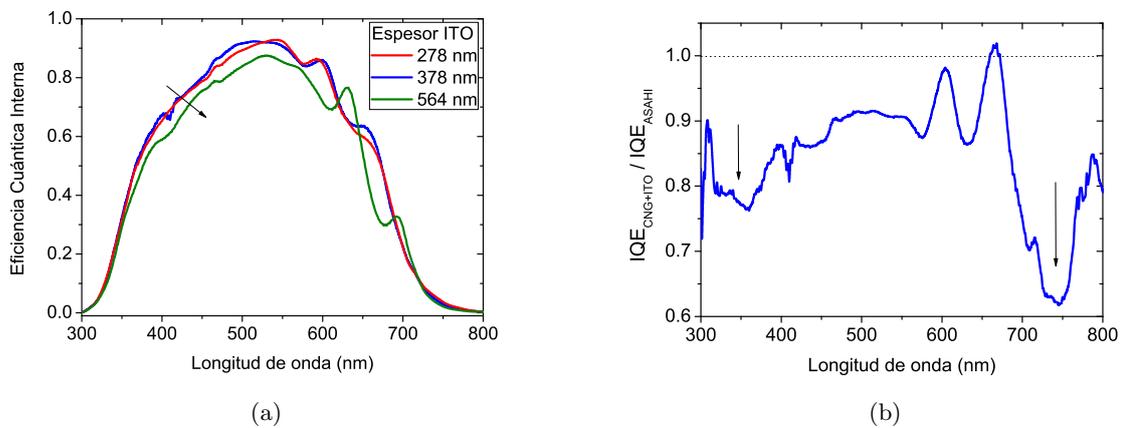


Figura 4.24: (a) Al comparar las IQE s de las células solares sobre Corning/ITO, se observa una ligera reducción de la eficiencia en el caso del ITO más grueso. Su origen se encuentra en el aumento de la absorbancia del sustrato. (b) Cociente entre la IQE del mejor dispositivo sobre ITO, y el dispositivo de referencia sobre Asahi-U. Existen claras pérdidas en todo el intervalo espectral. Estas son más acusadas entre 300-400 nm posiblemente por la reducción química del ITO. Para longitudes de onda largas la ausencia de dispersión de luz podría estar afectando negativamente.

El análisis de la curva resultante revelaba la existencia de pérdidas adicionales que, aunque tenían lugar en todo el intervalo espectral, eran especialmente importantes para longitudes de onda cortas, comprendidas entre 300-400 nm, y longitudes de onda largas, en el intervalo entre 650-750 nm.

El aumento de las pérdidas para *longitudes de onda cortas* no podía estar asociado a las propiedades ópticas del sustrato empleado, pues este presentaba una transmitancia mayor que la del Asahi-U. Este hecho sugería que el valor de $T_{\text{óptica}}$ para el sustrato Corning/ITO se veía modificado durante el proceso de depósito de la estructura p-i-n de silicio amorfo.

Efectivamente, diversos estudios han demostrado que las características del ITO pueden deteriorarse cuando este es expuesto a la acción de un plasma hidrogenado. Bajo dichas condiciones, análogas a las encontradas al depositar a-Si:H por PECVD, el hidrógeno atómico *ataca* la estructura de este tipo de OCT [42]. Sus propiedades pueden incluso llegar a degradarse por la simple

exposición a una atmósfera de hidrógeno (sin plasma) a temperatura suficientemente alta [43].

El análisis XPS de láminas de $In_2O_3:Sn$ llevado a cabo por Major et al., demostró la existencia de una importante modificación de la energía de enlace del indio en las muestras tratadas con un plasma hidrogenado [44]. Dicho desplazamiento estaría relacionado con la formación de una capa de In metálico superficial que conllevaría una drástica disminución de la transmitancia óptica del OCT, y por tanto de la IQE de la célula solar.

Hay que señalar, que este fenómeno también ocurre en el caso del $SnO_2:F$ [44] [45], donde el ataque del hidrógeno atómico da lugar a la formación de estaño metálico en las capas más externas del OCT. Sin embargo, dado que el ITO presenta una menor resistencia a la reducción química [34] [38], las pérdidas ópticas deberían ser más importantes en el primer caso, explicando así el comportamiento del cociente de IQE para longitudes de onda cortas.

Para *longitudes de onda largas*, la menor eficiencia mostrada por el dispositivo sobre Corning/ITO estaba relacionada con la segunda gran desventaja asociada a la utilización de un OCT carente de textura, la ausencia de dispersión. Dado que la superficie del ITO es plana, la luz que finalmente penetra en el absorbedor recorre un camino óptico de menor longitud para llegar al contacto reflectante posterior [36] [39] [9] [40] [41]. Como consecuencia, la probabilidad de que fotones con energías próximas a la del gap del a-Si:H sean absorbidos decae de manera importante, con la consiguiente disminución de la corriente fotogenerada.

Influencia del substrato Corning/ITO en el comportamiento de la curva JV en oscuridad. Análisis de las pérdidas eléctricas.

El análisis visual de la curva JV en oscuridad (ver sección 2.3.2.c) de los dispositivos crecidos sobre Corning/ITO mostraba un importante deterioro de sus características electrónicas en relación con la célula de referencia sobre Asahi-U (ver figura 4.25).

El ajuste de estas curvas al modelo de una exponencial mediante el programa GRAFO confirmaba un empeoramiento de todos los parámetros que determinan la calidad del dispositivo fotovoltaico (ver tabla 4.13).

Así, por ejemplo, la corriente de saturación del diodo aumentaba en casi un orden de magnitud, mientras que el factor de idealidad se incrementaba hasta un valor próximo a 2. Estas variaciones parecían sugerir que la estructura p-i-n depositada sobre el substrato de laboratorio era más defectuosa que la obtenida sobre el Asahi-U. De ser así, estos resultados indicarían que la degradación del ITO, y la generación de la capa metálica superficial, podrían afectar a posteriori el crecimiento del silicio amorfo (aspecto este que se abordará con más detalle en la sección 4.2.2.b).

Esta hipótesis estaba además respaldada por la baja resistencia paralelo de los dispositivos sobre Corning/ITO. La reducción en casi un orden de magnitud con respecto al Asahi-U implicaba

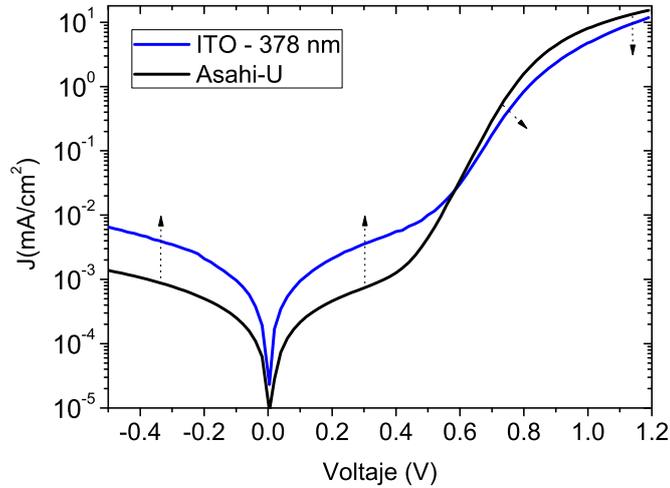


Figura 4.25: Comparativa entre curvas JV en oscuridad. Se han seleccionado aquellos dispositivos con una R_p más próxima a la mediana estadística. Se indican con flechas los efectos más importantes de la fabricación sobre ITO en cada intervalo de voltajes. El análisis visual sugiere que el cambio de substrato produce una disminución de la R_p , un aumento de J_s , un incremento de n , y por último un empeoramiento de la R_s .

un aumento claro de las fugas de corriente asociadas a posibles cortocircuitos en la estructura p-i-n.

Por último, la resistencia serie también mostraba un importante empeoramiento a pesar de la elevada conductividad del $In_2O_3:Sn$ empleado. Este fenómeno podría ser una consecuencia de que, no solo la transmitancia óptica, sino también la resistencia de hoja del ITO, empeoraba de forma importante tras la exposición al plasma hidrogenado [42].

Lámina	Espesor (nm)	R_s (Ω)	R_p ($K\Omega \cdot cm^2$)	J_s (mA/cm^2)	n
SnO ₂ :F (Asahi)	~1000	18.6	353.5	3.64×10^{-8}	1.70
ITO-1	278	39.3	22.3	2.09×10^{-7}	1.98
ITO-2	378	24.5	54.6	1.89×10^{-7}	1.95
ITO-3	564	22.3	41.1	2.00×10^{-7}	1.97

Tabla 4.13: Valores medios de los parámetros característicos de oscuridad para dispositivos crecidos sobre substrato Corning/ITO. Únicamente la R_s muestra una evolución con el espesor del ITO asociada a la variación de la resistencia de hoja. Para R_p se presenta la mediana estadística.

En cualquier caso, sí es cierto que dentro de la serie de dispositivos depositados sobre Corning/ITO, existía una progresiva mejoría de R_s al aumentar el espesor de ITO, es decir, para aquellas películas que presentaban una menor R_{hoja} (ver tablas 4.13 y 4.12). Este fue el único parámetro del modelo de una exponencial que mostraba una correlación con el grosor de la

película de OCT.

Influencia del sustrato Corning/ITO en el comportamiento de la curva JV en iluminación.
Efecto de las pérdidas ópticas y eléctricas.

El análisis de la respuesta espectral y de la curva JV en oscuridad indicaban un importante aumento de las pérdidas ópticas y eléctricas en los dispositivos crecidos sobre el sustrato de laboratorio. Como veremos a continuación, estos efectos negativos confluían en la característica de iluminación.

Al comparar las curvas JV en iluminación obtenidas sobre Corning/ITO y Asahi-U, se podía detectar rápidamente una importante caída en la eficiencia de las células fabricadas sobre el sustrato de laboratorio. Esta pérdida de rendimiento tenía su origen principalmente en dos factores, *la baja corriente de cortocircuito, y la elevada resistencia de circuito abierto* (ver figura 4.26).

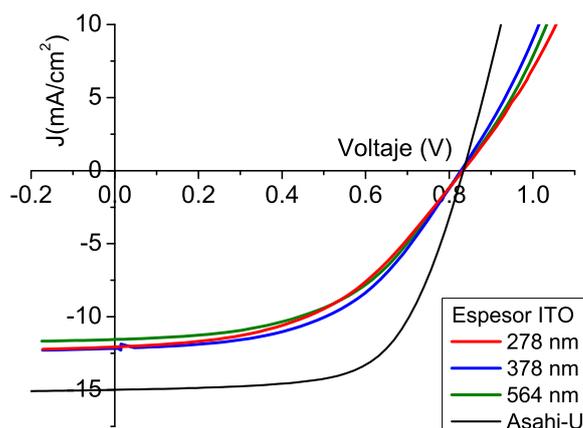


Figura 4.26: Comparativa entre curvas características en iluminación. Destacan la disminución en la corriente de cortocircuito, y el aumento en la R_{oc} para las células solares crecidas sobre Corning/ITO

En lo que a la J_{sc} respecta, la mayor reflectancia del Corning/ITO, el aumento de la absorbancia ocasionado por la reducción química del $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, y la disminución del camino óptico de los fotones ante la ausencia de dispersión, suponían una pérdida superior a los $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ respecto de la célula de referencia (ver tabla 4.14).

A su vez, el abultado incremento en R_{oc} respondía a la combinación de dos factores. Por una parte, existía un importante aumento de la resistencia serie del dispositivo que debía producir una

mayor pérdida de tensión de circuito abierto. Por otro lado, tal y como se comentó en la subsección 2.3.2.c, la pendiente de la curva JV en iluminación en torno al punto de circuito abierto, está ligada al factor de idealidad. En concreto, Merten et al. [46] propusieron una expresión aproximada para relacionar ambos parámetros en dicho intervalo de voltaje

$$R_{oc} = n \cdot \frac{kT}{qJ_{sc}} \quad (4.1)$$

Así pues, la degradación de la estructura p-i-n sugerida anteriormente, y el incremento del factor de idealidad asociado, también contribuiría al deterioro de R_{oc} , y en última instancia del factor de forma.

Hay que destacar que, sobre la base del modelo de Merten-Asensi et al. (ver sección 2.3.2.e), el posible aumento de la densidad de defectos de la estructura de a-Si:H permitiría explicar el efecto negativo observado en la R_{sc} , que también contribuye a que el factor de forma caiga desde el 64.3% para la célula de referencia, hasta el 49.4% para el mejor dispositivo sobre Corning/ITO (este aspecto se abordará con más detalle en la sección 4.2.2.b).

Lámina	Espesor (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_{sc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Asahi-U	~1000	15.19	0.829	64.3	8.11	1780	9.6
ITO-1	278	11.79	0.824	47.4	4.60	656	28.3
ITO-2	378	12.00	0.830	49.4	4.92	1023	25.7
ITO-3	564	11.34	0.829	51.3	4.77	1084	24.9

Tabla 4.14: Valores medios de los parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos sobre Corning/ITO. La importancia de la morfología y la resistencia química del OCT quedan patentes al comparar estos resultados con los valores obtenidos sobre Asahi-U.

Como aspecto positivo, la tensión de circuito abierto resultaba ser tan buena como la obtenida sobre Asahi-U. En el caso de V_{oc} , otros parámetros como la función de trabajo del material que actúa como electrodo frontal tendrían una gran influencia. Aunque el valor de esta magnitud no pudo ser determinada para estas muestras concretas, se recogen en la bibliografía valores de la función de trabajo del ITO prácticamente idénticos a los del $\text{SnO}_2:F$ [34][35]. Esto explicaría en parte el resultado obtenido en este caso.

En lo que se refiere a la evolución de las características en iluminación con el espesor de la lámina de ITO, ciertamente las diferencias no resultaban ser muy importantes.

La disminución de R_{hoja} al aumentar el grosor del OCT, se reflejaba en una pequeña mejora de la resistencia en el punto de circuito abierto, y en última instancia del factor de forma (ver tabla 4.14).

Por el contrario, la mayor $T_{\text{óptica}}$ obtenida para la lámina de ITO más delgada, no se traducía en un máximo de J_{sc} . Este hecho casual respondía a que, para la película de ITO de 378 nm,

existía un mínimo en la reflectancia total en torno a $\lambda = 550$ nm, coincidiendo con la longitud de onda donde la estructura de p-i-n presentaba un máximo en la IQE (ver figuras 4.23 y 4.24(a)).

Al finalizar este completo estudio, se hacía evidente que el substrato empleado tenía una enorme importancia en el rendimiento final de la célula solar. Factores como la morfología ó la resistencia química del OCT parecían tener un efecto más importante que la $T_{\text{óptica}}$ ó la R_{hoja} .

En lo que al uso concreto del $In_2O_3:Sn$ se refiere, este material no parecía ser capaz de competir con las propiedades del $SnO_2:F$ tipo Asahi-U, al menos como contacto frontal en dispositivos con estructura p-i-n a alta temperatura. Los problemas asociados a su reducción química parecían tener un efecto demasiado importante en el rendimiento la célula solar. No obstante, una comparativa más realista requeriría de la fabricación de un dispositivo empleando un ITO previamente texturado.

4.2.2. Células p-i-n depositadas sobre AZO pulverizado

Aunque algunas de las conclusiones del apartado anterior parecían dejar al $In_2O_3:Sn$ en desventaja frente al Asahi-U, lo cierto es que el ITO presenta en general unas excelentes propiedades optoelectrónicas, que unidas a la posibilidad de ser fabricado a temperaturas bajas, lo convierten en uno de los candidatos ideales para el desarrollo de células solares flexibles con estructura n-i-p.⁴

No obstante, el $In_2O_3:Sn$ presenta un inconveniente adicional relacionado con el factor económico. El indio, uno de los principales componentes del ITO, ha sufrido en los últimos años un progresivo encarecimiento como consecuencia de su escasez y del rápido aumento de la demanda de este tipo de OCTs. Considerando que nuestro interés en ensayar substratos de laboratorio buscaba la reducción de costes, este punto no podía obviarse.

Así pues, esto significa que la producción de células solares de silicio amorfo a bajo coste requiere a largo plazo de la búsqueda de una alternativa que permita solventar estos inconvenientes.

Dicha búsqueda, ha llevado en los últimos años a que la investigación en el campo de los OCTs se centre en compuestos basados en el ZnO . En concreto, el *óxido de zinc dopado con aluminio* $ZnO:Al$ (habitualmente denominado AZO), está basado en elementos baratos, abundantes y no-tóxicos. Este material ha demostrado además la posibilidad de obtener buenas propiedades optoelectrónicas a temperaturas compatibles con el uso de substratos plásticos. Adicionalmente, el AZO presenta algunas ventajas añadidas que conviene remarcar [35] [34] [36] [38] [9].

- Una de las más relevantes está asociada a su mayor resistencia a la reducción química en ambientes hidrogenados, lo que a priori le convierte en uno de los candidatos ideales para el desarrollo de contactos frontales en dispositivos p-i-n de a-Si:H.
- En cuanto a sus propiedades eléctricas, destacan su resistividad realmente baja, análoga a los mejores resultados presentados sobre ITO, pero mostrando aún la existencia de un cierto margen de mejora.
- En lo que a la textura se refiere, el AZO depositado por pulverización es un material esencialmente plano, que sin embargo puede ser fácilmente texturado mediante un simple proceso de ataque químico en un ácido diluido. De este modo, mientras que en el caso del $SnO_2:F$ la rugosidad superficial está directamente ligada al espesor de la película crecida, en el caso del AZO es posible preparar muestras que favorezcan la dispersión de la luz sin necesidad de depositar láminas excesivamente gruesas que, como hemos mostrado en el apartado anterior, implican un aumento de la absorbancia.

Así pues, la experimentación con el $ZnO:Al$ como sustituto del estándar comercial Asahi-U es imprescindible para la mejora de la competitividad de las células solares de a-Si:H. Por este

⁴En la configuración n-i-p, o configuración substrato, el orden de depósito de las láminas que componen la célula solar se invierte. De este modo, el OCT empleado como electrodo frontal es la última película crecida, evitando su exposición a ambientes hidrogenados, y por tanto su reducción química.

motivo, se trabajó en el estudio del comportamiento de los dispositivos p-i-n fabricados sobre substratos Corning/AZO preparados en nuestro laboratorio.

4.2.2.a. Resultados preliminares

Optimización del AZO pulverizado. Propiedades.

Como paso previo al desarrollo de dispositivos p-i-n, era necesario encontrar las condiciones de depósito del $ZnO:Al$ que daban lugar a las mejores propiedades optoelectrónicas del material crecido sobre vidrio Corning 7059. Este trabajo realizado por la Dra. Susana Fernández Ruano⁵, se centró en el análisis de las características del AZO pulverizado en función de la potencia de radiofrecuencia, la presión de proceso, y la temperatura de depósito.

Dicho estudio determinaría como idóneas las siguientes condiciones de preparación: $p=5$ mTorr, $RFP=60$ W, $T_{substrato}=250^\circ C$. La temperatura, se mostraría como el parámetro con mayor influencia en las características optoelectrónicas del AZO (ver figura 4.27(a)).[47]

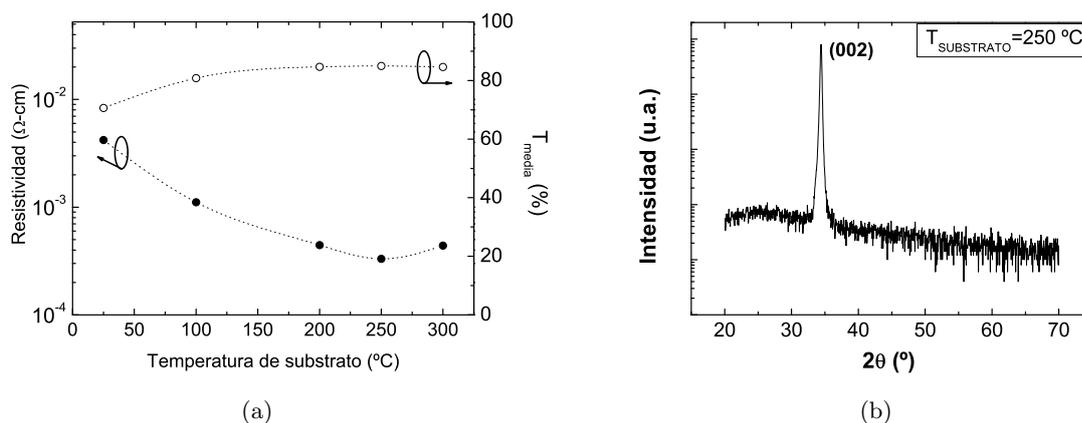


Figura 4.27: (a) La evolución del tamaño de grano con la temperatura, tiene una repercusión directa sobre las propiedades optoelectrónicas del AZO, especialmente en lo que a la resistividad se refiere. (b) La mejora observada a $250^\circ C$, está asociada a una estructura microcristalina ordenada, con una orientación (002) claramente preferencial, tal y como se extrae del patrón de difracción de rayos X.

Para su valor óptimo, el análisis mediante rayos X del material crecido, revelaba una estructura microcristalina con una orientación (002) claramente preferencial (ver figura 4.27(b)), que unido a un tamaño de grano de aproximadamente 45 nm, le conferían al AZO unas excelentes propiedades optoelectrónicas resumidas en la tabla 4.15.

⁵El autor y el director de esta memoria de investigación agradecen a la Dra. Susana Fernández Ruano, compañera del laboratorio de Dispositivos de Silicio Depositado, su colaboración en los resultados presentados en esta sección 4.2.2

<i>Lámina</i>	<i>Espesor (nm)</i>	<i>R_{hoja} (Ω/\square)</i>	<i>T_{optica} (%)</i>
SnO ₂ :F (Asahi)	~1000	8	85
AZO	400	7	85

Tabla 4.15: *Propiedades más relevantes del sustrato Corning/AZO. Para comparación se añaden los valores publicados por Asahi Glass Co. sobre su sustrato comercial.*

El problema de los cortocircuitos en los dispositivos p-i-n sobre Corning/AZO.

El siguiente paso consistía en depositar la mejor estructura p-i-n de a-Si:H sobre nuestro sustrato de laboratorio, para proceder al estudio del comportamiento de los dispositivos finalizados.

Desafortunadamente, los resultados obtenidos de la caracterización de estas células solares fueron francamente desalentadores, pues literalmente no mostraban comportamiento rectificante alguno: todos los dispositivos aparecían completamente cortocircuitados.

Basándonos en la experiencia obtenida durante la optimización del proceso de la estructura p-i-n (ver subsección 4.1.2.c), la explicación más probable para estos cortocircuitos estaba relacionada con la formación de poros durante la fase de crecimiento del a-Si:H. Sin embargo, en esta ocasión la causa del crecimiento de una estructura p-i-n porosa resultaba ser desconocida. Además, nunca antes se había llegado al caso extremo en el que fuese imposible caracterizar ninguna célula solar. Por otra parte, los dispositivos obtenidos sobre los sustratos de laboratorio Corning/ITO no mostraban problemas tan severos.

Estas observaciones, generaban dudas sobre la validez de dicha hipótesis, pues podía darse el caso de que en realidad no existiese una unión rectificante.

Para despejar esta incógnita se efectuó una sencilla prueba que consistía en medir eléctricamente células solares inacabadas, es decir, dispositivos en los que no había sido evaporado el contacto metálico posterior.

Como era de esperar sobre la base de la hipótesis de la formación de poros, en las células solares incompletas, la eliminación de la difusión del metal a través de la estructura p-i-n, permitía que esta mantuviera su carácter rectificante, hecho que se reflejaba en el crecimiento exponencial de la corriente para tensiones en directa (ver figura 4.28(a)).

De hecho, incluso en los dispositivos acabados, la polarización en inversa empleando voltajes suficientemente grandes, estimulaba el *quemado de algunos de estos cortocircuitos*, lo que eventualmente condujo a la obtención de alguna célula solar operativa. Sin embargo, estas presentaban eficiencias muy bajas, con valores máximos del 2.6 %, consecuencia de la baja R_p (ver figura 4.28(b)).

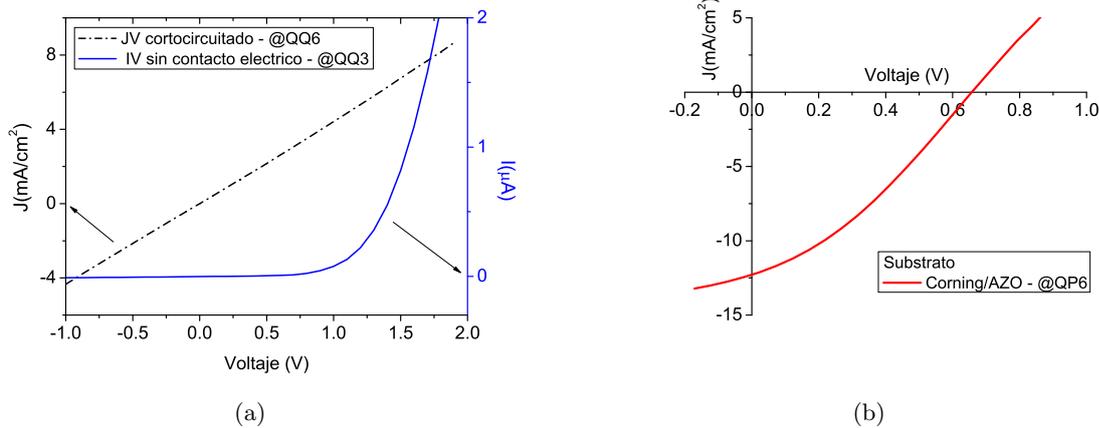


Figura 4.28: (a) Comparación de las curvas JV en oscuridad de dispositivos crecidos sobre Corning/AZO. En su mayoría se encuentran completamente cortocircuitados. No obstante, la estructura p-i-n sigue siendo funcional cuando es caracterizada previamente a la evaporación del contacto posterior. (b) La polarización en inversa empleando voltajes suficientemente grandes, estimulaba el quemado de algunos de estos cortocircuitos, lo que eventualmente condujo a la obtención de alguna célula solar operativa. El mejor dispositivo obtenido sobre el sustrato Corning/AZO, muestra un pobre rendimiento.

Así pues, parecía que efectivamente el crecimiento de una estructura p-i-n porosa conducía a la obtención de células cortocircuitadas. Pero, ¿qué originaba la formación de estos poros?

Origen de la formación de poros sobre el sustrato Corning/AZO. Posible deterioro de la película de ZnO:Al.

Inicialmente se barajó la posibilidad de que alguno de los procesos previos al depósito del silicio amorfo estuviera afectando las propiedades del AZO, y esto influyera negativamente en el crecimiento de la estructura p-i-n. Para despejar esta incógnita se estableció un protocolo de pruebas que, como veremos a continuación, parecían indicar que el sustrato Corning/AZO no se veía alterado en modo alguno.

- En primer lugar se estudió si el proceso de limpieza habitualmente empleado para los sustratos comerciales, podía de algún modo modificar o contaminar la superficie del AZO. Tras diferentes pruebas con métodos de limpieza alternativos, así como con el paso directo del sustrato Corning/AZO recién preparado, desde el pulverizador hasta el reactor PECVD, no se obtuvo cambio alguno en el comportamiento de los dispositivos.
- En segundo lugar se analizó si el proceso de termalización en las cámaras de proceso, bajo la acción del gas inerte empleado (en este caso helio), podía estar alterando las propiedades del AZO. La caracterización de muestras de AZO expuestas a este ambiente durante periodos de tiempo equivalentes a los requeridos en la fabricación de dispositivos, no revelaron cambios ni en la conductividad, ni en la transmitancia óptica, sugiriendo que el OCT permanecía

intacto.

- Por último, se estudió la posibilidad de que el depósito de silicio amorfo a temperaturas próximas a las de fabricación del AZO pudiese afectar la estructura de este último. Para verificarlo, se desarrollaron células solares p-i-n a temperaturas de 140°C sobre los substratos de laboratorio. Sin embargo, el resultado en este caso fue exactamente el mismo, los dispositivos estaban completamente cortocircuitados.

Origen de la formación de poros sobre el substrato Corning/AZO. Posible efecto de la morfología superficial del ZnO:Al.

Existen múltiples investigaciones que han demostrado la existencia de una relación directa entre la morfología superficial del OCT y la calidad del silicio depositado por PECVD.

El análisis "visual", empleando un microscopio electrónico de transmisión, de la sección transversal (*X-TEM*) de dispositivos de silicio microcristalino, ha revelado que una textura más abrupta conduce a la formación de grietas y regiones donde el material es más poroso [48] [49] [50] [51] [52] [53].

En el caso de substratos con una morfología superficial piramidal, se ha observado que el radio de curvatura en la cúspide de estas pirámides, así como en el valle formado entre ellas, determina en gran medida la densidad de cortocircuitos en la célula final. Este fenómeno, que surge como *consecuencia del efecto de sombreado que provoca el texturado*, se vuelve más importante cuanto menor es el radio de curvatura de dichas pirámides, y cuanto menor es la longitud de difusión de las especies químicas involucradas en el crecimiento del silicio.

Estos problemas, lejos de ser exclusivos de las células solares basadas en silicio microcristalino, también han sido observados en dispositivos p-i-n de a-Si:H [54] [55]. En este caso, los resultados de las imágenes de X-TEM muestran regiones próximas al OCT en las que el silicio amorfo es mucho menos denso.

Ahora bien, dado que en nuestro substrato de laboratorio el AZO pulverizado no era sometido a un proceso de texturización, este debía mostrar a priori una superficie plana. ¿Valía entonces la pena considerar la hipótesis de la morfología superficial como origen de los poros?

La experiencia previa en nuestro grupo de investigación con substratos comerciales basados en $SnO_2:F$ (substratos con un OCT de inferior calidad que el del Asahi-U) había mostrado que, incluso en aquellos casos en los que el OCT carece de textura, los problemas de dispositivos cortocircuitados podían ser habituales. En concreto, el trabajo llevado a cabo por JJ. Gandía et al. [56] revelaba que, en el análisis exhaustivo mediante AFM de distintas regiones de la superficie "plana" del $SnO_2:F$, *era posible encontrar de forma esporádica "picos" y formas abruptas*, con

alturas del mismo orden de magnitud que el espesor de la propia estructura p-i-n. Estos picos difícilmente podían ser recubiertos por las láminas de a-Si:H, alterando su homogeneidad, y conduciendo de esta forma a la aparición de cortocircuitos en la célula solar final.

Por si esto fuera poco, otros investigadores han observado mediante X-TEM la formación de zonas de material poroso en dispositivos crecidos sobre OCTs virtualmente planos [57], mostrando así que la aparente ausencia de textura no es razón suficiente para descartar su posible efecto en el crecimiento del a-Si:H.

Así pues, sobre la base de estos trabajos, parecía necesario verificar la validez de la hipótesis de la morfología superficial. Para ello, se desarrollaron dos estrategias completamente diferentes, a saber: el recubrimiento de substratos Asahi-U con láminas delgadas de AZO (ver subsección 4.2.2.b), y el tratamiento de la superficie del AZO con un plasma de $CF_4 + O_2$ (ver subsecciones 4.2.2.c y 4.2.2.d).

4.2.2.b. Dispositivos depositados sobre substratos Asahi-U/AZO

Como ya se comentó al inicio de este capítulo, el substrato Asahi-U posee una textura especialmente apropiada para el desarrollo de dispositivos p-i-n de silicio amorfo. El análisis comparativo con los substratos de laboratorio Corning/ITO confirmaba este hecho, pues el uso del substrato comercial permitía reducir drásticamente las pérdidas ópticas en la célula solar final (ver sección 4.2.1).

Considerando ahora los problemas de cortocircuitos encontrados sobre nuestros substratos Corning/AZO, quedaba patente que la textura del $SnO_2:F$ del Asahi-U tenía otro tipo de beneficios.

Precisamente este aspecto fue el punto de partida con el que se trató de confirmar la hipótesis sobre el efecto de la morfología del AZO en el origen de los poros. Si el problema estaba asociado a la existencia de picos o formas abruptas en la superficie del ZnO:Al pulverizado, un substrato en el que el AZO tuviese la misma textura que el Asahi-U debería mostrar una drástica reducción en el número de células solares cortocircuitadas.

Para confirmarlo, se procedió a pulverizar láminas de AZO sobre substratos Asahi-U. Los espesores de las películas de ZnO:Al fueron variados entre 7 y 245 nm. De esta forma, al emplear láminas muy delgadas era posible asegurar que la textura del substrato comercial era replicada. Por su parte, el uso de espesores similares a los de los substratos Corning/AZO permitía analizar si los problemas de porosidad se repetían nuevamente, y en ese caso, a que cambios en la morfología superficial estaban asociados.

Efecto del espesor de AZO en las propiedades optoelectrónicas del sustrato.

Previamente a la fabricación de dispositivos, se procedió a la caracterización óptica, eléctrica y morfológica de los nuevos sustratos desarrollados. Esta información era de gran relevancia, pues permitiría discernir a posteriori que cambios en el comportamiento de la célula solar eran atribuibles a variaciones en las propiedades del sustrato, y cuáles estaban asociados con alteraciones de la calidad de la estructura p-i-n crecida.

Inicialmente se llevó a cabo el estudio eléctrico de los sustratos, determinando la resistencia de hoja mediante el método de las cuatro puntas (ver figura 4.29(a)). Para el caso de las películas más delgadas de AZO se podía observar un ligero incremento del valor de R_{hoja} . Este fenómeno sugería la existencia de una resistencia de contacto no despreciable en la interfaz $SnO_2:F/AZO$ que dificultaba el trasvase de carga desde un OCT a otro.

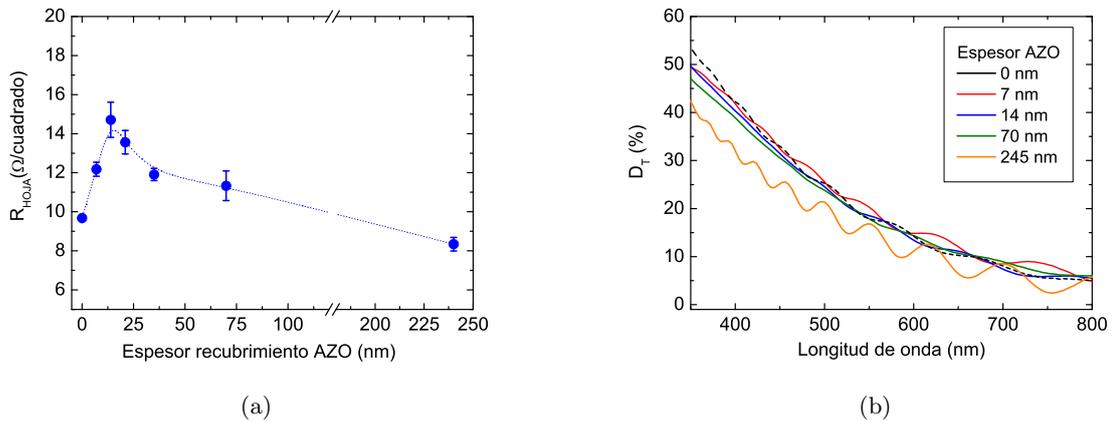


Figura 4.29: (a) Resistencia de hoja del sustrato Asahi-U/AZO en función del espesor de recubrimiento. El aumento inicial indica la existencia de una pequeña resistencia de contacto entre ambos OCTs. Para el mayor espesor de AZO, el sustrato muestra una mejor R_{hoja} que el Asahi-U. (b) Factor de dispersión del sustrato Asahi-U/AZO en función del espesor del recubrimiento. Las diferencias con respecto al sustrato comercial solo parecen relevantes para espesores en torno a 245 nm. En este caso, es posible observar además la aparición de interferencias ópticas.

No obstante, a medida que el espesor de la lámina de AZO aumentaba, su capacidad para transportar carga eléctrica mejoraba considerablemente, enmascarando de esta forma el efecto de la resistencia de contacto, y provocando una progresiva reducción del valor de la R_{hoja} del conjunto. De hecho, la resistividad del AZO resultaba ser tan baja ($\rho \approx 3.8 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$), que en última instancia, para el caso de la película de 245 nm, la resistencia de hoja obtenida mejoraba la del sustrato comercial.

Obviamente, los cambios en R_{hoja} afectarían a la resistencia serie, R_s , y la resistencia de circuito abierto, R_{oc} , de las células solares. No obstante, las propiedades eléctricas del sustrato variaban sólo ligeramente, por lo que a priori no era de esperar un efecto muy importante en el

comportamiento del dispositivo p-i-n.

En lo que a la caracterización óptica respecta, esta se centró en el estudio del factor de dispersión, $D_T(\lambda)$, de cada substrato. Como ya se comentó previamente (ver sección 2.2.10.b), $D_T(\lambda)$ determina en parte la longitud del camino óptico que recorrerá el fotón dentro del absorbedor de la célula solar.

La relevancia de este proceso en la corriente de cortocircuito de la célula solar, J_{sc} , y más concretamente en la fotogeneración para longitudes de onda largas, quedó patente en el análisis efectuado previamente sobre substratos Corning/ITO planos. Así pues, resultaba necesario determinar de que forma la capa de AZO modificaba la capacidad de dispersión del substrato comercial.

Ciertamente, las modificaciones en el factor de dispersión eran realmente pequeñas para aquellos espesores de AZO comprendidos entre 0 y 70 nm (ver figura 4.29(b)). Únicamente en el caso de la película de 245 nm de $ZnO:Al$, era posible encontrar cambios relevantes. En concreto, aparecía una pequeña pérdida en la capacidad de dispersión para longitudes de onda cortas. Mientras tanto, para λ comprendidas entre 650 y 800 nm, el valor medio de $D_T(\lambda)$ para el substrato Asahi-U/AZO parecía converger nuevamente hacia el de referencia.

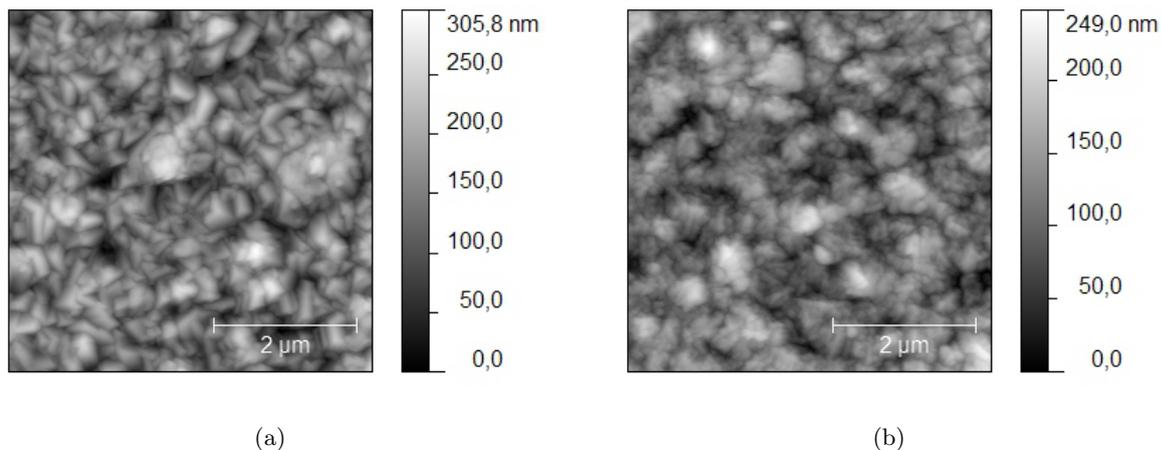


Figura 4.30: (a) Imagen AFM de la superficie del substrato comercial Asahi-U con un recubrimiento de 7 nm de AZO. La textura es idéntica a la del substrato comercial. (b) Imagen del substrato Asahi-U/AZO con un recubrimiento de 245 nm de AZO. Como se puede observar al aumentar el espesor del recubrimiento las aristas de las pirámides observadas, típicas del Asahi-U, desaparecen. A pesar de ello la textura es muy parecida en ambos casos. No obstante, la rugosidad es ligeramente menor tras depositar el recubrimiento de AZO más grueso.

Así pues, incluso en este caso, el recubrimiento de AZO sólo afectaba a los fotones más energéticos, precisamente aquellos que serían capturados en los primeros nanómetros del absorbedor, y cuya absorción no dependía del factor de dispersión. Por tanto, sobre la base de estos resultados, no era de esperar que se produjesen cambios importantes en la fotocorriente asociados a variaciones en el factor de dispersión.

No obstante, hay que destacar que las diferencias entre el índice de refracción del AZO y del $\text{SnO}_2:F$ parecían dar lugar a interferencias ópticas en el interior del recubrimiento. Si bien este fenómeno no debía afectar a J_{sc} , sí se traduciría en pequeñas oscilaciones en el curva de eficiencia cuántica de la célula solar, IQE , como veremos más adelante.

Finalmente, la superficie de los nuevos substratos fue analizada utilizando un microscopio AFM. Los cambios anteriormente mostrados en $D_T(\lambda)$, apuntaban a la existencia de pequeñas modificaciones en la morfología. Este hecho podía corroborarse al comparar las imágenes obtenidas en substratos con diferentes espesores de recubrimiento de AZO (ver figuras 4.30(a) y 4.30(b)).

El incremento del espesor del recubrimiento daba lugar a una superficie menos rugosa. En concreto, para un grosor de 245 nm, el AZO pulverizado rellenaba parcialmente los valles y recubría parcialmente las pirámides, cuyas aristas dejaban de percibirse. Este progresivo suavizado quedaba patente al observar la evolución de la rugosidad media (RMS) con el espesor de AZO (ver figura 4.31).

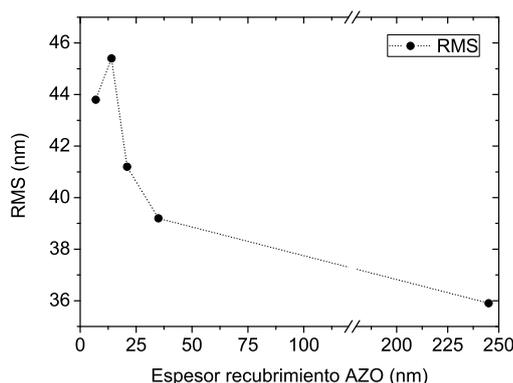


Figura 4.31: Evolución de la rugosidad del substrato Asahi-U/AZO en función del espesor del recubrimiento. Para espesores suficientemente grandes la textura se vuelve progresivamente más suave.

En cualquier caso, aunque las diferencias en la morfología eran apreciables, y las pirámides características del Asahi-U eran sustituidas progresivamente por "montañas" de aspecto redondeado, al menos grosso modo, la textura del substrato comercial seguía siendo reproducida. De esta forma, sobre la base de la hipótesis de la morfología superficial como origen de los poros, era de esperar que, incluso en el caso de la lámina de AZO más gruesa, se obtuvieran dispositivos p-i-n operativos.

Efecto del espesor de AZO en las características de las células solares.

Una vez finalizado el estudio de los nuevos substratos Asahi-U/AZO, se procedió a crecer sobre ellos la mejor estructura p-i-n disponible. La caracterización eléctrica de las células solares

resultantes permitió verificar que, tal y como se había propuesto, *una textura superficial similar a la del Asahi-U resolvía en gran parte los problemas de poros encontrados al utilizar el soporte Corning/AZO*.

A pesar de este importante avance, seguían existiendo dispositivos cortocircuitados. Sin embargo, en esta ocasión el origen parecía estar ligado a la existencia puntual de una mayor concentración de polvo en las cámaras de proceso del PECVD. Sólo de esta forma podía explicarse que el porcentaje de células operativas no mostrase correlación alguna con el espesor de recubrimiento. De hecho, este porcentaje era similar en el sustrato Asahi-U/AZO, y en el sustrato de referencia sin recubrir (ver figura 4.32).

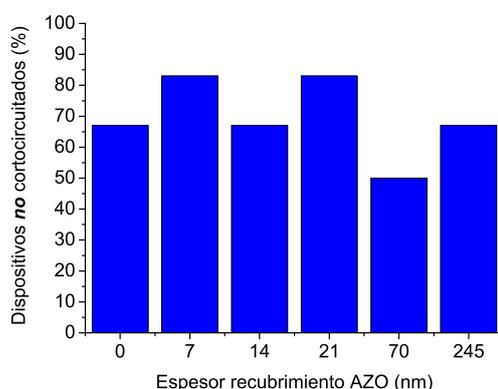


Figura 4.32: *El uso de sustratos Asahi-U/AZO resuelve los problemas de cortocircuitos encontrados sobre Corning/AZO. Aunque sigue existiendo un porcentaje pequeño de dispositivos no rectificantes, no parece existir una relación entre este hecho y el espesor de recubrimiento empleado.*

No obstante, el análisis detallado del comportamiento de estas células solares en iluminación revelaba que, aunque el problema de la formación de poros estaba controlado, *existían otros inconvenientes asociados a la utilización del ZnO:Al como contacto frontal*.

La comparación de las curvas JV en iluminación, mostraba un importante empeoramiento del rendimiento de los dispositivos depositados sobre los sustratos Asahi-U/AZO, inclusive en el caso en el que se empleaba un recubrimiento de tan sólo 7 nm de espesor (ver tabla 4.16 y figura 4.33(a)).

Lo más preocupante era que la mayoría de los parámetros que determinan la calidad de la célula solar, presentaban un progresivo deterioro al incrementar el espesor de la película de AZO. ¿Podía explicarse este fenómeno únicamente sobre la base de cambios en las propiedades del sustrato Asahi-U/AZO?

La respuesta a esta pregunta parecía ser afirmativa en el caso de la corriente de cortocircuito. Así, por ejemplo, la inclusión de una capa delgada de ZnO:Al producía un ligero incremento inicial de dicho parámetro (ver tabla 4.16 y figura 4.33(b)). Este efecto indicaba que el sustrato recubierto con AZO presentaba una mayor transmitancia óptica tras la exposición al plasma hidrogenado. El ZnO:Al actuaría como una capa protectora, evitando la reducción química del

Espesor AZO (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_{sc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0	15.07	0.844	61.0	7.76	1622	11.0
7	15.38	0.841	51.3	6.64	1178	22.7
14	15.40	0.834	49.7	6.38	947	26.0
21	15.35	0.832	49.9	6.38	997	25.2
70	14.48	0.826	47.3	5.66	656	21.9
245	13.84	0.827	46.9	5.37	637	26.2

Tabla 4.16: Valores medios de los parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos sobre Asahi-U/AZO. Destaca el súbito deterioro inicial del factor de forma, asociado al aumento de la R_{oc} . El FF continua degradándose al incrementar el espesor de AZO como consecuencia de la progresiva disminución del valor de R_{sc} .

$\text{SnO}_2:F$, y por tanto la formación de una capa de Sn metálico en la superficie [58].

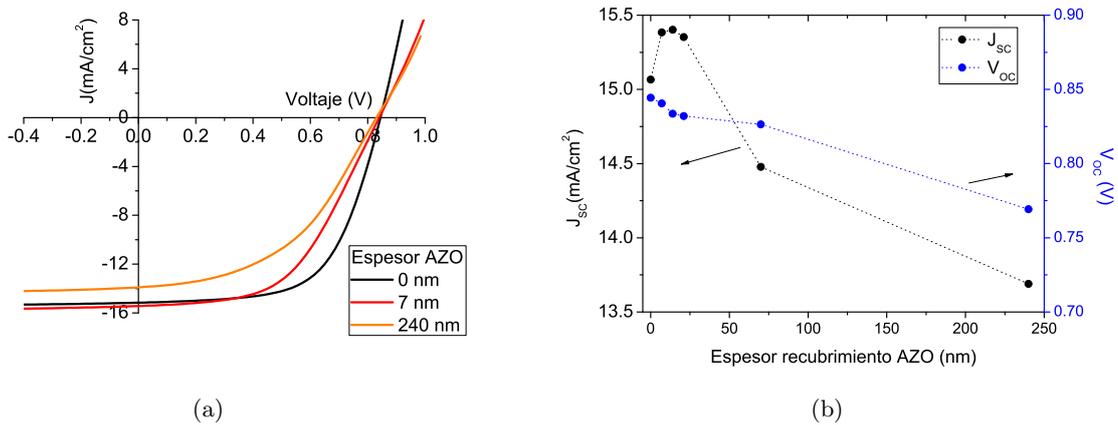


Figura 4.33: (a) Característica en iluminación del dispositivo de referencia y los dos casos extremos de la serie sobre Asahi-U/AZO. Es posible notar como incluso para espesores tan pequeños como 7 nm, la introducción de una capa de AZO se traduce en una importante pérdida de factor de forma. (b) Evolución de J_{sc} y V_{oc} con el espesor del recubrimiento de AZO. Mientras que las variaciones observadas en J_{sc} parecen tener su origen en las pérdidas ópticas en el OCT, en el caso de la reducción de V_{oc} podría guardar relación con el deterioro de la estructura p-i-n.

Sin embargo, para espesores superiores a los 14 nm, la J_{sc} mostraba un continuo decrecimiento que parecía ser nuevamente el resultado de cambios en las características ópticas del Asahi-U/AZO. Esto era al menos lo que sugería el análisis de la eficiencia cuántica interna que, para λ entre 300 y 400 nm, mostraba una importante disminución con el grosor de la película de AZO. Esta conclusión podía inferirse de la evolución del cociente entre la IQE obtenida con el substrato Asahi-U/AZO y la IQE de referencia (ver figura 4.34(a)).

Dado que el ZnO:Al presentaba una energía de gap inferior a la del $\text{SnO}_2:F$, su coeficiente de absorción debía ser mayor para longitudes de onda cortas. De este modo, el aumento del espesor del recubrimiento implicaba un rápido aumento de la absorbancia del substrato Asahi-U/AZO

en dicho intervalo de λ , explicando la menor IQE .

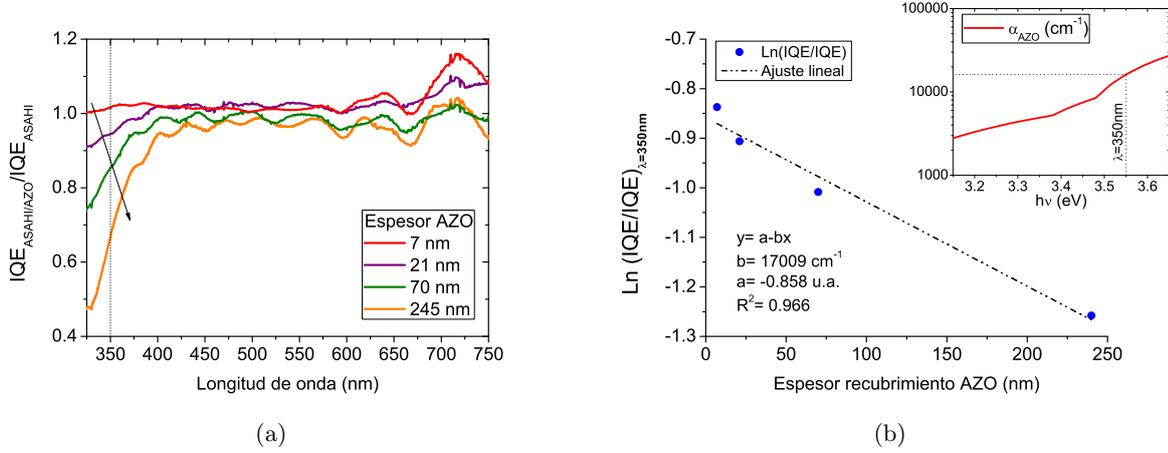


Figura 4.34: (a) Evolución del cociente entre la IQE del dispositivo de referencia y la IQE de la célula sobre Asahi-U/AZO al variar el espesor del recubrimiento. Se observa un aumento de las pérdidas en la región frontal de la célula solar. (b) Evolución de $\ln(IQE/IQE)$ con el espesor de AZO para $\lambda=350$ nm. Bajo la suposición de que las pérdidas en la región frontal se deben a la absorción de la capa de recubrimiento de AZO, es posible obtener una dependencia lineal que proporciona un coeficiente de absorción $\alpha(\lambda = 350nm)$ muy próximo al registrado para el mismo material a partir de medidas de T y R , α_{AZO} , mostrado en el inserto.

Esta hipótesis podía ser corroborada considerando que, de ser cierta, debía existir una relación de proporcionalidad entre la variación de la IQE , y la disminución de la transmitancia óptica producida por el aumento del grosor del AZO, $T_{optica} = T_0 \cdot \exp(-\alpha_{AZO} \cdot d_{AZO})$.

Efectivamente, para longitudes de onda cortas, el logaritmo neperiano del cociente entre $IQE_{Asahi/AZO}/IQE_{Asahi}$ mostraba una dependencia bastante lineal con el espesor del recubrimiento, d_{AZO} (ver figura 4.34(b)). Para $\lambda=350$ nm, justo en el punto medio del intervalo de interés, la pendiente del ajuste proporcionaba un valor para el coeficiente de absorción del AZO, $\alpha_{AZO} = 17009 \text{ cm}^{-1}$, lo que suponía un error inferior al 5% con respecto al resultado obtenido a partir de medidas de T-R ópticas del sustrato Corning/AZO.

Como se comentó anteriormente, otros parámetros que determinan la eficiencia de la célula solar, mostraban una degradación paulatina con el espesor de AZO. Este era el caso de la tensión de circuito abierto, o del factor de forma (ver tabla 4.16) y figura 4.33(b)). Sin embargo, al contrario de lo que ocurriera con J_{sc} , la evolución de estos parámetros no podía relacionarse con cambios en las características optoelectrónicas del sustrato Asahi-U/AZO.

La explicación al empeoramiento de V_{oc} y del FF debía buscarse en la pérdida de calidad de la unión OCT/p-a-Si:H, y de la interfaz p-i de la estructura de silicio amorfo. La transición del sustrato comercial al soporte Asahi-U/AZO, implicaba un cambio en la naturaleza química de la superficie sobre la que crecía la estructura p-i-n. Como se intentará demostrar en lo que sigue, este hecho afectaba negativamente ambas uniones.

Contacto AZO/p rectificante y su efecto en el rendimiento de la célula solar.

El factor de forma es uno de los parámetros más sensibles a las pérdidas eléctricas dentro de la célula solar. Como ya se indicó previamente, el FF de estos dispositivos p-i-n se deterioraba progresivamente al incrementar el grosor de la lámina de AZO. Sin embargo, resultaba llamativo que la caída más importante ocurriese justo en la transición del $SnO_2:F$ al $ZnO:Al$ como contacto frontal (esto es d_{AZO} desde 0 a 7 nm).

Esta drástica reducción del factor de forma estaba relacionada con una súbita disminución de la resistencia en el punto de cortocircuito, R_{sc} , pero especialmente con el brusco incremento de la resistencia en el punto de circuito abierto, R_{oc} (ver tabla 4.16). ¿Cuál podía ser el origen del aumento de R_{oc} y de la caída de tensión asociada?

La búsqueda de una respuesta a esta pregunta ha dado lugar a múltiples trabajos de investigación cuyos resultados siguen hoy día sin ser del todo concluyentes [44] [58] [59] [60] [37] [61] [62] [63] [64]. Esta incertidumbre está asociada a la enorme dependencia que presenta la calidad de la unión OCT/p-a-Si:H, no sólo con las propiedades optoelectrónicas de las láminas involucradas, sino también con las condiciones en las que estas son preparadas. Como consecuencia, los diferentes estudios recogidos en la bibliografía llegan a conclusiones diversas, generando cierta controversia sobre el verdadero origen de la pérdida de rendimiento en los dispositivos crecidos sobre $ZnO:Al$.

Una de las hipótesis más populares, y que analizaremos a continuación, es la presentada por Kubon et al. [58]. Según esta, el aumento en R_{oc} estaría asociado a la *formación de un contacto no óhmico en la interfaz AZO/p-a-SiC:H* como consecuencia de la *menor función de trabajo del ZnO:Al en comparación con otros OCTs*. La barrera de potencial generada, impediría la correcta extracción de los huecos fotogenerados en la estructura p-i-n, que terminarían recombinándose en dicha interfaz, afectando negativamente al rendimiento de la célula solar.

Ciertamente, la existencia de una barrera de contacto parecía una hipótesis razonable a la hora de explicar el cambio tan brusco en R_{oc} y R_s (esta última, medida en condiciones de oscuridad).

Aunque la resistencia serie mostraba una evolución con el espesor de AZO análoga a la de R_{hoja} (ver figuras 4.35(a) y 4.29(a)), esta propiedad del substrato no permitía explicar como el valor de R_s prácticamente se duplicaba en la transición d_{AZO} de 0 a 7 nm de espesor. Tampoco aclaraba como era posible que, para la película de AZO de 245 nm, la R_s obtenida fuera mayor que en la célula de referencia, a pesar de que la R_{hoja} mejoraba el valor del Asahi-U.

Por su parte, la R_{oc} ni siquiera presentaba una correlación con la resistencia de hoja del substrato. Su valor se incrementaba en más de un 100% en la transición del $SnO_2:F$ al $ZnO:Al$ como

contacto frontal. Al contrario que R_s , no mostraba una evolución con el espesor del recubrimiento de AZO, sino que su valor parecía "estancarse" en torno a los $24.4 \Omega\text{cm}^2$ (ver figuras 4.35(a) y 4.29(a)).

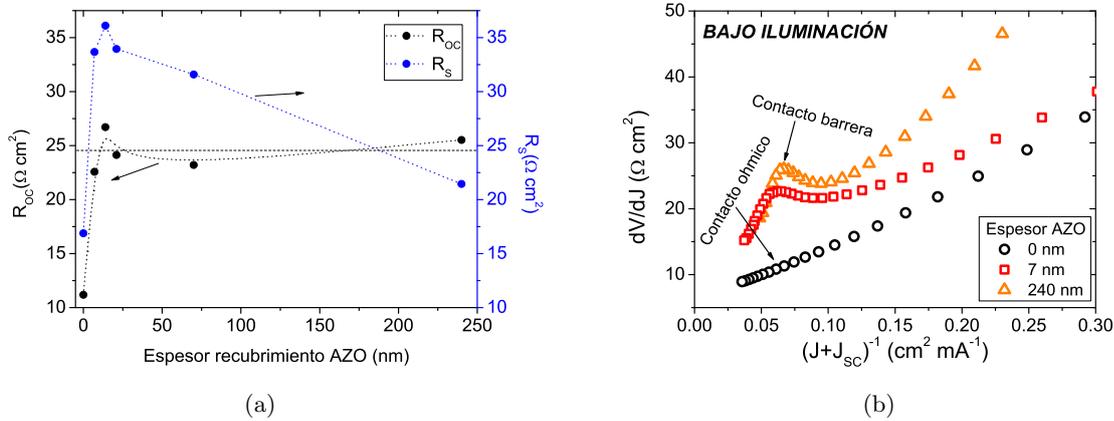


Figura 4.35: (a) Evolución de R_s y R_{oc} con el espesor del recubrimiento de AZO. Aunque la resistencia serie en oscuridad sigue el comportamiento mostrado por la R_{hoja} del sustrato, existe un brusco incremento al introducir la capa de AZO, asociado a la existencia de un contacto no ohmico. La R_{oc} también se incrementa inicialmente de forma importante. Su valor parece estancarse en torno a $25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ afectando de manera considerablemente el factor de forma de los dispositivos. (b) Diagrama dV/dJ vs. $(J+J_{sc})^{-1}$ para las curvas JV obtenidas en iluminación. La desviación respecto al comportamiento del diodo en polarización directa, sugiere la existencia de una barrera de contacto en la unión AZO/p-a-Si:H.

A pesar de que este razonamiento resultaba coherente, parecía necesaria una evidencia clara de la existencia de un contacto barrera en la interfaz AZO/p-a-Si:H. Esta podía obtenerse recurriendo al método analítico propuesto por Mauk et al. para la determinación de los parámetros del modelo de una exponencial (ver subsección 2.3.2.d). Si la unión entre el electrodo frontal y la estructura p-i-n era rectificante, su efecto se visualizaría en la representación dV/dJ vs. $(J+J_{sc})^{-1}$ como una desviación clara de la ecuación 2.39, es decir, del comportamiento "clásico" del diodo en polarización directa.

Efectivamente, el análisis llevado a cabo sobre la base de las curvas JV en iluminación, mostraba la aparición de un pequeño "hombro" en aquellos casos en los que el sustrato Asahi-U había sido recubierto con AZO (ver figura 4.35(b)). Este fenómeno, confirmaba definitivamente que la formación de un contacto barrera constituía uno de los factores que limitaban la eficiencia de estos dispositivos, dando lugar a la pérdida de tensión en el punto de máxima potencia, V_{max} .

Reducción química del AZO y su efecto en el rendimiento de la célula solar.

Aunque la R_{oc} parecía ser independiente de d_{AZO} , el factor de forma y la tensión de circuito abierto continuaban empeorando al incrementar el espesor del recubrimiento (ver tabla 4.16 y figura 4.33(b)). Este fenómeno sugería la existencia de algún mecanismo adicional que contribuía

al deterioro del rendimiento de la célula solar.

Una posible respuesta a este comportamiento podía encontrarse sobre la base de la hipótesis propuesta por Hegedus et al. [60] para explicar la baja eficiencia de los dispositivos crecidos sobre AZO. Según esta hipótesis, *la exposición a un ambiente hidrogenado también provoca la reducción química del ZnO:Al*. Este proceso daría lugar a la oxidación del silicio durante la fase de crecimiento, así como a la difusión del Zn metálico en la estructura p-i-n. La mayor tendencia de este elemento químico a evaporarse, en comparación con el Sn metálico generado en el Asahi-U, favorecería una mayor transmitancia óptica en los substratos con AZO (como se indicó anteriormente), pero al mismo tiempo *daría lugar a la formación de una mayor cantidad de defectos en las proximidades la interfaz p-i de la célula solar* [61]. Según Hegedus et al. el síntoma más claro de esta degradación de la calidad de la unión p-i, es el aumento del factor de idealidad en los dispositivos depositados sobre ZnO:Al.

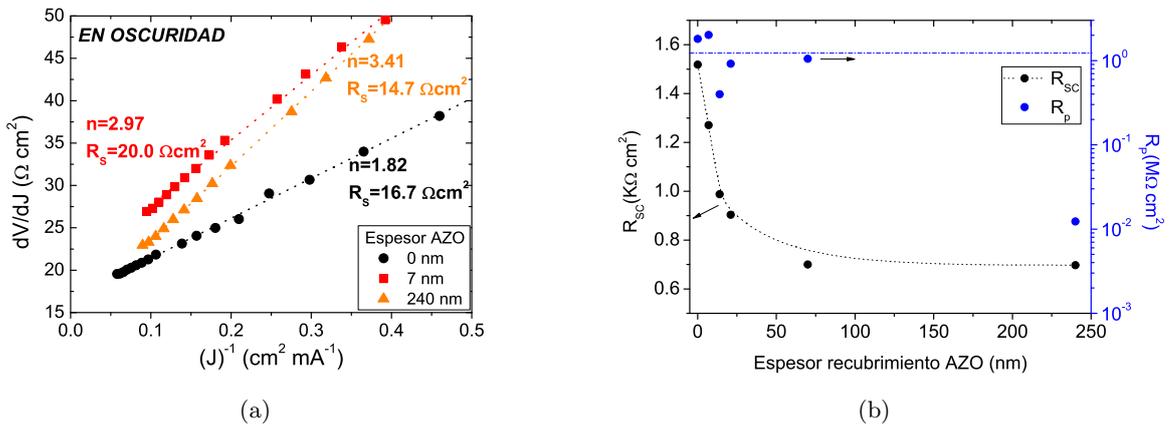


Figura 4.36: (a) Diagrama dV/dJ vs. $(J)^{-1}$ para las curvas JV obtenidas en oscuridad. La barrera de contacto en la unión AZO/p-a-Si:H no puede ser detectada en esta ocasión. El rápido incremento del factor de idealidad en la transición del $\text{SnO}_2:F$ al ZnO:Al como contacto frontal, sugiere el deterioro de la unión p-i del dispositivo. (b) Evolución de R_p y R_{sc} con el espesor del recubrimiento de AZO. Se muestran los valores para el dispositivo con la mejor resistencia paralelo de cada depósito. El comportamiento mostrado por la resistencia en el punto de cortocircuito es independiente de R_p en oscuridad. El origen de la evolución de R_{sc} podría estar asociado a un incremento en la densidad de defectos en la estructura p-i-n.

Efectivamente, este mismo síntoma podía encontrarse al analizar la evolución del factor de idealidad en nuestros dispositivos crecidos sobre Asahi-U/AZO. El método analítico de Mauk et al. aplicado en este caso a las curvas JV en oscuridad, daba como resultado un incremento del factor de idealidad, n , desde 1.82 hasta 2.97 en la transición del $\text{SnO}_2:F$ al ZnO:Al como contacto frontal (ver figura 4.36(a)). En la representación dV/dJ vs. $(J)^{-1}$ no era posible detectar la desviación asociada al contacto rectificante, sugiriendo así que la altura de la barrera dependía de la intensidad luminosa. Este hecho permitía efectuar un cálculo más fiable de n en condiciones de oscuridad.

Además del cambio en el factor de idealidad, existían otras señales que indicaban que la estructura p-i-n de silicio amorfo estaba deteriorándose.

Este era el caso de la evolución mostrada por la resistencia de cortocircuito, R_{sc} , con el espesor del recubrimiento de AZO. Su progresiva disminución, daba lugar a la degradación del FF observada para valores de $d_{AZO} \geq 7 \text{ nm}$ (ver tabla 4.16 y figura 4.36(b)). Pero, ¿podía este fenómeno asociarse a la existencia de una interfaz p-i de menor calidad?

Como se mostró durante el proceso de optimización de los dispositivos sobre Asahi-U (ver sección 4.1), de acuerdo con el modelo de Merten-Asensi et al. (ver subsección 2.3.2.e), la R_{sc} permite medir el nivel de pérdidas eléctricas dentro de la estructura p-i-n. Puesto que R_{sc} no mostraba correlación alguna con la resistencia paralelo de los dispositivos (ver figura 4.36(b)), su variación con el grosor de la película de $ZnO:Al$ indicaba una mayor recombinación de los portadores fotogenerados, probablemente originada por el incremento de la densidad de defectos en el absorbedor.

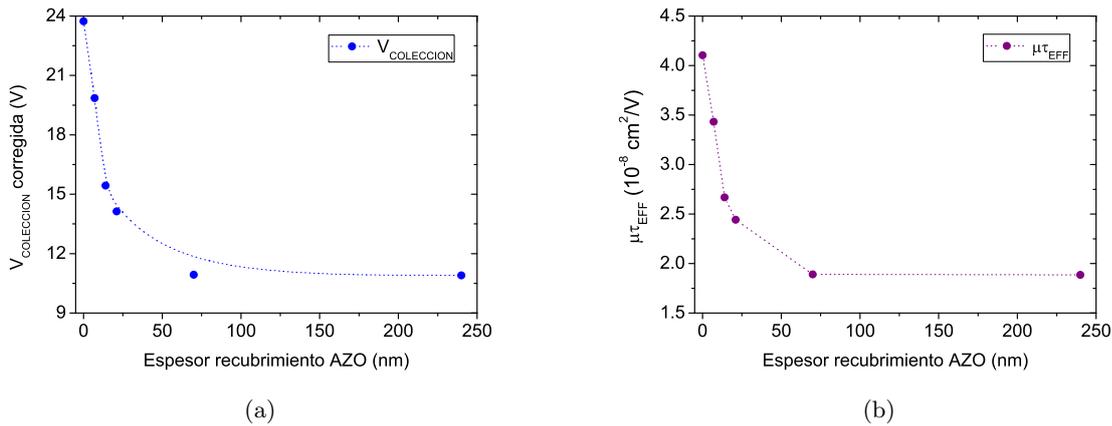


Figura 4.37: (a) Evolución de $V_{coleccion}$ corregida con el espesor del recubrimiento de AZO. Su evolución está completamente controlada por la variación de R_{sc} (b) Bajo la hipótesis de que el potencial interno es constante, es posible evaluar como varía el $\mu\tau_{efectivo}$ de los portadores en el dispositivo

Para corroborar esta afirmación, resultaba más adecuado trabajar con la denominada tensión de colección, $V_{coleccion} = R_{sc} \cdot J_{sc}$, pues este parámetro es proporcional al producto movilidad-tiempo de vida efectivo de los portadores en el absorbedor, $\mu\tau_{eff}$ (ver ecuación 2.52 en la subsección 2.3.2.e).

El análisis previo de la evolución de la corriente de cortocircuito con el espesor de recubrimiento, había demostrado que su disminución era una consecuencia del aumento de las pérdidas ópticas. Para no mezclar este efecto con aquel asociado a las pérdidas eléctricas en el dispositivo, se calculó una *tensión de colección corregida*, $V_{coleccion}^{corregida}$. En ella, se consideró el mejor valor de J_{sc} como constante para todos los puntos de la serie, omitiendo así el efecto del aumento de la absorbancia del sustrato.

A pesar de la corrección "positiva" efectuada, la tensión de colección decrecía de forma muy importante al aumentar d_{AZO} (ver figura 4.37(a)). En concreto, *su valor se reducía en más de un 50 %* al pasar del sustrato de referencia, al caso en el que se empleaba un recubrimiento de 240 nm de espesor. Así pues, el $\mu\tau_{eff}$ de los portadores en el dispositivo, disminuiría en la misma proporción. Aceptando a priori la existencia de una relación directa entre el $\mu\tau_{eff}$ y el $\mu\tau_{lámina}$ de la lámina individual, la combinación del resultado anterior, con la relación $\mu\tau \propto 1/N_d$, implicaba que *la densidad de defectos en el absorbedor de la célula solar se duplicaba*.

No obstante, esta disminución del $\mu\tau_{eff}$ no era continua, sino que parecía alcanzar un punto de saturación para valores de $d_{AZO} \geq 70 \text{ nm}$ (ver figura 4.37(b)). Este fenómeno podía explicarse considerando que la reducción química del $ZnO:Al$ sólo afectaría a las capas atómicas más externas. De este modo, existiría un espesor de AZO límite, a partir del cual, sucesivos incrementos no se traducirían en una mayor concentración de Zn metálico difundido hacia la interfaz p-i.

4.2.2.c. Dispositivos depositados sobre sustratos Corning/AZO pre-tratados con CF_4/O_2

La fabricación de dispositivos p-i-n sobre sustratos Asahi-U/AZO había resultado de gran utilidad. Por una parte, había permitido resolver el problema de los cortocircuitos en nuestras células solares. De esta forma, parecía confirmarse la hipótesis de que algún aspecto de la morfología superficial del AZO daba lugar a la formación de poros en la estructura de a-Si:H depositada. Por otra parte, gracias al estudio de estas células solares, se había podido evaluar el efecto de la utilización del $ZnO:Al$ como contacto frontal en el rendimiento de los dispositivos p-i-n. Su principal inconveniente estaba asociado a un empeoramiento del factor de forma, que producía una disminución de la eficiencia con respecto a las células crecidas sobre $SnO_2:F$ tipo Asahi-U.

Sin embargo, la utilización de sustratos Asahi-U/AZO no constituía una solución real al problema de los cortocircuitos. Nuestro objetivo inicial era sustituir los sustratos comerciales por otros desarrollados en nuestro laboratorio, basados en el $ZnO:Al$ que podíamos preparar mediante pulverización. Por esta razón, se planteó una segunda solución al problema de la formación de poros, considerando válida la hipótesis morfológica.

Como se explicará en lo que sigue, esta solución pasaba por someter el sustrato Corning/AZO a la acción de un plasma de CF_4/O_2 , previamente a la fabricación de la estructura p-i-n.

El ataque seco como solución al problema de los cortocircuitos

En la subsección 4.2.2.a se mencionó como el análisis llevado a cabo por otros investigadores revelaba que el uso de un OCT con una textura demasiado abrupta podía originar el crecimiento defectuoso del silicio amorfo. En concreto, los efectos de sombreado parecían ser los causantes de la aparición de regiones porosas que, no obstante, también podían surgir en OCTs virtualmente planos. Pero, ¿existía alguna forma de suavizar la morfología superficial del OCT con objeto de

minimizar el impacto de los cortocircuitos en la célula solar?

La respuesta a esta cuestión era afirmativa. En los últimos años, los trabajos de Python et al. [52] [49] [51] han demostrado la efectividad de la aplicación de un tratamiento con plasma a la hora de suavizar la textura del OCT, reduciendo así la posterior aparición de poros ó grietas en la estructura p-i-n. Sin embargo, en estas investigaciones no se proporciona información sobre las condiciones en las que dicho tratamiento tiene lugar.

Afortunadamente, existía cierta experiencia previa en este tipo de tratamientos con plasma en nuestro grupo de investigación. En concreto, Gandía et al. [56] ya había demostrado la utilidad de esta técnica para minimizar la densidad de cortocircuitos en dispositivos p-i-n crecidos sobre $SnO_2:F$ comercial de bajo coste. En dicho trabajo, el tratamiento con un plasma de CF_4 , parecía eliminar el efecto de los "picos" que, como se indicó en la subsección 4.2.2.a, podían localizarse eventualmente mediante un análisis exhaustivo de la superficie con AFM.

Este tipo de tratamientos, denominados como procesos de *ataque seco*, se emplean habitualmente en la industria microelectrónica porque presentan ciertas particularidades que los hacen interesantes en el diseño de estructuras semiconductoras. Una de las más relevantes es que el proceso de ataque ocurre esencialmente en la dirección vertical, de modo que toda la superficie horizontal es decapada simultáneamente.

En esencia un proceso de ataque seco se basa en la generación de un plasma con una apropiada mezcla de gases, de tal forma que puede llevarse a cabo en el interior de un reactor PECVD. La elección de estos gases dependerá del material que se desea decapar, pero habitualmente está basada en moléculas que contienen flúor o cloro. Las especies reactivas generadas en el plasma pueden alcanzar la superficie del material que se desea atacar, reaccionando con la misma, y formando compuestos volátiles. De esta forma, tras la desorción de estos nuevos compuestos, los átomos son retirados de la superficie del material que se irá consumiendo. Este proceso de ataque químico, puede ir acompañado por un bombardeo de partículas ionizadas que acelera el proceso de decapado. Para ello, junto con el gas reactivo, suele introducirse algún otro gas encargado de producir tal efecto, típicamente argón.

Así pues, la aplicación de un ataque seco sobre el substrato de laboratorio Corning/AZO parecía la solución más apropiada para resolver el problema de los cortocircuitos. En cuanto al tipo de gas empleado, la experiencia previa del grupo sustentada en el trabajo de Gandía et al. marcaba la línea a seguir, lo que condujo a la experimentación con CF_4/O_2 . A este precedente, se unía el hecho de que los fluorocarbonos ya han demostrado su aplicabilidad en el decapado de OCTs basados en ZnO [65] [66] [67].

Efecto del tiempo de ataque con CF_4/O_2 en las propiedades del AZO en volumen

Como se explicó anteriormente, el ataque seco tiene por objeto decapar progresivamente la superficie expuesta al plasma. Sin embargo, existe la posibilidad de que el proceso tenga efectos adicionales. En concreto, algunos de los átomos del plasma pueden incorporarse a la estructura del material, modificando así sus propiedades físico-químicas.

Este hecho, no tiene relevancia cuando se desea eliminar por completo un determinado espesor de material. Sin embargo, en nuestro caso particular, el objetivo consistía en realizar un *suave lijado* que eliminase las posibles imperfecciones de la superficie, a la vez que se mantenían intactas las propiedades optoelectrónicas del $ZnO:Al$. De lo contrario, el ataque seco podía resultar contraproducente para las características del AZO, y por tanto, para el rendimiento de la célula solar.

Para determinar si efectivamente el tratamiento con CF_4/O_2 podía afectar la resistencia de hoja y la transmitancia óptica de nuestro sustrato de laboratorio, *se analizó la variación de estos parámetros en función del tiempo de exposición*. En concreto, se preparó una lámina de $ZnO:Al$ de 100 nm que posteriormente fue atacada en intervalos de entre 2 y 3 minutos, procediendo a la caracterización optoelectrónica del material tras cada exposición.

Las condiciones en las que se generaba el plasma, estaban basadas en el trabajo previo antes mencionado, y se resumen en la tabla 4.17.

$T_{calefactor}$ ($^{\circ}C$)	p (mTorr)	$\phi(CF_4/O_2)$ (sccm)	RFP (W)
25	200	10	75

Tabla 4.17: Condiciones de preparación del ataque seco con CF_4/O_2 aplicado a los sustratos de laboratorio vidrio/AZO.

Efectivamente, la exposición continuada del $ZnO:Al$ a *la acción del plasma provocaba cambios apreciables en la R_{hoja}* , cuyo valor promedio en la lámina aumentaba claramente para tiempos superiores a 12 minutos (ver figura 4.38(a)). Obviamente este fenómeno podía ser una consecuencia de la reducción del espesor debida al decapado.

Sin embargo, el análisis de la curva de transmitancia justo para ese instante de tiempo (curva correspondiente a 750 segundos) no mostraba variaciones en el visible que sugirieran la existencia de una reducción del espesor tan importante (ver figura 4.38(b)). Por el contrario, *sí era posible observar un claro aumento de la transmitancia óptica a partir de los 1200 nm*. Este valor, que coincide con la longitud de onda de plasma para el $ZnO:Al$ [34], indicaba que probablemente la concentración electrones libres dentro del material estaba disminuyendo.

Así pues, parecía que *el proceso de ataque producía la oxidación del aluminio*, que posiblemente transitaba a un estado Al_2O_3 [68], explicando de esta forma la pérdida de conductividad

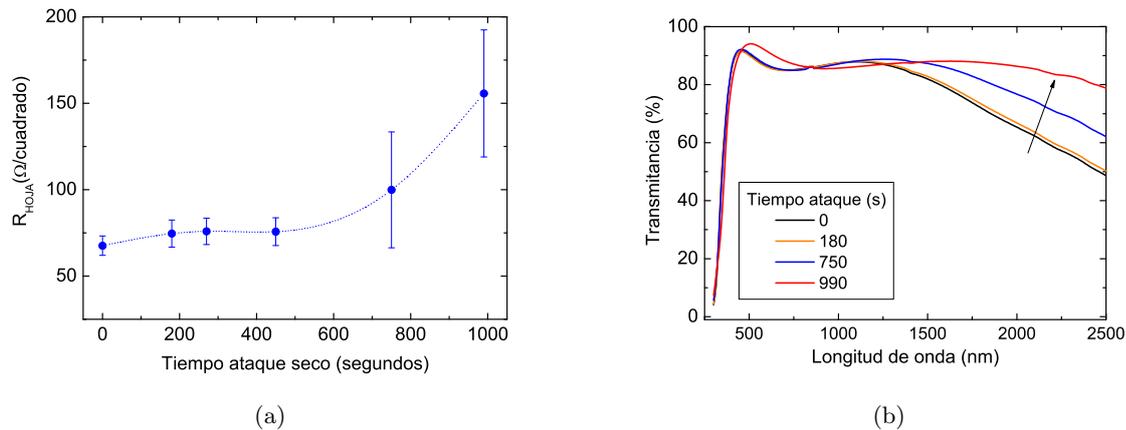


Figura 4.38: (a) Evolución de la resistencia de hoja de una lámina de AZO de 100nm de espesor, con el tiempo de exposición al plasma CF_4/O_2 . Era posible observar un deterioro de la conductividad para tiempos superiores a 12 min. (b) Evolución de la transmitancia óptica del sustrato Corning/AZO (espesor de 100nm) con el tiempo de exposición al plasma CF_4/O_2 . Los cambios para longitudes de onda mayores a la frecuencia de plasma, parecían indicar una reducción de la densidad de portadores libres.

eléctrica y los cambios en la transmitancia óptica en la región NIR del espectro. Estos resultados imponían una restricción a la *duración máxima del tratamiento de nuestro sustrato de laboratorio Corning/AZO que se estableció en 12 minutos*. Para tiempos inferiores, las propiedades optoelectrónicas del AZO en volumen permanecían constantes.

Dispositivos sobre sustratos Corning/AZO pre-tratados. Efecto del ataque con CF_4/O_2 en las características de las células solares.

Establecido este límite de tiempo, era necesario verificar si el ataque seco de un sustrato Corning/AZO por un tiempo inferior a 12 minutos era capaz de resolver los problemas asociados a los cortocircuitos. La manera más rápida de despejar esta incógnita consistía en la preparación directa de células solares con sustratos previamente tratados con CF_4/O_2 .

A priori, un mayor tiempo de exposición al plasma aumentaría las probabilidades de que las posibles imperfecciones morfológicas de la superficie fueran eliminadas. Por esta razón, se ajustó el tiempo de ataque a un valor de 10 minutos, asegurando así que las propiedades optoelectrónicas de la lámina de AZO permanecerían inalteradas, como así se pudo corroborar. No obstante, con objeto de comprobar si efectivamente existía alguna relación entre el tiempo de ataque y la incidencia de los cortocircuitos en las células solares, se preparó un segundo dispositivo con un $t_{ataque} = 5$ minutos.

Tal y como cabía esperar, el problema de la formación de poros parecía resolverse de forma satisfactoria mediante el uso del ataque seco. El número de dispositivos cortocircuitados se reducía a un porcentaje mínimo cuando la estructura p-i-n era crecida sobre los sustratos pre-

viamente tratados con CF_4/O_2 . Este resultado suponía un importante progreso, pues *constituían las primeras células solares desarrolladas íntegramente en nuestro laboratorio.*

La posterior caracterización de los dispositivos crecidos sobre el Corning/AZO tratado, proporcionaría algunos resultados realmente curiosos. Así, por ejemplo, al contrario de lo que se había postulado inicialmente, el número de células solares cortocircuitadas no se reducía al aumentar la duración del ataque seco. De hecho, para nuestra sorpresa, aquellos dispositivos crecidos sobre el sustrato con un tratamiento de 10 minutos, presentaban un rendimiento claramente inferior (ver tabla 4.18).

<i>Substrato</i>	t_{ataque} (min)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_{sc} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{oc} ($\Omega \cdot cm^2$)
Asahi-U	0	15.01	0.841	63.1	7.97	2011	10.2
Asahi/AZO	0	15.40	0.834	49.7	6.38	947	26.0
AZO	5	13.01	0.820	57.3	6.11	1361	12.9
AZO	10	12.33	0.810	46.2	4.62	709	21.5
<i>AZO teórico</i>	<i>5</i>	<i>14.86</i>	<i>0.845</i>	<i>57.6</i>	<i>7.23</i>	<i>1380</i>	<i>12.3</i>

Tabla 4.18: Valores medios de los parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos sobre Corning/AZO en función del tiempo de ataque. Sorprendentemente, una mayor tiempo de lijado no se traducían en una mejor respuesta del dispositivo final. A pesar de las reducidas pérdidas ópticas en el sustrato Asahi-U/AZO (con un espesor de recubrimiento de 14 nm), la eficiencia resulta ser muy próxima a la del mejor dispositivo sobre Corning/AZO. De hecho, si en este caso las pérdidas por reflexión fueran minimizadas mediante el texturado del AZO las eficiencias superarían el 7%.

Las células solares fabricadas empleando el sustrato Corning/AZO sometido a un $t_{ataque}=5$ min, mostraban una clara mejoría en todos los parámetros característicos de la curva JV en iluminación. Destacaba especialmente la variación observada en el factor de forma, que se incrementaba en un 24% con respecto al valor obtenido con un $t_{ataque}=10$ min.

La comparación del mejor dispositivo sobre Corning/AZO con la célula de referencia, dejaba patente que la eficiencia era claramente inferior con el sustrato de laboratorio. La corriente de cortocircuito parecía ser el principal factor limitante en este último caso (ver figura 4.39(a)).

Este resultado no era de extrañar, pues el análisis previo de los dispositivos crecidos sobre sustratos Corning/ITO (ver sección 4.2.1) y Asahi-U/AZO (ver subsección 4.2.2.b), había demostrado el enorme impacto de las pérdidas ópticas en el valor de J_{sc} . En concreto, la utilización de un OCT no texturado implicaba un aumento de la reflectancia de la célula solar. Por otra parte, la menor energía de gap del $ZnO:Al$ pulverizado daba lugar a una mayor absorbancia del sustrato para longitudes de onda cortas.

Estos efectos podían observarse claramente al comparar el comportamiento espectral del dispositivo sobre Corning/AZO con el de la célula de referencia (ver figura 4.39(b)). La reflectancia hemisférica mostraba un importante incremento en todo el intervalo de longitudes de onda de interés. Por su parte, el cociente entre las eficiencias cuánticas internas presentaba una notable

caída para valores de $\lambda \leq 400 \text{ nm}$.

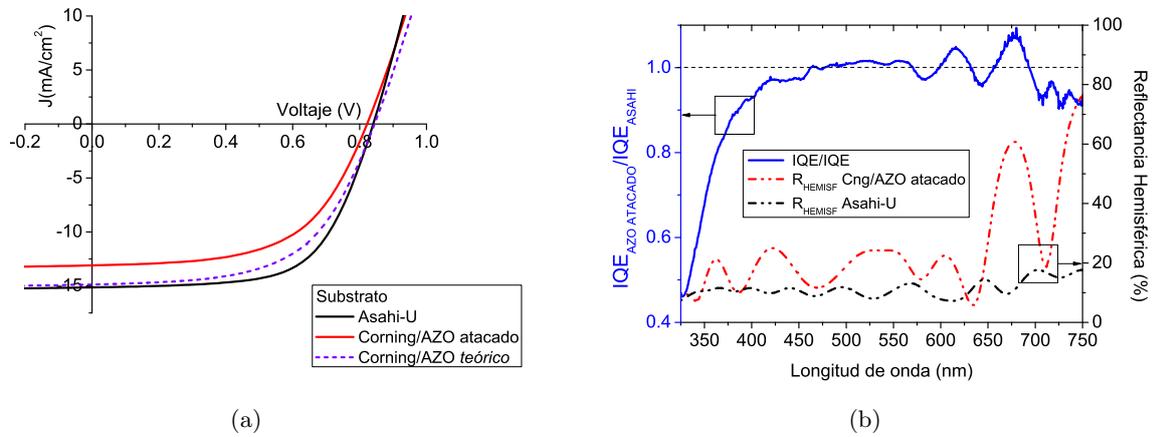


Figura 4.39: (a) Característica en iluminación del dispositivo de referencia y de la célula depositada sobre Corning/AZO tratado. Esta última presentaba una notable mejora en el factor de forma en comparación con dispositivos previos depositados sobre AZO no tratado. Las pérdidas ópticas en el Corning/AZO tratado daban lugar a un bajo valor de J_{sc} , que constituía el principal factor limitante de la eficiencia. (b) Cociente entre la IQE del dispositivo de referencia y la del mejor dispositivo obtenido sobre Corning/AZO pre-tratado. Las pérdidas en la región frontal parecían tener su origen en la menor energía de gap del AZO. Para $\lambda > 400 \text{ nm}$, la eficiencia de colección de la estructura p-i-n resultaba ser la misma en ambos casos.

Sin embargo, para $\lambda \geq 400 \text{ nm}$, los valores del cociente de IQEs parecían moverse en torno a 1. Este hecho indicaba que la calidad de la estructura p-i-n crecida sobre nuestro sustrato de laboratorio era análoga a la del Asahi-U. ¿Cuál podía ser entonces el rendimiento de la célula si el AZO estuviera texturado y las pérdidas por reflexión se redujesen a valores análogos a los del Asahi-U?

Para responder a esta pregunta, se estimó una J_{sc} teórica mediante la combinación de la IQE del dispositivo sobre Corning/AZO, y la reflectancia de la célula de referencia. Efectuando posteriormente la traslación de la curva JV experimental al valor de corriente resultante, $J_{sc}^{teorico} = 14.86 \text{ mA/cm}^2$, era posible obtener una curva en iluminación teórica con la que efectuar una comparación más "justa" (ver tabla 4.18 y figura 4.39(a)).

Con esta aproximación, la J_{sc} seguía siendo ligeramente inferior en el sustrato de laboratorio, como consecuencia de la mayor absorción óptica del AZO. En esta ocasión, el inferior valor del FF se convertía en el principal factor limitante. No obstante, a pesar de ello, la eficiencia teórica resultante conseguía elevarse hasta $\eta = 7.22 \%$, resultado excelente considerando que el rendimiento del dispositivo de referencia se encontraba en ese momento en el 7.97%.

Dispositivos sobre sustratos Corning/AZO pre-tratados. Efecto del ataque con CF_4/O_2 en la calidad de la unión AZO/p y p-i.

En el apartado anterior se habían obtenido resultados muy interesantes sobre el comporta-

miento de los dispositivos p-i-n crecidos sobre substratos Corning/AZO pre-tratados. La comparación con la célula de referencia había sido fundamental en este caso. Sin embargo, aún era posible "exprimir" un poco más los datos obtenidos de la caracterización de estos nuevos dispositivos, y llegar a alguna conclusión adicional de gran importancia.

En concreto, la comparación de la curva JV en iluminación del mejor dispositivo sobre nuestro substrato de laboratorio, con aquella obtenida empleando el substrato Asahi-U/AZO con un recubrimiento de tan solo 14 nm, resultaría reveladora (ver tabla 4.18).

Por muy sorprendente que pudiera parecer, las eficiencias de estas dos células solares eran muy similares. Sin embargo, al visualizar el área correspondiente a la potencia máxima de cada dispositivo, P_{max} , se percibían con claridad importantes diferencias en la forma en la que esta era generada (ver figura 4.40(a)).

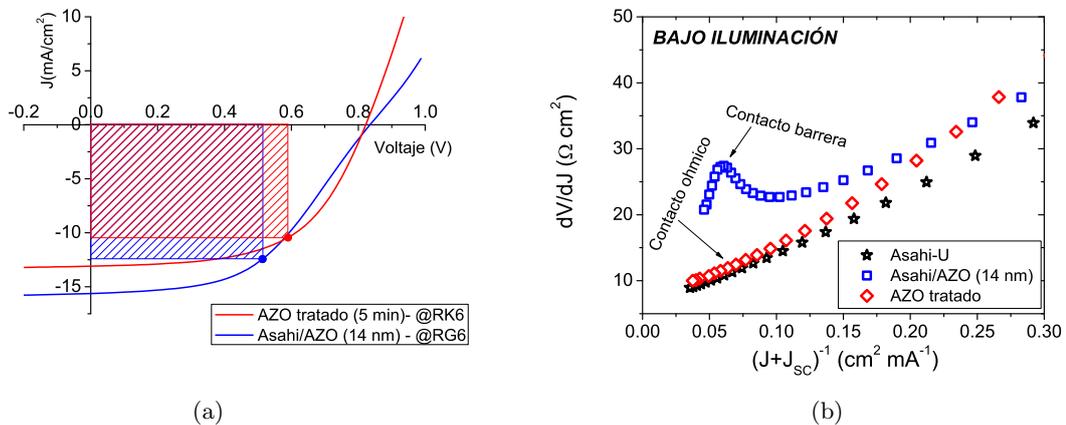


Figura 4.40: (a) Los beneficios provocados por el pre-tratamiento, parecían ir más allá de la eliminación de los cortocircuitos en las células p-i-n. Este hecho hacía que el factor de forma fuese claramente superior al obtenido en dispositivos con eficiencia similar, pero crecidos sobre Asahi-U/AZO. (b) Diagrama dV/dJ vs. $(J+J_{sc})^{-1}$ de las curvas JV en iluminación obtenidas para los dispositivos crecidos sobre los substratos Corning/AZO (5 min de ataque), Asahi-U/AZO (14 nm de espesor), y Asahi-U. La ausencia de desviación respecto al comportamiento del diodo en polarización directa, sugiere que en nuestro substrato de laboratorio pre-tratado la barrera de contacto en la unión AZO/p-a-Si:H es reducida.

En el caso del substrato Asahi-U/AZO, las reducidas pérdidas ópticas permitían extraer una elevada J_{sc} , y probablemente una mayor V_{oc} . Sin embargo, el potencial asociado a la existencia de una mayor fotogeneración de pares electrón/hueco era en gran parte desaprovechado, como se podía deducir del bajo factor de forma. Por el contrario, la célula crecida sobre el substrato Corning/AZO pre-tratado, parecía presentar unas pérdidas eléctricas mucho menores, colectando de una manera más eficiente la corriente fotogenerada, y proporcionando una tensión en el punto de máxima potencia notablemente superior.

Este hecho era una consecuencia directa de la combinación de dos factores que, como se

mostró en la subsección 4.2.2.b, estaban íntimamente ligados a la calidad de la interfaz AZO/p-a-Si:H y de la unión frontal p-i de silicio amorfo, a saber:

- La mejora de la R_{oc} que sugería que el contacto AZO/p-a-Si:H era menos rectificante en el caso del Corning/AZO pre-tratado, facilitando así la extracción de los huecos fotogenerados.
- El aumento de la R_{sc} que indicaba que la estructura p-i-n de a-Si:H crecida sobre el sustrato de laboratorio poseía una menor densidad de defectos.

De alguna manera, parecía como si la exposición del sustrato al plasma de CF_4/O_2 , minimizase los problemas asociados a la fabricación de células solares empleando $ZnO:Al$ como electrodo frontal. Pero, ¿eran realmente ciertas estas hipótesis sobre la evolución de R_{oc} y R_{sc} ?

La respuesta a esta pregunta sería afirmativa. En el caso de R_{oc} , el estudio del comportamiento de la característica JV en iluminación empleando la representación dV/dJ vs. $(J+J_{sc})^{-1}$ revelaba que sobre el sustrato Corning/AZO pre-tratado, la desviación en forma de "hombro" asociada a la existencia de un contacto no-ohmico, había desaparecido por completo (ver figura 4.40(b)).

En lo que a la R_{sc} se refiere, el ajuste de las curvas JV de oscuridad al modelo de una exponencial empleando el programa GRAFO, mostraba una importante disminución del factor de idealidad, así como de la corriente de saturación, para el dispositivo fabricado con nuestro sustrato de laboratorio (ver tabla 4.19). Ambos eran síntomas inequívocos de un aumento de la calidad de la estructura p-i-n depositada, y por tanto, de una menor concentración de defectos en la proximidades de la interfaz frontal de la misma.

<i>Substrato</i>	<i>dispositivo</i>	R_s (Ω)	R_p ($K\Omega \cdot cm^2$)	J_s (mA/cm^2)	n
Asahi-U/AZO (14 nm)	@RG6	33.0	399	2.0×10^{-7}	2
AZO tratado (5 min)	@RK6	20.1	291	4.5×10^{-8}	1.75

Tabla 4.19: La mejoría encontrada al comparar la característica JV en iluminación, también tenía su reflejo en la curva de oscuridad, donde el menor factor de idealidad y corriente de saturación obtenidos en la célula depositada sobre el AZO tratado sugieren el crecimiento de una estructura p-i-n de mayor calidad.

Llegados a este punto, parecía evidente que el suavizado de las imperfecciones en la superficie del AZO era insuficiente para explicar todos estos resultados. Si bien era cierto que la resolución del problema de los cortocircuitos daba validez a dicha hipótesis, *el ataque seco con CF_4/O_2 debía producir algún efecto adicional en el $ZnO:Al$* . Por este motivo, se efectuó un estudio más exhaustivo de su superficie, con objeto de desvelar cual era el origen de las mejoras encontradas en las células solares crecidas sobre nuestro Corning/AZO pre-tratado.

4.2.2.d. Propiedades de la superficie de los substratos Corning/AZO pre-tratados. Efecto sobre las características de las células solares.

Efecto del ataque con CF_4/O_2 en las propiedades físico-químicas de la superficie del AZO

Ya había quedado claro basándonos en las medidas ópticas y eléctricas de las láminas de AZO atacadas durante tiempos inferiores a 12 minutos, que las propiedades del material en el volumen no se veían afectadas. Sin embargo, desconocíamos lo que podía estar sucediendo en las primeras capas del material, donde tiene lugar la nucleación del silicio amorfo.

Con objeto de verificar si existían o no cambios en la superficie del AZO, se prepararon muestras con espesores idénticos a los empleadas para el desarrollo de dispositivos, que fueron posteriormente tratadas con CF_4/O_2 durante diferentes intervalos de tiempo, prestando una especial atención al caso en el que $t_{ataque}=5$ minutos.

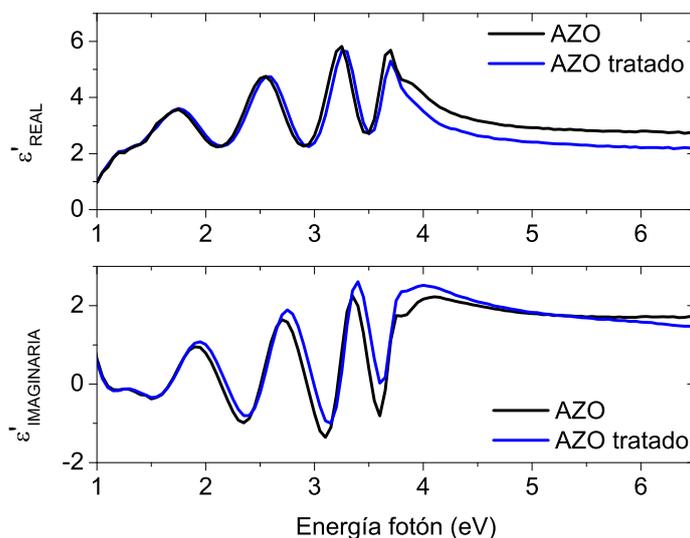


Figura 4.41: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica del AZO antes y después de un tratamiento con CF_4+O_2 . El desplazamiento en energía sugiere que existen cambios en las propiedades optoelectrónicas de las capas más externas, que difieren de las del resto del volumen.

El estudio de este último caso mediante elipsometría⁶, permitía corroborar esta hipótesis. Los cambios observados en la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, parecían confirmar la sospecha de que las capas más externas, expuestas al plasma, mostraban unas propiedades distintas a las del resto del volumen. Este resultado podía extraerse del desplazamiento en energías mostrado por la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, ϵ' , en el AZO tratado durante 5 minutos (ver figura 4.41)

Desafortunadamente, el intento de ajuste de estos datos experimentales a algún tipo de modelo

⁶El autor y el director de esta memoria de investigación agradecen a D. Alberto Casado Bregón, compañero del laboratorio de Dispositivos de Silicio Depositado, su colaboración en este punto.

multicapa que permitiera extraer información adicional sobre la región afectada por el ataque con CF_4/O_2 fue totalmente infructuoso. De este modo, los resultados de elipsometría, aunque útiles, solo nos proporcionaban una información puramente cualitativa de lo que estaba ocurriendo.

Ahora bien, si efectivamente existían cambios químicos en la superficie, estos debían ser detectables mediante espectroscopía XPS. En este caso, se efectuó el análisis de una pequeña serie en la que el tiempo de exposición al plasma de CF_4/O_2 era variado entre 0 y 15 minutos.

Ciertamente, los resultados eran reveladores. Las especies atómicas en la superficie del AZO variaban antes y después de la exposición al ataque. Además, sus proporciones relativas cambiaban con la duración de la exposición al plasma de CF_4/O_2 (ver tabla 4.20).

Tiempo ataque (min)	[C]/[Zn]	[F]/[Zn]	[O]/[Zn]	[O]+[F]/[Zn]
0	1.08	0	1.79	1.79
2	1.77	0.69	1.86	2.55
5	2.02	1.82	2.00	3.82
10	0.79	2.68	0.73	3.42
15	0.73	3.02	1.30	4.33

Tabla 4.20: Concentraciones atómicas relativas en la superficie del AZO en función del tiempo de exposición al plasma de CF_4/O_2 . Destaca especialmente, el progresivo aumento de la concentración de flúor, elemento este fuertemente electronegativo.

En concreto, llamaba especialmente la atención el progresivo aumento de la concentración de flúor en la superficie. El flúor parecía incorporarse principalmente en la forma de ZnF_2 (pico en 268 eV), hecho este que se reflejaba como un desplazamiento en energía de la transición Auger del Zinc, inicialmente dominada por el pico asociado al propio óxido ZnO (pico en 265 eV) (ver figura 4.42(a)). Este resultado era de gran interés, pues algunos autores han demostrado que la incorporación de dicho elemento químico en la superficie de láminas de ITO, conduce a una mejora en el rendimiento de dispositivos LEDs orgánicos [69][70]. El origen del fenómeno parece estar asociado a la fuerte electronegatividad del flúor. Esta produciría un incremento de la función de trabajo del OCT, que en última instancia daría lugar a una reducción de la barrera de potencial OCT/emisor frontal.

En nuestro caso particular, la validación de esta hipótesis requeriría de medidas adicionales que verificasen el cambio de la función de trabajo. No obstante, existían indicios de que efectivamente podía ser así. El más claro estaba asociado a la disminución del valor de R_{oc} en las células crecidas sobre el Corning/AZO pre-tratado. Como se discutió en la subsección 4.2.2.c, este fenómeno estaba asociado a la mejora de la calidad de la unión AZO/p-a-Si:H, consecuencia de que el contacto entre ambos materiales dejaba de ser rectificante (ver figura 4.40(b)).

En lo que a la concentración relativa de carbono respecta, era posible observar un incremento inicial que podía estar asociado a la polimerización del CF_4 en la superficie del AZO, tal y

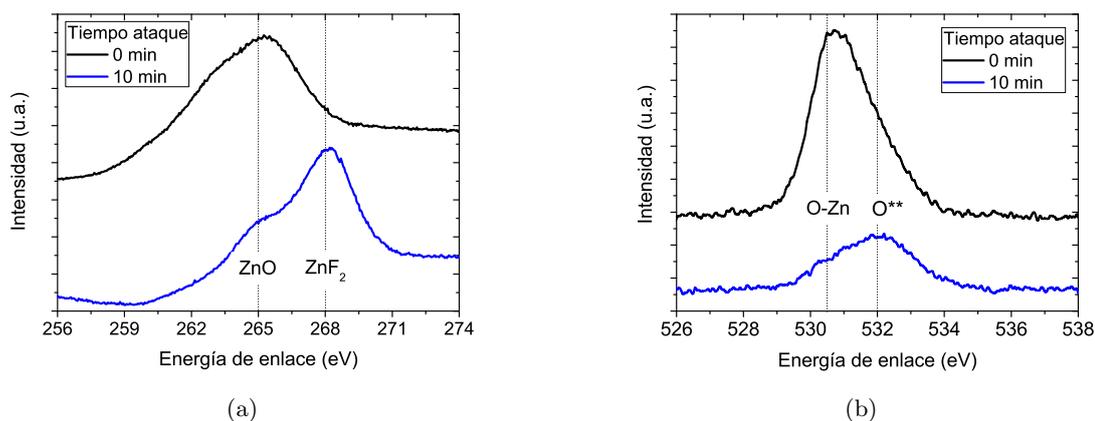


Figura 4.42: (a) Transición Auger asociada al Zinc antes y después del ataque con CF_4/O_2 . El desplazamiento a altas energías es una consecuencia de la formación de ZnF_2 en la superficie del OCT. (b) Transición Auger asociada al Oxígeno antes y después del ataque con CF_4/O_2 . El desplazamiento a altas energías podría estar ligados a estados de este elemento químico asociados a la formación de defectos en las estructura del OCT.

como se desprende del análisis de la transición Auger para este elemento químico [69][70]. En concreto, además del habitual pico asociado al enlace C-C (pico en 285 eV), era posible observar la aparición de un segundo pico a energías más altas correspondiente al enlace C-F (pico en 289 eV).

No obstante, para tiempos de exposición superiores a los 5 minutos, la concentración de carbono decaía de forma importante (ver tabla 4.20), indicando que el O_2 introducido en la mezcla gaseosa comenzaba a ser más efectivo en la eliminación del carbono residual por oxidación [71]. Este hecho sugería que una futura optimización de las condiciones en las que se producía el plasma de CF_4/O_2 , permitiría reducir la contaminación superficial para tiempos más próximos a 5 minutos, donde se observaban los efectos beneficiosos en el rendimiento del dispositivo.

Por último el estudio de la transición Auger del oxígeno, también revelaba cambios en el estado de enlace de dicho elemento químico al variar el tiempo de ataque. En concreto, el pico asociado al propio ZnO (pico en 530.5 eV) se desplazaba hacia energías mayores (pico en 532 eV etiquetado como O^{**}) (ver figura 4.42(b)). En este caso, sería aún necesario efectuar una discusión más profunda sobre el significado de estos cambios en las propiedades físico-químicas de la superficie del AZO. Algunos autores, han asociado cambios similares en muestras de ITO expuestas a CF_4/O_2 , con la formación de defectos en el OCT [72].

Consecuencias de la modificación de las propiedades físico-químicas superficiales del AZO.
Posible efecto en la eliminación de los cortocircuitos en dispositivos p-i-n.

Aunque la morfología del sustrato tiene un importante impacto en la calidad del a-Si:H

crecido, lo cierto es que existen evidencias de que la naturaleza química también puede influir de forma determinante en las propiedades estructurales del semiconductor obtenido [73][50]. De hecho, algunos autores han mostrado cómo en el caso del silicio microcristalino depositado por CVD, el $ZnO:Al$ dificulta inicialmente la correcta nucleación del material, llevando a la formación de una estructura más porosa que la obtenida sobre otro tipo de OCTs.[74][75]

La posibilidad de que las propiedades químicas de la superficie del AZO empleado, estuvieran de algún modo influyendo en la formación de poros en la estructura p-i-n, no había sido considerada hasta el momento. Sin embargo, los resultados del análisis XPS presentados en el apartado anterior, sugerían la necesidad de reflexionar sobre este punto. Sin duda, el estudio de los dispositivos crecidos sobre sustratos Asahi-U/AZO apuntaba hacia la hipótesis de la morfología superficial como la causa más probable de los cortocircuitos, pero desde luego, esta nueva posibilidad no podía ser descartada.

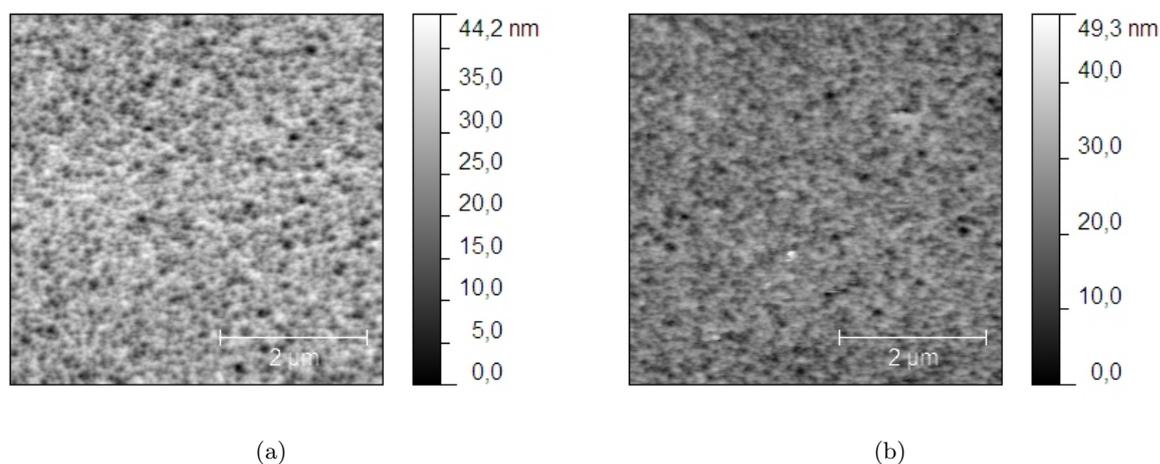


Figura 4.43: (a) Imagen AFM de la superficie del sustrato Corning/AZO. (b) Imagen AFM del sustrato Corning/AZO tras un ataque seco de 5 minutos. En apariencia no existen diferencias en la morfología superficial.

Con la esperanza de arrojar luz sobre esta incógnita, la superficie de las muestras de AZO fue visualizada mediante microscopía AFM antes y después de la exposición al tratamiento. El AZO pulverizado presentaba en ambos casos una textura realmente suave. En concreto, la rugosidad media inicial del sustrato, $rms=6.36\text{ nm}$, simplemente se reducía a un valor de $rms=5.70\text{ nm}$ tras el proceso de *lijado* asociado a la acción del plasma (ver figuras 4.43(a) y 4.43(b)). Dichos valores distaban claramente de los obtenidos con el sustrato de referencia Asahi-U, con una $rms\approx 45\text{ nm}$.

Este resultado sugería que, si el origen de los cortocircuitos era de carácter morfológico, los defectos superficiales estarían repartidos en grandes áreas, dificultando así su localización. El análisis superficial usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) permitía abarcar una mayor extensión de superficie, pero tampoco mostraba indicios de picos abruptos, o defectos morfológicos, que pudieran originar el posterior fallo total de la célula solar.

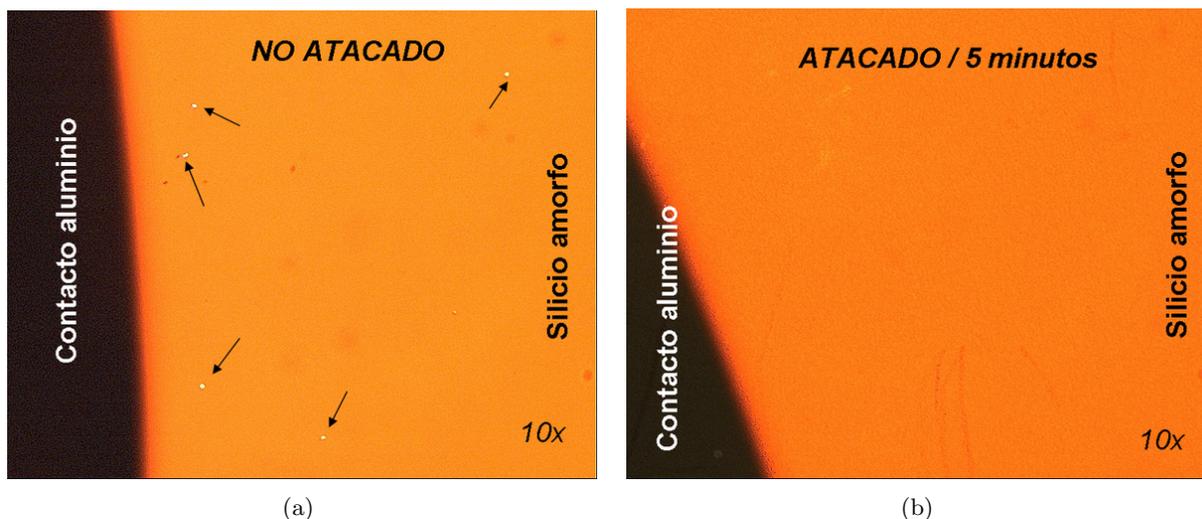


Figura 4.44: (a) Imagen microscopio óptico de una célula solar cortocircuitada transcurridos más de 18 meses desde su fabricación. Al contrario de lo que ocurriría en el dispositivo fresco, se observan huecos que podrían haber evolucionado a partir de los poros iniciales (b) Imagen microscopio óptico de una célula solar crecida sobre el AZO tratado transcurridos más de 18 meses desde su fabricación. El tratamiento parece favorecer el crecimiento de una estructura p-i-n más estable.

Llegados a este punto, parecía que la mejor estrategia para desvelar el origen de los cortocircuitos, era mediante la búsqueda de una evidencia directa de su existencia, tarea esta que resultaría mucho más complicada de lo esperado. La aproximación más simple para abordar este problema, consistía en la visualización de la superficie de la estructura p-i-n en un dispositivo cortocircuitado, empleando un microscopio óptico. La fuente de iluminación era dispuesta bajo la muestra en modo de transmisión.

Las imágenes en células "frescas" fabricadas sobre el AZO sin tratar, no permitían detectar zonas en las que el a-Si:H presentase una menor densidad (y que aparecerían como regiones más claras), aún cuando el factor de aumento era variado *desde 5× hasta 100×*.

Sin embargo, el análisis óptico en muestras antiguas, con más de un año transcurrido desde su fabricación, mostraba *enormes huecos* con dimensiones que llegaban a ser del orden de $\sim 5 \mu\text{m}$ (ver figura 4.44(a)). Curiosamente, aquellas células solares crecidas sobre los sustratos tratados con el CF_4/O_2 , seguían mostrando una estructura muy homogénea a pesar del tiempo transcurrido, dejando patente que los cambios en la superficie del AZO (morfológicos, químicos, o una combinación de ambos), habían aportado una mayor estabilidad al silicio amorfo depositado (ver figura 4.44(b)). Pero, ¿cómo se podían explicar estas observaciones?

Dar una respuesta a esta cuestión no resultaba fácil. Una de las hipótesis planteadas consistía en considerar que estos *huecos* eran el resultado de la evolución de regiones donde el silicio amorfo había crecido con una menor densidad, o bien presentaba una mayor debilidad estructural. Estas regiones, serían inicialmente imperceptibles, tal vez formadas por agrupaciones de *microcavidades*

que agrupadas darían lugar a *microporos* que atravesarían la mayor parte de la estructura p-i-n. Ahora bien, ¿existían realmente estos microporos?

Siendo francos, conseguir una prueba que permitiera contestar a esta pregunta sería un asunto bastante escurridizo. No obstante, era posible encontrar algunas pistas que apuntaban que así podría ser.

Por ejemplo, el análisis mediante AFM de la superficie de la estructura p-i-n de células solares crecidas sobre sustratos AZO con y sin tratamiento (antes de depositar el contacto metálico), mostraba cambios en la forma en como el a-Si:H nucleaba en cada caso (ver figuras 4.45(a) y 4.45(b)). En concreto, cuando el *ZnO:Al* había sido expuesto al plasma de CF_4/O_2 , parecía como si el silicio amorfo se densificase. Los huecos observados entre los granos de a-Si:H en la muestra no tratada, podrían constituir el extremo de uno de estos microporos.

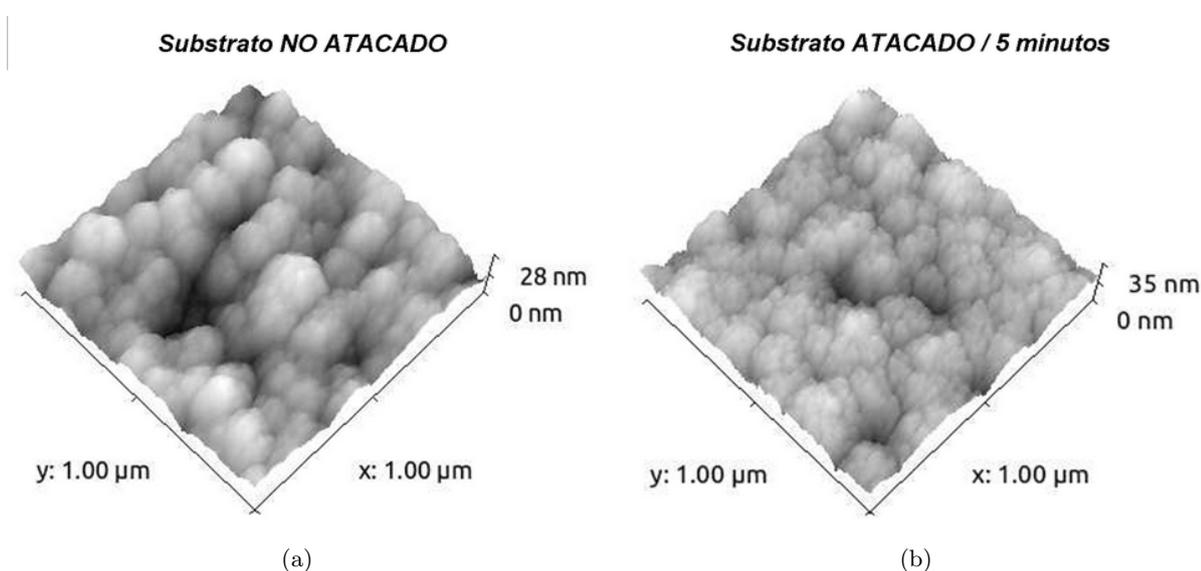


Figura 4.45: (a) Imagen AFM de la superficie de célula solar (previa a la evaporación del contacto metálico) depositada sobre un sustrato Corning/AZO no tratado. (b) Imagen AFM de la superficie de célula solar (previa a la evaporación del contacto metálico) depositada sobre un sustrato CNG/AZO tratado con CF_4/O_2 .

Con el objetivo de intentar visualizar la penetración de uno de estos canales en la estructura p-i-n, se prepararon algunas muestras para la obtención de imágenes de la sección transversal del dispositivo empleando un microscopio electrónico de transmisión (TEM)⁷.

En primer lugar, se analizaron células solares sin contacto posterior depositadas sobre el AZO no tratado. En este caso, se prepararon secciones transversales muy delgadas, que buscaban la visualización clara de las regiones menos densas. Desafortunadamente, las imágenes obtenidas

⁷El autor y el director de esta memoria de investigación agradecen a D. Juan Luis Baldonado del Centro de Microscopía Electrónica "Luis Bru" su colaboración en este punto

no aportaban ninguna información relevante al respecto, probablemente como consecuencia de la falta un contraste entre las regiones porosas, y aquellas más compactas (ver figura 4.46). No obstante, resultaba interesante que, como indicaban los microscopios AFM y SEM, el perfil del AZO únicamente mostraba "montañas" y "valles" muy suaves, hecho este que parecía contradecir la hipótesis de la morfología superficial como el origen de los cortocircuitos.

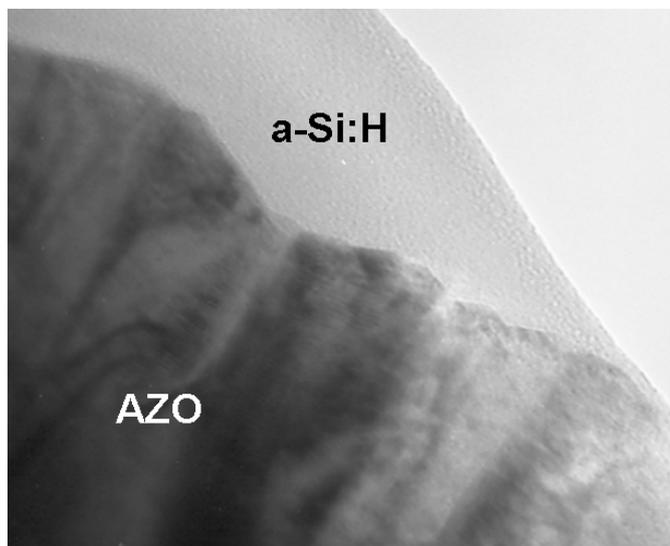


Figura 4.46: Imagen TEM de la sección transversal de una célula solar sin contacto posterior crecida sobre Corning/AZO sin ataque seco. Probablemente, la falta de contraste entre las regiones porosas y aquellas más densas no permitía visualizar ningún defecto en la estructura p-i-n. Resulta llamativa la suavidad de la textura del AZO.

El segundo paso dado en la búsqueda de estos microporos, se apoyaba en la idea de que, si el aluminio del contacto posterior se difundía a través de ellos para formar los cortocircuitos, debía quedar algún rastro. Por esta razón se prepararon nuevas muestras de sección transversal de células solares solares acabadas, tomando esta vez un espesor mayor, con la esperanza de encontrar un mayor contraste.

Las imágenes obtenidas mostraban importantes cambios en la región posterior de la célula solar, donde la estructura del p-i-n parecía estar afectada por la difusión del aluminio del contacto posterior, como así pudo corroborarse mediante el análisis químico efectuado con el mismo microscopio TEM (ver figura 4.47(a)). No obstante, hay que resaltar que esta observación podía estar afectada por el tiempo transcurrido desde la preparación del dispositivo hasta su posterior análisis.

Más relevante aún resultaba el hecho de que, efectivamente, parecía que podía localizarse algún que otro canal que se prolongaba muy hacia el interior de la estructura p-i-n (ver figura 4.47(b)). Teniendo en cuenta las dimensiones de la imagen, era de suponer que la reproducción de este fenómeno en áreas de dispositivo del orden de centímetros cuadrados, llevasen al fallo total de la célula solar.

No obstante, es cierto que un autentico cortocircuito debía mostrar un microporo que, na-

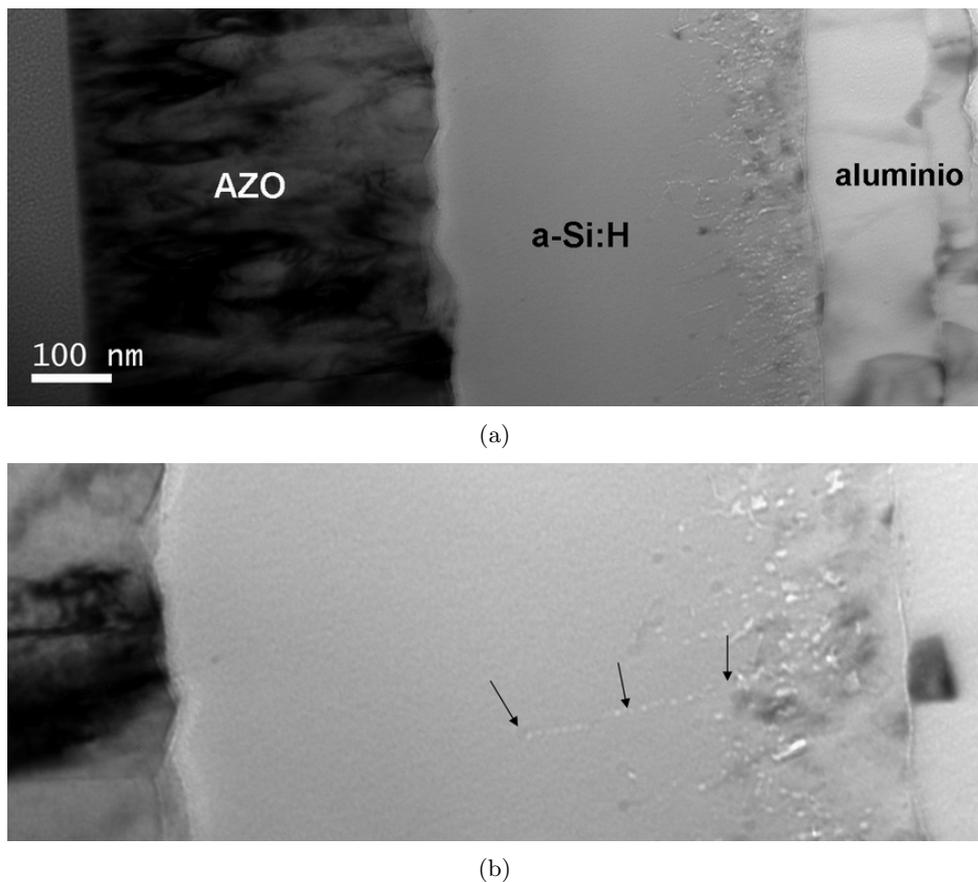


Figura 4.47: (a) Imagen TEM de la sección transversal de una célula solar con contacto posterior crecida sobre Corning/AZO sin ataque seco. La estructura p-i-n parece estar afectada por la difusión del aluminio. Esta observación podría estar influida por el tiempo transcurrido desde la preparación del dispositivo hasta su posterior análisis. (b) Ampliación de la misma imagen TEM. En ella se pueden localizar canales que se prolongan dentro de la estructura p-i-n. La propagación del canal en las tres dimensiones de la estructura p-i-n explicaría la visualización incompleta del mismo.

ciendo en la superficie del AZO, alcanzase la parte posterior de la célula solar. Sin embargo, es probable que estos canales se propaguen en las tres dimensiones de la estructura p-i-n (y no contenidas en un plano), de modo que la sección transversal no permitiría capturar la imagen completa del fenómeno.

Así pues, en líneas generales, parecía claro que el ataque seco con CF_4/O_2 afectaba las propiedades físico-químicas de la superficie del $ZnO:Al$. Este hecho estaba detrás de gran parte de las mejoras encontradas en el rendimiento de las células solares crecidas sobre nuestro sustrato de laboratorio. Entre ellas se encontraban la disminución del contacto barrera, y el crecimiento de una estructura p-i-n menos defectuosa. Más difícil resultaba considerar que este fuera también el origen de la desaparición de los cortocircuitos, pues los resultados obtenidos sobre sustratos Asahi-U/AZO apuntaban muy directamente a la morfología superficial. Sin embargo, no se podía descartar que de alguna manera, la modificación de la química superficial contribuyera al

crecimiento de una estructura p-i-n más estable.

4.3. Células p-i-n depositadas a baja temperatura

En la sección 4.2, la investigación llevada a cabo con dispositivos fotovoltaicos depositados sobre sustratos no comerciales, tenía por objeto emplear un soporte más barato y que pudiese ser fabricado en nuestro propio laboratorio.

Precisamente, era la búsqueda de la reducción de costes la que sugería ahora la necesidad de desarrollar células solares p-i-n a temperaturas más bajas. En concreto, empleando valores de $T_{substrato}$ inferiores a los 150°C era posible prescindir de los sustratos rígidos basados en vidrio, y emplear en su lugar plásticos.

Como ya se mencionó en la introducción, el uso de este tipo de soporte flexible se traduce en la práctica en un abaratamiento del módulo solar, no sólo por el menor precio del plástico en sí mismo, sino porque su utilización permite la producción a nivel industrial siguiendo un esquema de procesado denominado en inglés *roll to roll (R2R)*. En este sistema, el soporte flexible está constituido por un enorme rollo plástico que puede tener una longitud kilométrica. Dicho sustrato atraviesa de forma secuencial las distintas cámaras de depósito (pulverización catódica y PECVD), y pasa por las fases de procesado láser y evaporación de contactos. Dado que una vez introducido no es necesario romper las condiciones de vacío de las cámaras de depósito, la fabricación de módulos fotovoltaicos p-i-n de a-Si:H tiene lugar de forma continua, incrementando de forma notable el ritmo de producción y la reproducibilidad de los mismos, contribuyendo así a la reducción de costes [38].

A estas ventajas, se suman aquellas asociadas a la flexibilidad, ligereza, y resistencia a la ruptura del sustrato plástico, que facilitan la integración de estos módulos p-i-n en los edificios, o bien su incorporación en todo tipo de dispositivos electrónicos portátiles.

Por tanto, la competitividad del silicio amorfo frente a otras tecnologías fotovoltaicas, pasa en buena medida por aprovechar la posibilidad de reducir la temperatura de depósito hasta hacerla compatible con el uso de este tipo de sustratos plásticos flexibles.

4.3.1. Células p-i-n depositadas sobre Asahi-U a temperaturas inferiores a 150°C

Hasta el momento, la estructura p-i-n únicamente había sido depositada a temperaturas de sustrato en torno a los 250°C, empleando láminas de silicio amorfo de alta calidad. A pesar de ello, la obtención de células solares de alta eficiencia no había resultado un asunto trivial, pues existían problemas asociados al propio diseño del dispositivo que tenían que ser abordados.

Puesto que la fabricación de una estructura p-i-n a una $T_{substrato} \leq 150^\circ C$ implicaba la utilización de materiales de inferior calidad (ver secciones 3.1.2, 3.2.3.a, 3.2.4.a, y 3.3.1), era de esperar que estos problemas se vieran amplificadas.

Por esta razón, parecía lógico que antes de abordar la tarea de preparar células sobre substratos plásticos, se llevase a cabo un exhaustivo análisis del comportamiento de esta nueva estructura p-i-n a baja temperatura. Para ello, el estudio debía llevarse a cabo empleando substratos del tipo Asahi-U. Solo de esta forma sería posible separar los posibles efectos negativos del soporte empleado.

4.3.1.a. Resultados preliminares. Dispositivo alta temperatura vs. dispositivo baja temperatura

Como se mencionó al inicio de este capítulo, para desarrollar una célula solar es necesario definir previamente la estructura p-i-n que se va a emplear, fijando las condiciones de preparación y el espesor de cada una de las láminas que la componen.

En relación con las condiciones de depósito, se emplearon aquellas correspondientes al material de referencia tipo P, I, N para $T_{substrato} < 150^\circ C$, recogidas en las tablas 3.26, 3.8, y 3.36 respectivamente. Hay que destacar que, como ocurriera con los dispositivos a $250^\circ C$, las células preliminares a baja temperatura empleaban un emisor frontal dopado con diborano, B_2H_6 .

En lo que al espesor respecta, el proceso de optimización del diseño de la estructura p-i-n a alta temperatura (ver sección 4.1.3), ya había demostrado que los valores de $d_I = 400 \text{ nm}$ y $d_N = 30 \text{ nm}$ se encontraban en torno a los óptimos, por lo que a priori esta parecía una buena elección. Sin embargo, la degradación observada en las propiedades eléctricas del a-SiC:H tipo P a baja temperatura, sugerían la necesidad de incrementar ligeramente d_P respecto del valor de referencia a $250^\circ C$, situado en 7.5 nm . En concreto, dicho espesor *se aumentó hasta los 15 nm*, asegurando así el correcto desarrollo de la región de carga espacial, y por tanto del campo eléctrico de arrastre.

Por otra parte, la experiencia adquirida en la optimización del proceso de fabricación de la estructura p-i-n en el PECVD bicámara (ver sección 4.1.2), también fue tenida en consideración. En este sentido, se tuvo especial cuidado en la limpieza de las cámaras, la termalización previa a cada depósito, y la correcta elección de $T_{substrato}$ para cada lámina, con objeto de minimizar la posible difusión de boro en el absorbedor.

Lámina	espesor (nm)	$T_{calefactor}$ ($^\circ C$)	p (mTorr)	RFP (W)	$R_{dopante}$	$C_{Metano-Gas}$	R_H
P	15	188	550	1.3	0.0015	0.6	-
I	400	188	400	1	-	-	4
N	30	179	550	1.3	0.007	-	4

Tabla 4.21: Resumen de las condiciones de depósito empleadas para la fabricación de la estructura p-i-n inicial a baja temperatura. Las temperaturas de calefactor empleadas corresponden a las siguientes temperaturas de substrato para cada lámina, $T_{substrato}^p = 143^\circ C$, $T_{substrato}^n = 136^\circ C$, $T_{substrato}^i = 130^\circ C$.

En la tabla 4.21 se resumen algunos de los parámetros más relevantes de las condiciones de preparación mencionadas para la célula solar inicial a baja temperatura.

Este dispositivo p-i-n preliminar resultaba ser equivalente a la célula @MF a 250°C, tanto por el dopante tipo P empleado, por los espesores de las distintas láminas de a-Si:H, así como por los "cuidados" en el proceso de depósito (ver sección 4.1.2.c). De este modo, el estudio comparativo de ambas estructuras p-i-n proporcionaría información sobre el efecto de la temperatura de depósito en su comportamiento fotoeléctrico.

En concreto, el análisis de las curvas de EQE desvelaba uno de los principales problemas encontrados en las células a baja temperatura, la limitada capacidad de colección para longitudes de onda largas (ver figura 4.48(a)). La respuesta más simple al origen de este inconveniente, estaba asociada a la necesidad de diluir el silano en hidrógeno. Si bien este proceso permitía reducir la densidad de defectos en el absorbedor, traía consigo un aumento de la energía de gap, con la consiguiente pérdida de absorción de los fotones menos energéticos (ver figura 3.2).

No obstante, la mayor concentración de hidrógeno obtenida en el a-Si:H y sus aleaciones a baja temperatura (incluso sin diluir), tenía un efecto positivo para longitudes de onda cortas. El emisor frontal también resultaba ser más transparente, y como consecuencia, la EQE para los fotones más energéticos era mejorada con respecto al dispositivo equivalente a 250°C.

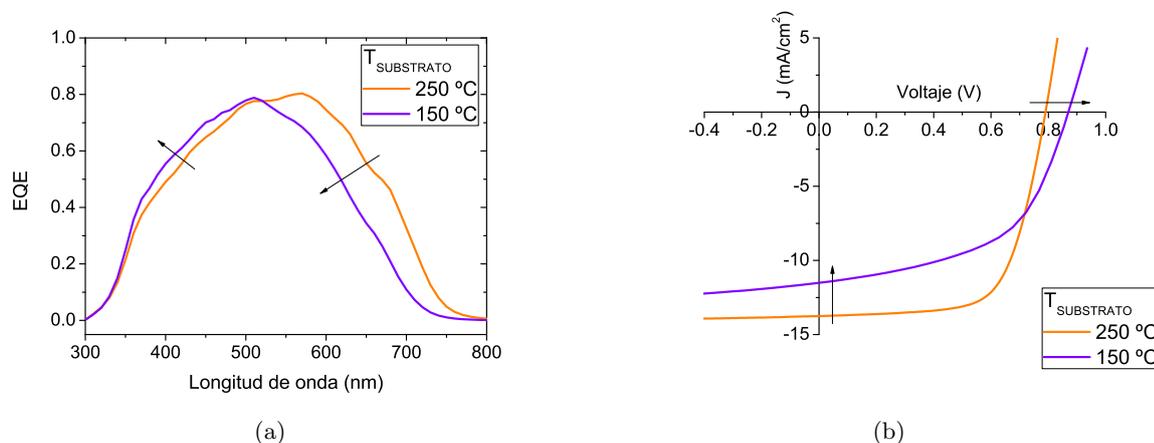


Figura 4.48: (a) Comparativa de la curva EQE obtenida para el dispositivo preliminar a baja temperatura, y su equivalente a alta temperatura. Destaca la pérdida de eficiencia para longitudes de onda largas, asociada en primera instancia a la menor absorbancia del a-Si:H intrínseco a baja temperatura. (b) Comparativa de la curva JV obtenida en iluminación para el dispositivo preliminar a baja temperatura, y su equivalente a alta temperatura. La menor captura de fotones de longitudes de onda larga produce una pérdida de J_{sc} . No obstante, el aumento en la E_{gap} del absorbedor, permite incrementar la V_{oc} . El principal inconveniente para obtener una buena eficiencia esta asociado a la baja R_{sc} .

El enorme impacto de las características optoelectrónicas del a-Si:H a baja temperatura en el comportamiento del dispositivo final, se hacía mucho más evidente al comparar las curvas JV en

iluminación (ver figura 4.48(b)).

Así, por ejemplo, la mencionada pérdida de absorbancia para longitudes de onda largas, producía una importante disminución de la J_{sc} en la célula a 150°C. No obstante, el aumento de la E_{gap} del absorbedor traía consigo un incremento de la tensión de circuito abierto (ver ecuación 2.53), que con un valor $V_{oc}=0.870 V$ se convertía en el más alto obtenido para nuestros dispositivos p-i-n (independientemente de la temperatura de fabricación).

Desafortunadamente, este resultado no evitaba que la baja corriente en el punto de máxima potencia, limitase su eficiencia a un modesto $\eta = 5.34 \%$. Sin embargo, el origen del pobre valor de J_{max} no podía asociarse exclusivamente a la J_{sc} . En esta ocasión, el problema provenía también de la bajísima resistencia de cortocircuito de la célula solar.

El estudio de R_{sc} mediante el método VIM, había demostrado ser una excelente herramienta para la detección de pérdidas en la estructura p-i-n (ver sección 4.1). Dado que en los dispositivos a baja temperatura era precisamente R_{sc} el parámetro que limitaba el rendimiento, parecía obligada su caracterización con el sistema de medida de curvas JV con luz monocromática. Por esta misma razón, estas células constituían un excelente caso para la aplicación de las ecuaciones del modelo de Merten-Asensi et al. (ver sección 2.3.2.e). De esta forma, sería posible extraer una mayor cantidad de información del diagrama VIM, proporcionando así una descripción más completa de los problemas de la estructura de a-Si:H.

4.3.1.b. Diagrama VIM con luz monocromática. Aplicación del modelo de recombinación en el absorbedor

Dependencia del mu-tau efectivo con la longitud de onda

Al observar el diagrama VIM del dispositivo a baja temperatura, se hacía evidente que el valor de R_{sc} presentaba una fuerte dependencia espectral. Sin embargo, al contrario de lo que se había observado en las células solares a 250°C (al menos en el dispositivo equivalente @MF), en esta ocasión la R_{sc} empeoraba claramente para longitudes de onda largas (ver figura 4.49(a)).

Este resultado dejaba claro que, los problemas de colección en el dispositivo, no tenían su origen en la existencia de una interfaz p-i defectuosa. Al comparar la característica JV medida para cada λ (ajustando el nivel de irradiancia para obtener la misma J_{sc}), podía observarse claramente, como el factor de forma se deterioraba de forma dramática para el caso en el que se empleaba luz roja ($\lambda = 627 nm$). De hecho, el fenómeno era de tal magnitud que, inclusive la V_{oc} obtenida bajo este tipo de iluminación resultaba ser ligeramente inferior a la registrada para el resto de longitudes de onda (ver figura 4.49(b)).

Estas dos observaciones evidenciaban la existencia de un importante aumento de la recombinación al iluminar con luz roja. La gravedad del problema sugería que en este caso podía resultar interesante profundizar en el estudio del diagrama VIM, aplicando para ello algunas de

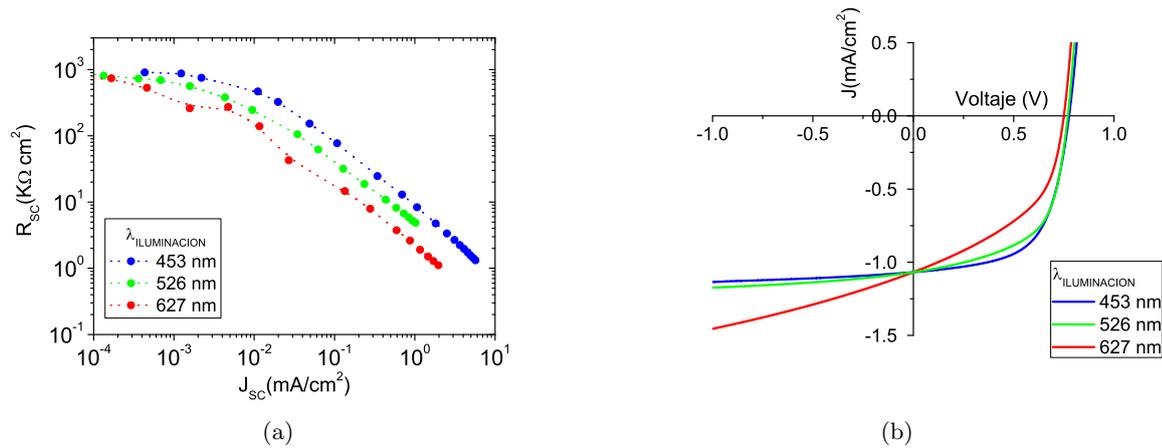


Figura 4.49: (a) El diagrama VIM con luz monocromática, refleja una importante disminución del valor de R_{sc} al aumentar λ . (b) Comparativa de curvas JV en iluminación obtenidas para distintas longitudes de onda de iluminación. El nivel de irradiancia ha sido ajustado en cada caso para que el valor de J_{sc} coincida. Es posible observar una importante pérdida de FF para longitudes de onda largas.

las ecuaciones del modelo de recombinación en el absorbedor de Merten-Asensi et al.

Así por ejemplo, mediante la ecuación 2.52 (previa determinación de V_{bi}), podía demostrarse que el producto movilidad-tiempo de vida efectiva de los portadores de carga fotogenerados, $\mu\tau_{eff}$, llegaba a mostrar variaciones de cerca de un orden de magnitud en función de la λ de iluminación empleada (ver figura 4.50(a)). Pero, ¿cual podía ser el origen de este efecto?

A priori, el valor de $\mu\tau_{eff}$ está ligado a la densidad de enlaces no saturados en el absorbedor. Ello implicaría que, variaciones tan importantes en la capacidad de colección con λ , se deberían al crecimiento de una lámina intrínseca muy heterogénea, en la que la concentración de defectos aumentaría paulatinamente al alejarnos de la unión frontal, algo que resultaba francamente improbable.

Sin embargo, el debilitamiento del campo eléctrico de arrastre, F , en la zona media del absorbedor, podía inducir un comportamiento análogo al observado. Cuanto menor fuera la intensidad del campo eléctrico, mayor sería la probabilidad de que los portadores de carga fotogenerados fueran capturados en los enlaces no saturados, afectando directamente al $\mu\tau_{eff}$. Puesto que la movilidad de los huecos es inferior que la de los electrones, los primeros se convertirían en el factor limitante. De esta forma, cuanto más lejos del emisor frontal fueran generados los portadores de carga, una mayor cantidad de huecos acabarían recombinándose en la región de campo eléctrico débil, explicando así la degradación observada para longitudes de onda largas.

Esta hipótesis se encontraba respaldada por el deterioro observado en las propiedades eléctricas de los emisores fabricados a baja temperatura. Considerando que la calidad de la lámina P era la principal responsable de la correcta colección de los huecos, resultaba evidente que la

energía de activación del emisor frontal era insuficiente (ver tabla 3.26). Este hecho, sugería la necesidad de modificar el límite propuesto por Schropp y Zeman para este parámetro, a la hora de establecer si un a-SiC:H tipo P posee calidad de dispositivo ($E_A \leq 0.5$ eV). El nuevo valor máximo, debía estar más próximo al empleado en los dispositivos fabricados a 250°C, tal y como se recoge en la tabla 3.11.

Dependencia del mu-tau efectivo con el nivel de irradiancia

Además de la dependencia espectral del $\mu\tau_{eff}$, la figura 4.50(a) permitía detectar la existencia de una importante evolución de este parámetro con J_{sc} , y más concretamente con el nivel de irradiancia, E . En concreto, la representación en escala lineal de esta dependencia para el caso particular en el que se iluminaba con luz azul ($\lambda = 453$ nm), mostraba dos regiones claramente diferenciadas (ver figura 4.50(b)).

Así por ejemplo, para bajos niveles de irradiancia, el mu-tau efectivo mejoraba progresivamente al incrementar la intensidad luminosa. Como se indicó en la sección 4.1.3.c, la explicación a este fenómeno ya había sido proporcionada por Asensi et al.[29] El análisis del comportamiento del dispositivo basándose en simulaciones numéricas, le había permitido relacionar este efecto con la existencia de defectos cargados en las interfaces p-i e i-n. Según Asensi et al., dichos defectos debilitarían el campo eléctrico en el absorbedor, y provocarían que el cálculo del $\mu\tau_{efectivo}$ subestimase el verdadero producto mu-tau del material intrínseco ($\mu\tau_{lámina} \sim 1 \cdot 10^{-7}$ cm²/V).

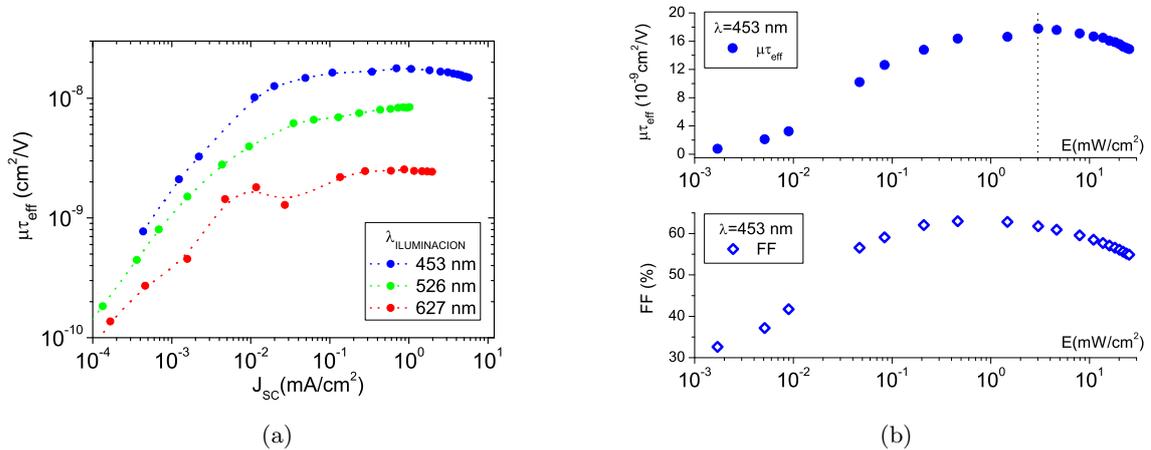


Figura 4.50: (a) Dependencia del mu-tau efectivo con la longitud de onda. El $\mu\tau_{efectivo}$ de los portadores en el absorbedor, podía llegar a variar casi un orden de magnitud en función de las condiciones de iluminación empleadas (b) Dependencia del mu-tau efectivo con el nivel de irradiancia. Para niveles bajos de intensidad luminosa el $\mu\tau_{efectivo}$ parece incrementarse, probablemente asociado a la neutralización de los defectos cargados próximos a las interfaces. Para niveles altos de irradiancia, la acumulación de carga en los estados localizados, explicaría la pérdida de $\mu\tau_{efectivo}$, que se refleja también en el FF.

Un aumento en el nivel de irradiancia, significaría un incremento de la concentración de

portadores de carga libres disponible. Aquellos con signo opuesto al de los defectos cargados, se recombinarían rápidamente como consecuencia de la interacción columbiana, provocando simultáneamente la neutralización de los enlaces no saturados. De esta forma, *el campo eléctrico se volvería progresivamente más homogéneo, influyendo positivamente en el valor del $\mu\tau_{efectivo}$, tal y como se observa en la figura 4.50(b)-superior.*

Asensi et al. sugería además que, con una intensidad luminosa suficientemente alta, el campo eléctrico del dispositivo quedaría completamente restaurado, lo que conduciría a la obtención del $\mu\tau_{lámina}$. Sin embargo, para altos niveles de irradiancia, el $\mu\tau_{efectivo}$ de nuestra célula solar mostraba una tendencia que parecía contradecir esta última hipótesis.

En concreto, para el caso de iluminación con luz azul, *el producto movilidad-tiempo de vida efectivo de los portadores se degradaba claramente para valores de $E \geq 1 \text{ mW/cm}^2$. Este deterioro que se reproducía para el resto de longitudes de onda analizadas, también podía observarse en otros parámetros como el factor de forma de la curva JV, o inclusive en la evolución de la EQE.*

Así pues, parecía evidente que en este intervalo de irradiancias, entraba en juego algún otro mecanismo que impedía la recuperación total del campo eléctrico. En concreto, ya se comentó en la sección 4.1.1, que las colas de banda del a-Si:H intrínseco constituyen estados localizados donde los portadores fotogenerados pueden quedar *inmovilizados*. Esta densidad de *carga atrapada, apantallaría el campo eléctrico de arrastre*, y reduciría la capacidad de colección del dispositivo. Considerando que la cantidad de portadores en las colas de banda sería mayor al incrementar el nivel de intensidad luminosa, este fenómeno explicaría el deterioro observado.

Hay que destacar en este punto que, pese a no haber sido mencionado anteriormente, el estudio de la distorsión del campo eléctrico utilizando las ecuaciones simplificadas del modelo de Merten-Asensi et al., implicaba a priori sobrepasar los límites de validez del propio modelo. Como ya se mostró en la sección 2.3.2.e, la aproximación de campo uniforme era necesaria para resolver las ecuaciones del dispositivo. Por tanto, el análisis efectuado sobre la base de la evolución del $\mu\tau_{eff}$ podía ser erróneo.

No obstante, al menos en lo referente al comportamiento para niveles altos de irradiancia, existían indicios claros de que la degradación mostrada por el $\mu\tau_{eff}$, se correspondía con una pérdida real en la capacidad de colección de la célula solar. Así, por ejemplo, la evolución del *FF* parecía reproducir con exactitud este fenómeno (ver figura 4.50(b)-inferior), del cual era posible obtener una evidencia más directa, analizando meticulosamente las curvas JV.

Cómo se mostró durante la validación del sistema de medida de la característica JV bajo luz monocromática, la forma de la curva dJ/dV vs. V proporciona información sobre la dependencia de la corriente fotogenerada con la tensión externa (ver sección 2.3.4.b). Obviamente, en un dispositivo p-i-n basado en un mecanismo de arrastre de portadores esta dependencia existe

siempre, pues el campo eléctrico se ve reducido al polarizar en directa la célula solar. Ahora bien, si el nivel de irradiancia estaba provocando un debilitamiento adicional del campo eléctrico, entonces este efecto se reflejaría en una dependencia de $dJ/dV(V)$ aún más acusada.

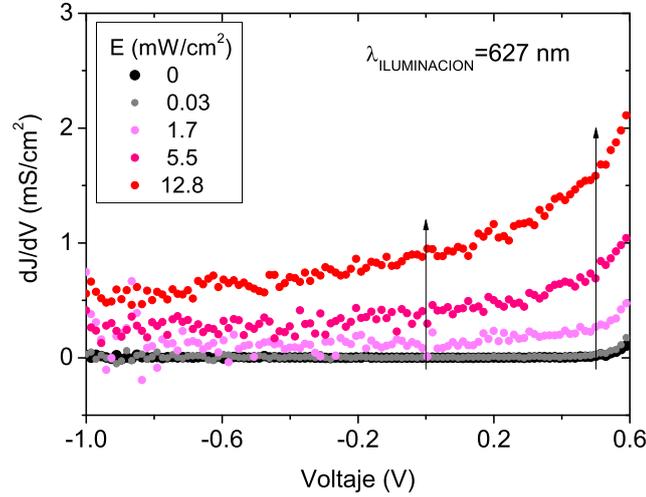


Figura 4.51: Evolución de la función dJ/dV para niveles de irradiancia altos. La mayor curvatura observada en polarización directa al incrementar la intensidad luminosa, sugiere el debilitamiento del campo eléctrico, corroborando los resultados extraídos de la evolución del $\mu\tau_{efectivo}$

Efectivamente, la representación de dJ/dV para luz roja (y en general para el resto de λ de iluminación empleadas), mostraba un progresiva traslación vertical al incrementar el nivel de intensidad luminosa. En el punto de cortocircuito ($V = 0$), esta evolución indicaba un aumento de la recombinación en el absorbedor, ocasionado por la existencia de una mayor cantidad de portadores fotogenerados (recuérdese que $R_{sc}=1/(dJ/dV)_{V=0}$). Lo que resultaba realmente interesante era el hecho de que, *la curvatura mostrada por dJ/dV para voltajes positivos, se volvía más acusada para niveles de irradiancia altos* (ver figura 4.51). Este resultado solo podía significar que la capacidad de colección de portadores en torno al punto de máxima potencia, se veía mermada al aumentar la intensidad de iluminación. Así pues, el debilitamiento del campo eléctrico quedaba confirmado.

No contentos con esto, la aplicabilidad del modelo de recombinación en el absorbedor sería posteriormente puesta a prueba mediante el ajuste de las curvas JV medidas para el diagrama VIM. Además, la *función de colección y EQE teóricas*, fueron comparadas con la EQE experimental, lo que permitiría validar el comportamiento descrito por $\mu\tau_{eff}$ para bajos niveles de irradiancia.

Como resultado de este estudio se concluiría que, al menos cualitativamente, las ecuaciones simplificadas permitían extraer datos fiables sobre el comportamiento del dispositivo, inclusive en casos tan extremos como este (véase Apéndice 5.1).

4.3.1.c. Optimización de la estructura p-i-n a baja temperatura

El análisis de los dispositivos depositados a temperaturas inferiores a 150°C sobre Asahi-U, había mostrado que el deterioro en las características eléctricas de los emisores P y N, así como los cambios en las propiedades ópticas de la capa I, tenían importantes efectos en su eficiencia.

El diagrama VIM con luz monocromática, combinado con el modelo de Merten-Asensi et al., había permitido detectar la existencia de importantes deficiencias en su capacidad de colección, asociadas fundamentalmente a la debilidad del campo eléctrico de arrastre.

Además, estos problemas parecían intensificarse de manera importante cuando las condiciones de medida se aproximaban a aquellas en las que habitualmente trabaja un dispositivo fotovoltaico, esto es, niveles de irradiancia altos, y polarización directa.

Obviamente, la solución ideal a este problema pasaba por el desarrollo de materiales para la fabricación de emisores que, manteniendo las propiedades ópticas, mejorasen de forma apreciable sus características eléctricas. Desafortunadamente, como ya se mencionó en la sección 3.2.3.a, esto implicaba necesariamente la utilización de niveles de dilución en hidrógeno muy superiores a los valores máximos soportados por el sistema de bombeo de nuestro reactor PECVD.

No obstante, la experiencia obtenida en células solares a alta temperatura, ya había demostrado que pequeñas modificaciones en el diseño de la estructura p-i-n podían conducir a un aumento de su rendimiento. Sobre la base de este conocimiento, se propusieron dos pequeños cambios que pretendían conseguir una ligera optimización del dispositivo a 150°C.

<i>ID</i>	<i>Espesor capa P</i> (nm)	<i>Espesor capa I</i> (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	<i>FF</i> (%)	η (%)
@MI	15	400	11.51	0.870	53.3	5.34
@NX	7.5	300	12.39	0.861	55.7	5.94

Tabla 4.22: *Parámetros característicos en iluminación para los dispositivos a baja temperatura antes y después del reajuste de los espesores en la estructura p-i-n. El valor de d_N no fue modificado. La optimización basándonos en la experiencia obtenida a 250°C, permitió mejorar la eficiencia final. Únicamente el valor de V_{oc} parecía verse afectado negativamente, como consecuencia, del menor espesor del emisor frontal.*

En primer lugar, se propuso reducir el espesor del emisor frontal con objeto de incrementar la *EQE* del dispositivo para longitudes de onda cortas. De esta forma, una mayor cantidad de portadores serían fotogenerados en las proximidades de la unión *p-i*, donde los huecos serían fácilmente colectados, y así podrían contribuir de forma efectiva a J_{max} .

El lado negativo de este ajuste, estaba asociado a que la reducción del espesor del emisor frontal podía conllevar un debilitamiento aún más acusado del campo eléctrico de arrastre. Para compensarlo, se efectuó un reajuste adicional del espesor del absorbedor. Como ya se demostró en

la sección 4.1.3.d, una menor separación entre los emisores permite mejorar el factor de forma de la células solares, a costa eso sí, de una ligera disminución en la absorción de fotones de longitudes de onda largas.

Como resultado de estas modificaciones en la estructura p-i-n a baja temperatura, la eficiencia máxima de los dispositivos escalaba hasta valores muy *próximo al 6 %*. En general, todos los parámetros característicos de la curva JV en iluminación mostraban una cierta mejoría (ver tabla 4.22). Así, por ejemplo, el incremento en J_{sc} hacía evidente la efectividad de la reducción de la absorbancia del emisor frontal. Por su parte, la intensificación del campo eléctrico de arrastre gracias al reajuste del absorbedor, quedaba patente en el *aumento de la R_{sc} desde los 415 hasta los $530 \Omega \cdot cm^2$* , así como en la tensión en el punto de máxima potencia, V_{max} , que *se incrementaba desde los 0.63 a los 0.64 V*.

Únicamente la tensión de circuito abierto se reducía ligeramente, probablemente como consecuencia del menor espesor del emisor frontal que, en esta ocasión, había sido desarrollado empleando trimetilboro como gas dopante (siguiendo las condiciones de depósito presentadas en la tabla 3.29).

Ciertamente, el rendimiento final de nuestro mejor dispositivo a una $T_{substrato} \leq 150^\circ C$, seguía quedando lejos del récord obtenido a alta temperatura. No obstante, la estructura p-i-n poseía una calidad suficiente como para permitir explorar la aplicación sobre otro tipo de sustratos más económicos, como es el caso de los sustratos plásticos flexibles, cumpliendo así con uno de los grandes objetivos propuesto en este trabajo.

4.3.2. Células p-i-n depositadas sobre sustratos plásticos flexibles

En el apartado anterior, se había efectuado un análisis detallado del comportamiento de la célula solar fabricada a baja temperatura sobre el sustrato de referencia Asahi-U. Este trabajo había permitido aislar los problemas asociados a la propia estructura p-i-n, y nos colocaba en disposición de estudiar cual era el efecto del uso de sustratos de bajo coste en la eficiencia del conjunto.

Dado que todas las láminas de a-Si:H eran depositadas a una $T_{sustrato} \leq 150^\circ C$, la experimentación con soportes plásticos era viable. Considerando el interés tecnológico que, como se comentó al inicio de este capítulo, tiene la utilización de este tipo de sustratos, se trabajó hacia el desarrollo del primer dispositivo flexible.

4.3.2.a. Resultados preliminares

Elección del sustrato flexible. Características del ITOPET60

La experiencia adquirida en la fabricación de células solares sobre sustratos no comerciales (ver capítulo 4.2) había permitido evaluar las dificultades que pueden encontrarse al desarrollar dispositivos sobre soportes diferentes al Asahi-U. Además, en dicho estudio quedaba patente la relevancia que las propiedades del OCT empleado tienen en el rendimiento de la célula solar. Así pues, parecía evidente que este tipo de efectos se reproducirían en la transición del Asahi-U al sustrato plástico.

No obstante, en este último caso había que considerar problemas añadidos derivados del uso de un soporte flexible. Uno de los más relevantes estaba asociado a la posible existencia de diferencias entre el coeficiente de expansión térmico del sustrato plástico, $\beta_{sustrato}$, y de la lámina de OCT depositada sobre el mismo, $\beta_{lámina}$. De existir estas diferencias, el enfriamiento del conjunto plástico/OCT tras la pulverización de este último originaría en el mismo una tensión, ε , que en última instancia provocaría el curvamiento del sustrato [76] [77]. Esta tensión podría verse además incrementada por la propia tensión intrínseca del material depositado, $\varepsilon_{intrínseca}$, obedeciendo a la siguiente expresión[78]

$$\varepsilon = (\beta_{lámina} - \beta_{sustrato}) \cdot \Delta T + \varepsilon_{intrínseca} \quad (4.2)$$

Efectivamente, este efecto de curvamiento fue observado en la pulverización de láminas de AZO sobre plástico PET, lo que suponía a priori un grave obstáculo para el correcto crecimiento de la estructura p-i-n en el reactor PECVD. Por otra parte, la utilización de un sustrato plástico/OCT tensionado podía poner en entredicho la estabilidad mecánica de la célula solar final.

Por estos motivos, se decidió recurrir inicialmente al uso de un soporte comercial que permitiese posponer la resolución de este problema. En concreto, se empleó un substrato PET/ITO desarrollado por la empresa Visiontek. Las características más relevantes proporcionadas por el suministrador se muestran en la tabla 4.23.

<i>Substrato</i>	<i>Resistencia</i> (Ω/\square)	<i>T en visible</i> (%)	<i>Factor dispersión</i> (%)
ITOPET60	60	>80	<2.5

Tabla 4.23: *Propiedades más relevantes del substrato comercial ITOPET60 de Visiontek*

La combinación PET/ITO resolvía los problemas asociados al posible curvamiento del substrato gracias a que los coeficientes de expansión de ambos materiales resultaban ser muy similares (ver tabla 4.24) [79] [80] [81].

<i>Material</i>	<i>Coefficiente de expansión térmico</i> ($10^{-6} K^{-1}$)
PET	12
ITO	8.5-10
AZO	4.75
a-Si:H	1.9

Tabla 4.24: *Valores típicos para el coeficiente de expansión térmica de los materiales involucrados en el desarrollo de dispositivos p-i-n*

Sin embargo, este substrato presentaba a priori ciertos inconvenientes relacionados con el OCT empleado. El primero de ellos, estaba asociado a la posible degradación del ITO durante el proceso de depósito de la estructura p-i-n. Este problema ya se había visto en los dispositivos fabricados sobre substratos Corning/ITO a alta temperatura (ver sección 4.2.1). Sin embargo, dado que el emisor frontal de la célula solar no empleaba dilución en hidrógeno, y los estudios realizados sobre la reducción química en diferentes OCTs [74] y en particular en el ITO [42], mostraban una clara minimización de su impacto al disminuir la temperatura, parecía que este problema podía obviarse.

Por el contrario, las consecuencias de la elevada resistencia de hoja de este OCT (ver tabla 4.23) no podían evitarse en modo alguno. Esto supondría a posteriori un importante lastre para la obtención de eficiencias similares a las alcanzadas sobre Asahi-U. Aún así, la investigación seguía resultando de gran interés, pues el objetivo principal consistía en poner a prueba la tecnología y verificar que esta era funcional.

El problema de la falta de adherencia de la estructura de a-Si:H. El *peel-off*

Tras depositar la mejor estructura p-i-n a baja temperatura sobre el sustrato comercial PET/ITO se confirmaban las sospechas de que la transición desde el Asahi-U no resultaría un asunto trivial. En esta ocasión el problema era realmente serio, pues el silicio amorfo no presentaba adherencia suficiente sobre el sustrato flexible.

Una vez la célula solar era extraída de la esclusa de carga del reactor PECVD, el depósito p-i-n mostraba pequeñas regiones donde el a-Si:H adquiría un aspecto agrietado y podía despegarse con suma facilidad. Al cabo de unos minutos, esas pequeñas regiones se habían extendido por toda la superficie del sustrato de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, eliminando así la posibilidad de finalizar ninguna célula solar.

Este problema de delaminación del silicio amorfo, denominado en inglés como *peel-off*, tiene su origen en las tensiones anteriormente mencionadas, que surgen entre el sustrato PET/ITO y la estructura p-i-n depositada. Cuando el estrés supera un valor crítico, aparecen grietas perpendiculares a la dirección de la tensión, que atraviesan el dispositivo, resquebrajando el depósito de silicio amorfo. [76].

Sin embargo, aunque el efecto de las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del conjunto PET/ITO (considerando que tiene valores similares) y el a-Si:H no son despreciables (ver tabla 4.24), lo cierto es que su contribución en la ecuación 4.2 es típicamente inferior al 10 % del total [78]. Así pues, era la tensión intrínseca del silicio amorfo, $\varepsilon_{intrínseca}$, la responsable de la delaminación de la estructura p-i-n.

Como ya se mencionó en la subsección 3.1.2.c, esta $\varepsilon_{intrínseca}$ surge de la repulsión coulombiana entre los átomos de hidrógeno incorporados en la estructura del a-Si:H, de ahí que el fenómeno adquiriera una mayor importancia en aquellos casos en los que el SiH_4 era diluido en H_2 (que en este trabajo se restringe al caso del material intrínseco a $T_{sustrato} \leq 150^\circ C$). Ahora bien, ¿por qué entonces este tipo de problemas de delaminación no se presentaban en los dispositivos crecidos a baja temperatura sobre Asahi-U? La respuesta a esta incógnita probablemente no fuera única.

- En primer lugar, parece existir una relación directa entre la morfología del soporte empleado y el estrés en la red del silicio amorfo [78] [82] [83]. La utilización de un sustrato con una cierta textura, ofrece un espacio para la relajación de la tensión intrínseca del a-Si:H depositado sobre el mismo. Esta reducción del estrés sería más importante cuanto menor fuera la anchura del patrón dibujado en la superficie del sustrato.
- Por otra parte, y muy ligado al aspecto morfológico, algunos autores hacen relación a la existencia de un efecto de *anclaje* que surge en aquellos sustratos con una mayor rugosidad superficial, como consecuencia de que aumenta el área de contacto [84] [85]. Esta mayor

superficie en el sustrato rugoso, se traduciría en última instancia en una mayor adherencia de la película depositada.

- Para finalizar, y haciendo referencia a la discusión de los resultados extraídos del análisis de los dispositivos crecidos sobre sustratos de laboratorio (ver subsección 4.2.2.d), si la naturaleza química de la superficie podía modificar el crecimiento del silicio amorfo, era más probable que de alguna forma también influyera en la adherencia final de la estructura p-i-n, hecho este en el que profundizaremos más adelante.

4.3.2.b. Solución al problema de la delaminación en el sustrato PET/ITO

Limpieza del sustrato PET/ITO

Aunque el soporte proporcionado por la empresa Visiontek venía provisto de dos películas protectoras que evitaban la contaminación de la superficie, se contempló la posibilidad de que fuera necesario algún tipo de limpieza previa con objeto de mejorar la adherencia. Sin embargo, todas las limpiezas experimentadas parecían ser contraproducentes, dejando en el sustrato marcas que podían ser observadas a simple vista. La adherencia de la estructura p-i-n no mostró mejoría alguna en estos casos, de manera que se desechó esta hipótesis.

Disminución de la tensión intrínseca del a-Si:H

La segunda opción que se barajó consistía en atacar el problema de raíz, es decir, en tratar de disminuir la tensión intrínseca del silicio amorfo crecido. El mecanismo preciso que controla esta $\varepsilon_{intrínseca}$ sigue sin estar claro a día de hoy, pues en él intervienen múltiples factores como la estructura del material crecido, la cantidad de hidrógeno contenido en ella, la forma en la que este hidrógeno se ha incorporado en la red, e incluso el espesor de la película de a-Si:H. No obstante, de la revisión de la bibliografía [86][87] [88] [89] [81] [90] [91] [92], parece que en principio pueden extraerse al menos dos conclusiones:

- En primer lugar, que parece clara la existencia de una relación directa entre la calidad del silicio amorfo depositado y la tensión compresiva que existe en la lámina. El ataque selectivo del hidrógeno en la superficie del material en crecimiento, conlleva una reorganización de la red de silicio, dando lugar a una estructura más organizada, compacta, pero también con una mayor $\varepsilon_{intrínseca}$.
- En segundo lugar, que la incorporación de hidrógeno en la red del silicio amorfo formando agrupaciones similares a las que se dan en los microhuecos, es decir, enlaces del tipo Si-H₂ y Si-H₃, favorecen la formación de tensiones dentro de la red. Estas tensiones se originarían

por la interacción entre los hidrógenos atómicos y se propagarían a continuación por el resto de la red del a-Si:H.

En el caso bajo estudio (es decir, $T_{\text{substrato}} \leq 150^\circ\text{C}$ y dilución en H_2), ambos factores se daban simultáneamente. Por una parte, la elevada dilución permitía obtener una estructura más ordenada y con ello un producto movilidad-tiempo de vida de los portadores alto (ver figuras 3.10(a) y 3.12(a)). Este fenómeno sugería un incremento de la tensión intrínseca del material asociado a los cambios estructurales.

Por otra parte, ya se mostró mediante espectroscopía infrarroja que la dilución del SiH_4 a estas temperaturas también conllevaba un incremento claro de la concentración total de hidrógeno, del que gran parte se incorporaba formando enlaces del tipo Si-H_2 (ver figuras 3.9(a) y 3.9(b)). Este aspecto quedaba claro al comparar el espectro FTIR de láminas intrínsecas con idénticos productos $\mu\tau$ pero fabricadas a 250°C sin dilución y a 140°C con dilución (véase figura 4.52).

Así pues, la combinación de estos dos puntos daba lugar a un valor de $\epsilon_{\text{intrínseca}}$ lo suficientemente grande como para producir la delaminación del dispositivo en el sustrato PET/ITO e incluso, como ya se comentó en la sección 3.1.2.c, también en el vidrio corning para espesores suficientemente grandes.

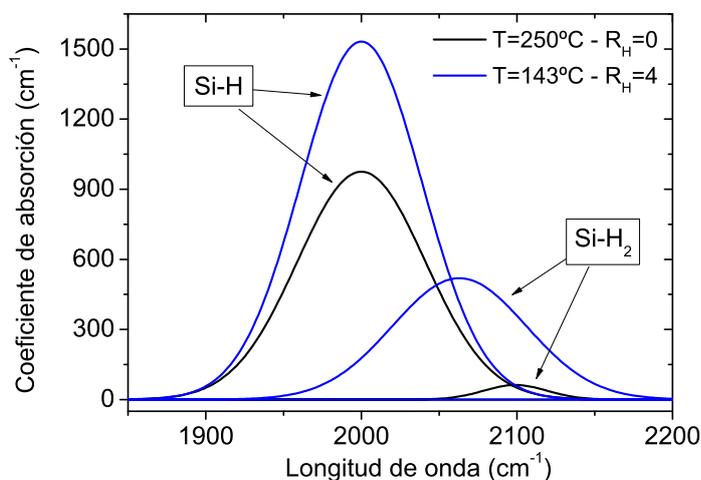


Figura 4.52: Comparación del espectro infrarrojo para láminas con $\mu\tau \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ fabricadas a alta y baja temperatura. Se muestra la descomposición del pico de absorción en torno a 2000 cm^{-1} . La necesidad de recurrir a la dilución en hidrógeno a temperaturas compatibles con el uso de sustratos plásticos, implica una elevada concentración de enlaces Si-H_2 en una estructura compacta, provocando un aumento de la tensión intrínseca.

Sin embargo, mediante la reducción del nivel de dilución era posible disminuir esta tensión intrínseca, a costa eso sí, de un claro empeoramiento en las propiedades optoelectrónicas del material. Este comportamiento de $\epsilon_{\text{intrínseca}}$ podría parecer contradictorio a la vista del espectro

FTIR del a-Si:H, pues una reducción de la dilución conllevaba un claro aumento de la concentración de enlaces Si-H₂ (ver figura 3.9(a)). No obstante, en ausencia de dilución, la estructura del material era muy porosa y poco compacta, dando lugar a un material heterogéneo [81] que, por tanto, tendría una mayor facilidad para relajar la tensión que pudiera originar la elevada concentración de enlaces Si-H₂.

Obviamente la ausencia de dilución no parecía ser una solución viable debido al pobre producto $\mu\tau$ del material en esas condiciones. Sin embargo, con tan sólo 20 sccm de H₂ (equivalente a $R_H=1$) era posible obtener un valor de $\mu\tau_{lámina} \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$. Este valor era análogo al encontrado en láminas degradadas de silicio amorfo fabricado a alta temperatura, lo que significaba que debía ser suficiente para poder obtener generación de corriente en el dispositivo fotovoltaico.

Así pues, fijado el límite inferior para el nivel de dilución en $R_H = ([H_2]/[SiH_4]) = 1$, se procedió a fabricar simultáneamente un dispositivo p-i-n sobre el sustrato PET/ITO, así como una pseudo-célula constituida por una lamina intrínseca de espesor idéntico al de la estructura p-i-n.

Tal y como se había propuesto, ambos dispositivos parecían presentar una buena adherencia, confirmando así la relevancia de la tensión intrínseca del a-Si:H crecido a la hora de fabricar dispositivos sobre sustratos flexibles. Sin embargo, aunque la pseudo-célula no mostraba síntomas de delaminación, la estabilidad de la estructura p-i-n parecía seguir en entredicho. De hecho, el dispositivo p-i-n mostraba pequeñas grietas transcurridos varios minutos, y aunque su evolución era lo suficientemente lenta como para permitir la evaporación de contactos metálicos, su caracterización eléctrica fue inviable.

Estos resultados sugerían que la introducción de la capa p-a-SiC:H incrementaba ligeramente el estrés en la estructura p-i-n. Además, la necesidad de que el sustrato atravesase la esclusa de carga, y fuera nuevamente termalizado antes de la fabricación de cada capa, podía estar contribuyendo a la generación de tensiones mecánicas extras.

Modificación de la superficie del ITO/PET60. El sustrato PET/ITO/AZO

Llegados a este punto, parecía necesario buscar una solución adicional que permitiese desarrollar células solares flexibles que fuesen mecánicamente estables. La estrategia propuesta consistía en combinar el control de la tensión intrínseca del absorbedor mediante la reducción de la dilución, con la modificación de la superficie de contacto del sustrato PET/ITO con objeto de incrementar la adherencia de la estructura p-i-n.

Para conseguir esto, se recurrió a una solución similar a la empleada con los dispositivos crecidos sobre sustratos Asahi-U/AZO (ver sección 4.2.2.b). En este caso, se depositaría una delgada película de ZnO:Al sobre el PET/ITO comercial con la esperanza de que los cambios

producidos en la morfología y la estructura química de la superficie del sustrato tuviesen un efecto beneficioso en dicha adherencia.

Para ello, era necesario optimizar previamente el ZnO:Al a temperaturas compatibles con el uso de soportes flexibles. Esta investigación, realizado por la Dra. Susana Fernández Ruano ⁸, determinaría que las condiciones óptimas de preparación del AZO pulverizado sobre plásticos tipo PET, a una $T_{\text{sustrato}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondían a una $P=5\text{ mTorr}$, una *distancia blanco-sustrato* de 7.4 cm , y una $RFP=45\text{ W}$ [93]. Bajo dichas condiciones, el tamaño de grano del AZO alcanzaba un valor máximo de 32 nm , presentando una resistividad del orden de $\rho \approx 8.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y una transmitancia óptica en el visible del 77%.

Sobre la base de este trabajo, se procedió a la preparación, y posterior caracterización, de los sustratos PET/ITO/AZO en condiciones idénticas a las anteriormente descritas. En concreto, se depositaron *películas de ZnO:Al con espesores de 10, 70 y 140 nm*. De esta forma, se pretendía analizar la posible relación entre la adherencia de la estructura p-i-n y el espesor de AZO pulverizado.

El análisis superficial mediante microscopía AFM de esta serie de sustratos, revelaba un progresivo aumento de la rugosidad con el espesor de AZO depositado (ver figura 4.53(a)). Como se mencionó anteriormente, este fenómeno podía a priori favorecer un aumento de la adherencia de la estructura p-i-n aunque, siendo francos, la mejora debía ser pequeña dado el orden de magnitud de las variaciones en el RMS.

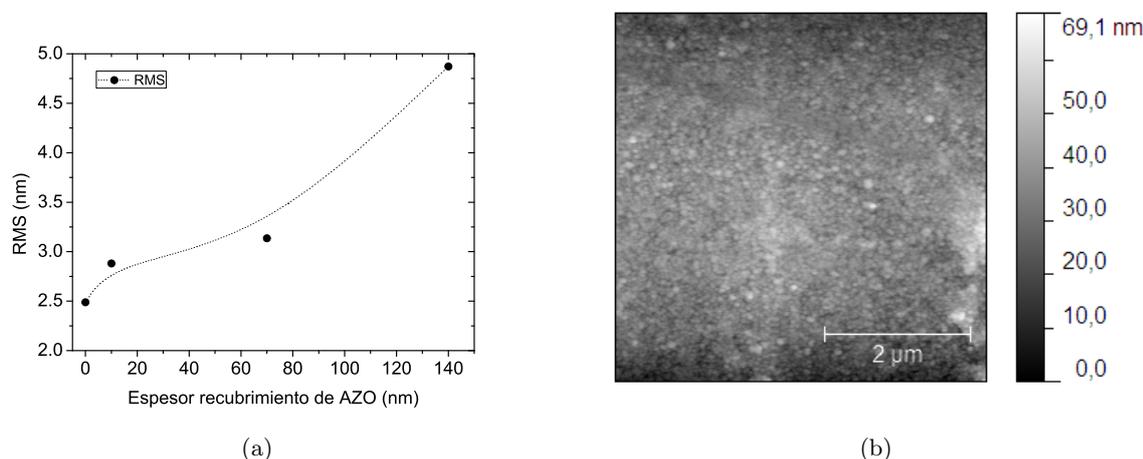


Figura 4.53: (a) Variación de la rugosidad del sustrato PET/ITO comercial en función del espesor del recubrimiento de AZO pulverizado. Existe un ligero aumento de esta rugosidad para recubrimientos más gruesos. (b) Imagen AFM de la superficie del sustrato PET/ITO/AZO para un espesor de 140 nm. El nuevo sustrato es esencialmente plano

⁸El autor y el director de esta memoria de investigación agradecen a la Dra. Susana Fernández Ruano, compañera del laboratorio de Dispositivos de Silicio Depositado, su colaboración en los resultados presentados en esta sección 4.3.2

Por su parte, el estudio mediante rayos X del sustrato PET/ITO/AZO, mostraba que el ZnO:Al pulverizado sobre el soporte comercial continuaba manteniendo sus propiedades estructurales. En el patrón de difracción era posible hallar el pico correspondiente a la orientación cristalina preferencial (002), proporcionando un tamaño de grano de 31.9 nm para el caso de la lámina de AZO más gruesa. Dicho pico no podía observarse en el caso de menor espesor como consecuencia de la extrema delgadez de la película de material pulverizado (ver figura 4.54).

Curiosamente, el diagrama de rayos X no mostraba ni un sólo pico de difracción asociado a las fases cristalinas del ITO [94][80][79]. Este resultado parecía indicar que el $In_2O_3:Sn$ comercial presentaba una estructura amorfa, lo que explicaba en parte la elevada resistencia de hoja del sustrato.

Este hecho era muy relevante, pues implicaba que se producía un importante cambio estructural en la superficie al realizar la transición al sustrato PET/ITO/AZO. Aunque el crecimiento del a-Si:H se considera que no es epitaxial, no se podía descartar el efecto beneficioso que la cristalinidad del AZO pudiera tener en la adherencia de la estructura p-i-n.

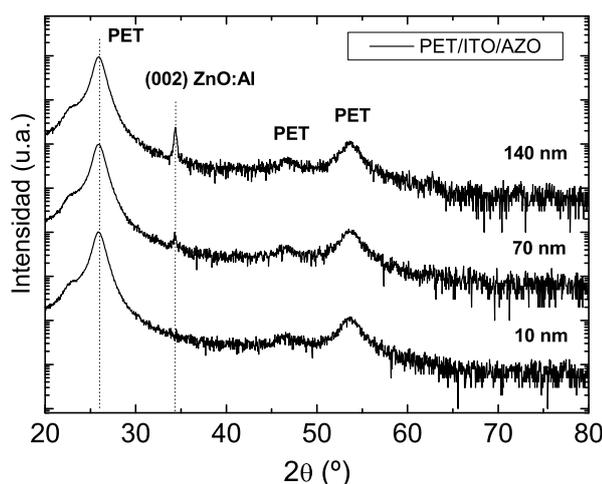


Figura 4.54: Espectro de difracción de rayos X del sustrato PET/ITO/AZO para diferentes espesores de recubrimiento. La ausencia de picos asociados al ITO delata su estructura amorfa. Por su parte, el AZO pulverizado continúa manteniendo una estructura cristalina. Para un recubrimiento de tan solo 10 nm, la resolución del equipo impide visualizar el pico (002).

En lo que a las propiedades ópticas se refiere, la delgada lámina de AZO debía provocar un aumento de la absorbancia, tal y como se había mostrado en la sección 4.2.2.b. Sin embargo, este fenómeno era despreciable en comparación con las pérdidas ópticas atribuibles al plástico PET en la región UV/VIS del espectro. Como se puede observar en la figura 4.55, el sustrato comercial PET/ITO mostraba una importante disminución de la transmitancia en comparación con el soporte de laboratorio Corning/ITO. Como veremos más adelante, este hecho tendría una importante repercusión en la corriente de cortocircuito, y por tanto en la eficiencia, de las células

solares a baja temperatura.

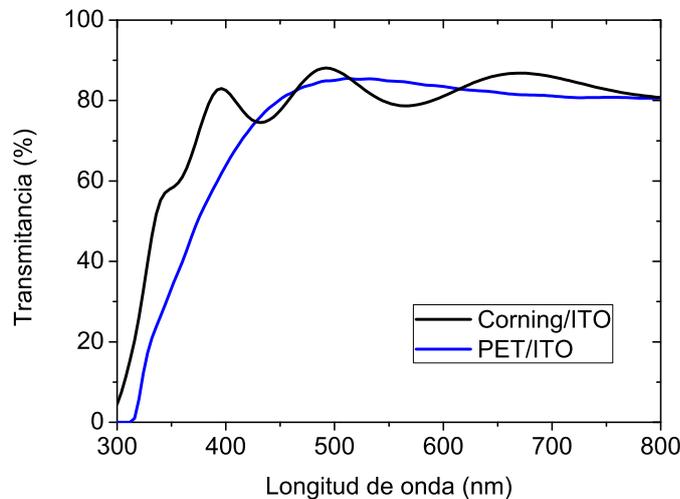


Figura 4.55: Comparativa de la transmitancia óptica del sustrato PET/ITO comercial y el sustrato de laboratorio Corning/ITO. Como se puede observar las pérdidas ópticas se incrementan especialmente en la región próxima al UV.

Para terminar, hay que señalar en relación con las propiedades eléctricas, que las posibles variaciones en la resistencia de hoja de los sustratos no pudieron ser determinadas mediante el método de las cuatro puntas. La flexibilidad del propio sustrato impedía su caracterización eléctrica sin que ello supusiera una perforación del OCT. En cualquier caso, el efecto del depósito de la lámina de AZO en la R_{hoja} de un sustrato comercial, ya fue previamente analizado en la sección 4.2.2.b. Considerando el orden magnitud de las variaciones encontradas en dicho estudio, era posible prever que su efecto sería despreciable en este caso, donde el sustrato comercial PET/ITO poseía una resistencia de hoja tan grande (ver tabla 4.23).

4.3.2.c. Estabilidad de la estructura p-i-n sobre sustratos PET/ITO/AZO

Una vez finalizada la caracterización de los nuevos sustratos PET/ITO/AZO, se procedió a la fabricación de dispositivos p-i-n empleando un nivel de dilución en el absorbedor de $R_H=1$, y recurriendo al soporte con el menor espesor de AZO, es decir 10 nm.

Como resultado se obtuvo una célula solar en la que los problemas de falta de adherencia parecían finalmente haberse resuelto por completo. Este dispositivo no mostraba el más mínimo síntoma de delaminación, incluso aunque fuera sometida a tensiones mecánicas mediante la flexión del mismo (ver figuras 4.56(a) y 4.56(b)). Además, la célula presentaba un comportamiento rectificante, y por tanto la capacidad de fotogenerar corriente eléctrica a pesar de la baja calidad del a-Si:H intrínseco empleado en el absorbedor.

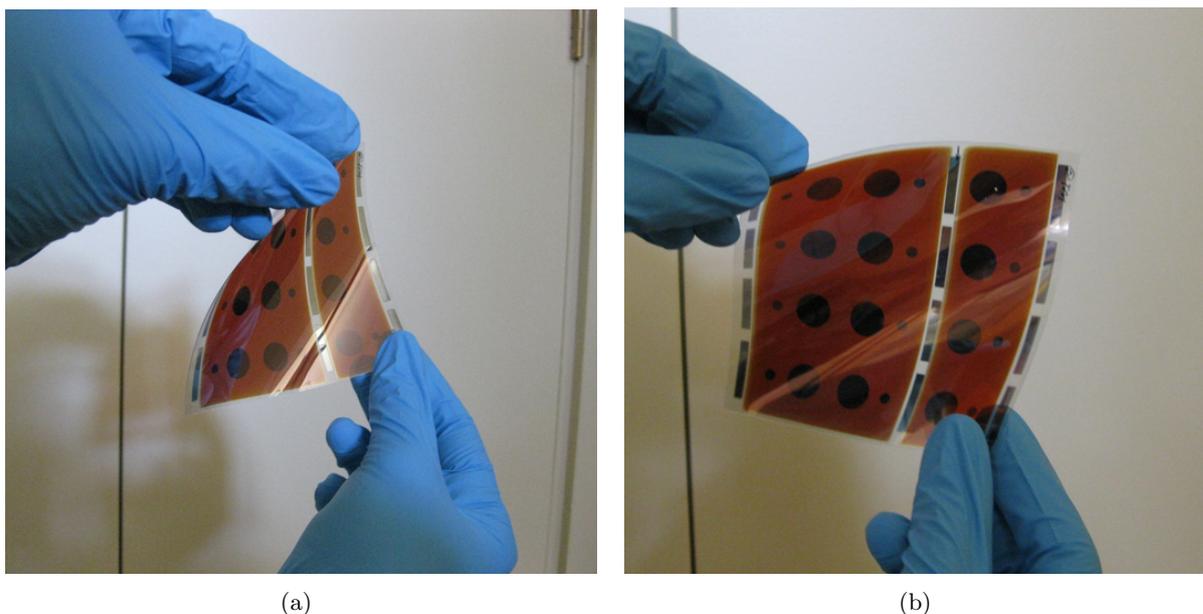


Figura 4.56: (a) y (b) Imagen de una estructura p-i-n depositada sobre un sustrato PET/ITO/AZO flexible. Los dispositivos terminados corresponden a los contactos metálicos circulares de 1 cm^2 . El depósito p-i-n de a-Si:H mostraba una buena adherencia, y soportaba sin problemas las tensiones mecánicas originadas al flexionar el sustrato.

Posible origen del aumento de la adherencia

Dado que los resultados de AFM no revelaban cambios importantes en la rugosidad entre el soporte PET/ITO/AZO con 0 y 10 nm de espesor de recubrimiento, la respuesta al aumento de la adherencia debía estar asociada al cambio en la naturaleza química de la superficie.

Como se mencionó en la subsección 4.2.2.d, diversos investigadores han demostrado que el crecimiento del silicio amorfo en lámina delgada puede verse afectado por la composición química del sustrato empleado [95] [96] [73] [50].

En nuestro caso, este fenómeno permitía explicar parcialmente los efectos beneficiosos encontrados en los dispositivos depositados sobre soportes Corning/AZO previamente expuestos a un plasma de $CF_4 + O_2$. Estos sustratos pre-tratados mostraban importantes cambios en su química superficial, y probablemente en su función de trabajo, φ . Como resultado, las células solares obtenidas mostraban una menor concentración de cortocircuitos, y una mayor estabilidad estructural a largo plazo de la estructura p-i-n de a-Si:H (ver sección 4.2.2.d).

Así pues, en el caso los dispositivos obtenidos sobre PET/ITO/AZO, existiría la posibilidad de que el aumento en la adherencia fuera una consecuencia del cambio de la φ de la superficie sobre la que tenía lugar el crecimiento.

En concreto, Graf von Harrach et al. [97] han sugerido que el crecimiento en lámina delgada,

cuya adherencia es habitualmente asociada a fuerzas de tipo van der Waals, podría además contar con una componente adicional fruto del intercambio de cargas a través de la interfaz sustrato/depósito. Estas fuerzas de tipo electrostático, cuyo orden de magnitud no sería despreciable, dependerían de las funciones de trabajo involucradas.

Más interesante aún puede resultar el trabajo de Li et al. [98], donde se realiza un análisis detallado de la fuerza de adhesión de una punta AFM en la superficie del cobre. Variando el plano cristalográfico expuesto, es posible observar que los cambios en la disposición de los átomos de Cu, conducen a cambios relevantes en la función de trabajo medida, que tienen un efecto directo en la fuerza de adhesión del AFM, siendo ésta mayor cuanto menor es el valor de φ .

Por tanto, aunque ciertamente no era posible establecer una relación directa entre dichos estudios y el caso bajo análisis, sí era posible entrever que el crecimiento en lámina delgada implicaba interacciones físico-químicas que no son del todo conocidas, y que pueden afectar el resultado final de manera notable.

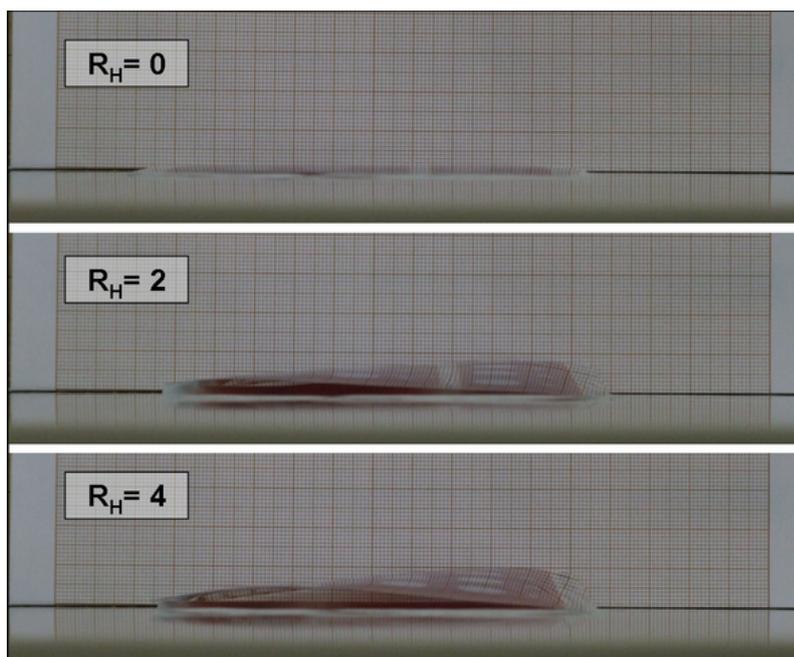


Figura 4.57: Al incrementar la dilución en hidrógeno del absorbedor, se produce un incremento en la tensión intrínseca de material que se traduce en el curvamiento del conjunto.

Búsqueda de la tensión intrínseca límite del a-Si:H sobre PET/ITO/AZO

Este primer dispositivo flexible suponía sin lugar a dudas un gran avance en nuestro objetivo por aprovechar las ventajas del a-Si:H en lo que al abaratamiento de los costes de producción se refiere.

Sin embargo, llegados a este punto, se hacía necesario afrontar el problema asociado a la

utilización de un absorbedor con un producto $\mu\tau$ muy por debajo del requerido para el desarrollo de un dispositivo fotovoltaico [38]. La resolución de este inconveniente, pasaba por determinar hasta que punto la mejora en la adherencia conseguida con el recubrimiento de AZO permitiría soportar la tensión intrínseca de un a-Si:H de mayor calidad.

Para responder a esta pregunta se desarrolló una serie completa de dispositivos p-i-n en la que el nivel de dilución R_H del absorbedor era variado *de 0 a 4* (valor máximo soportado por las bombas turbomoleculares del sistema PECVD). Para ello se recurrió nuevamente al sustrato PET/ITO/AZO con 10 nm de espesor.

Sorprendentemente la introducción de un pequeño recubrimiento de AZO permitía mejorar tanto la adherencia, que fue posible desarrollar células solares completamente funcionales en todos los puntos de la serie. De hecho, únicamente el dispositivo correspondiente al nivel máximo de dilución presentaba pequeñas regiones con grietas. No obstante, estas zonas donde había surgido la delaminación permanecían localizadas sin expandirse, hasta tal punto que transcurridos varios meses desde la fabricación, la estructura p-i-n seguía manteniendo su integridad en más de un tercio de la superficie total de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ (ver figura 4.58(a)).

Por tanto, el recubrimiento con AZO permitía fabricar un dispositivo p-i-n empleando un absorbedor con un producto $\mu\tau_{\text{lámina}} \sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/V$. Obviamente, los cambios estructurales en la red del silicio amorfo seguían provocando un importante aumento de la tensión intrínseca en el material. Sin embargo, este hecho se traducía ahora en un progresivo curvamiento del sustrato PET/ITO/AZO al aumentar el nivel de dilución, tal y como se muestra en la figura 4.57.

En dicha secuencia de imágenes, es posible observar además la progresión de la altura máxima alcanzada por el sustrato sobre una superficie horizontal. Este parámetro podría ser tomado como cifra de mérito para dar cuenta de la evolución de $\varepsilon_{\text{intrínseca}}$ (ver figura 4.58(b)).

4.3.2.d. Evolución de las características del dispositivo p-i-n con el nivel de dilución R_H

La búsqueda de la tensión intrínseca límite traía consigo la posibilidad de analizar el efecto de la calidad del absorbedor en el rendimiento de las células solares. Puesto que la capa I constituye el "corazón" del dispositivo p-i-n, este estudio permitiría ampliar nuestro conocimiento sobre el funcionamiento de este tipo de células.

Evolución de la EQE con el nivel de dilución R_H

Al observar el comportamiento de la respuesta espectral de esta serie de dispositivos, era posible encontrar importantes cambios al modificar el nivel de dilución en el absorbedor (ver figura 4.59).

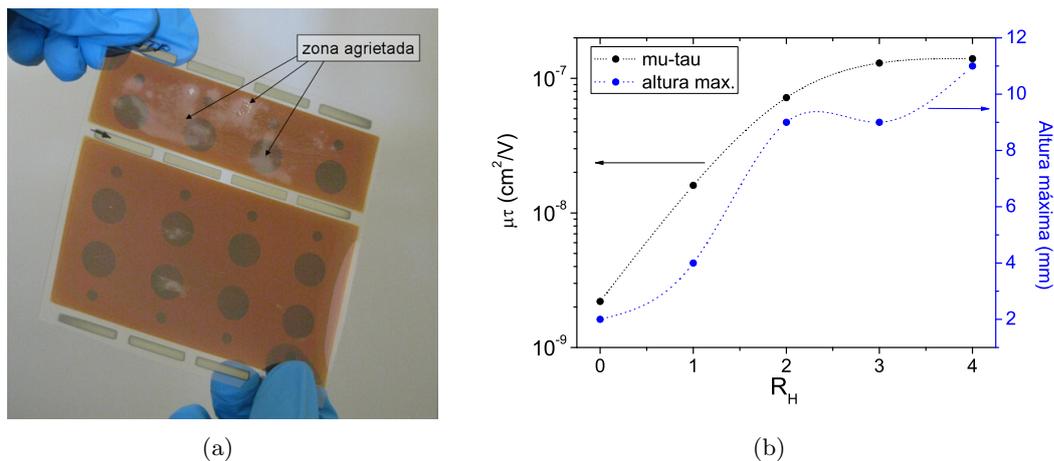


Figura 4.58: (a) Únicamente en el caso de mayor dilución $R_H=4$ comienzan a observarse regiones donde aparece la delaminación. No obstante estas grietas no evolucionan con el tiempo. (b) Evolución de la altura máxima alcanzada por el conjunto en función del nivel de dilución en el absorbedor. Este parámetro está directamente asociado a la tensión intrínseca del a-Si:H. A mayor $\epsilon_{intrínseca}$, mayor orden estructural, y por tanto mayor $\mu\tau$ de los portadores.

Así, por ejemplo, la respuesta espectral del dispositivo correspondiente a $R_H=0$ resultaba ser marginal. En este caso, la capacidad de arrastre de portadores era realmente pequeña, indicando que una lámina intrínseca con un $\mu\tau_{lámina} \sim 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ (ver figura 4.58(b)) presentaba una densidad de defectos excesiva, al menos para un dispositivo con un absorbedor de 300 nm de espesor.

Hay que recordar que como se explicó anteriormente (ver sección 2.3.2.e), estos enlaces no saturados no sólo capturan los portadores de carga fotogenerados, sino que además pueden adquirir un estado de carga no neutro en las proximidades de las uniones p-i e i-n, debilitando de forma importante el campo eléctrico de arrastre.

Precisamente la reducción de esta densidad de defectos en un orden de magnitud al pasar a $R_H=1$ (ver ecuación 2.6 y evolución del $\mu\tau$ en la figura 4.58(b)) producía un súbito incremento de la respuesta espectral en todo el intervalo de longitudes de onda. Un fenómeno similar podía observarse en la transición de $R_H=1$ a $R_H=2$ coincidiendo nuevamente con una importante reducción en la densidad de defectos.

A partir de este punto, la evolución del $\mu\tau_{lámina}$ con la dilución era más lenta, y la curva de respuesta espectral únicamente reflejaba cambios apreciables para longitudes de onda mayores a 500 nm. Este hecho sugería que, en esta ocasión, la mejora en la calidad del absorbedor repercutía positivamente en la colección de los huecos fotogenerados cerca de la unión posterior. Como ya se mostró, la recombinación de estos portadores constituía el principal factor limitante en el rendimiento de las células a baja temperatura (ver sección 4.3.1).

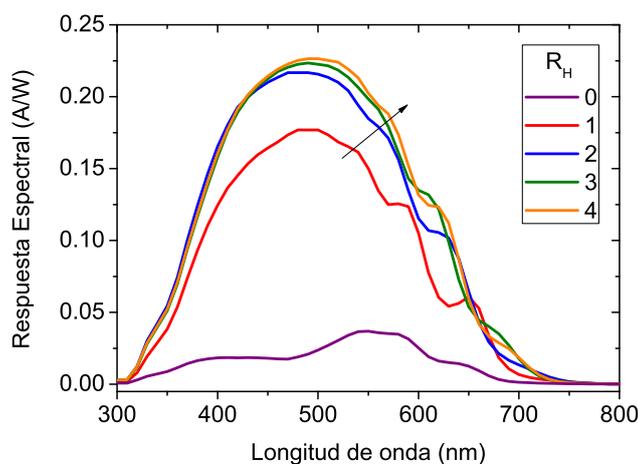


Figura 4.59: Evolución de la respuesta espectral absoluta en función del nivel de dilución en H₂ del absorbedor. Los cambios iniciales son muy importantes, tal y como ocurre con el $\mu\tau$ de lámina (ver figura 4.58(b)). Para valores de $R_H \geq 2$, se observa una mejoría en la colección de los huecos generados en la parte posterior del dispositivo.

Este incremento en el rendimiento para longitudes de onda largas, se hacía más evidente al evaluar el cociente de la IQE obtenida en los extremos de la serie (omitiendo el caso $R_H=0$, pues su respuesta espectral era marginal). En concreto, el aumento en el nivel de dilución producía una variación mayor de la IQE en el intervalo comprendido entre 500 y 650 nm (ver figura 4.60).

No obstante, la curva obtenida también mostraba una importante mejoría para longitudes de onda inferiores a los 375 nm. Este comportamiento parecía indicar que la dilución en hidrógeno del absorbedor, no sólo tenía un efecto beneficioso en la reducción de la densidad de defectos en el volumen, sino que además influía positivamente en la calidad de la unión p-i.

Evolución de la curva JV en iluminación con el nivel de dilución R_H

La experiencia en dispositivos fabricados a alta temperatura, había mostrado que la mejora en la calidad de la interfaz frontal de una célula p-i-n, repercutía directamente en el potencial interno de la célula solar, lo que en la práctica se traducía en un aumento claro de la tensión de circuito abierto (ver subsección 4.1.3.c).

Efectivamente, el análisis de la evolución de los parámetros característicos de las curvas JV en iluminación (ver tabla 4.25), revelaba una clara mejoría de V_{oc} con el nivel de dilución aplicado al absorbedor.

El aumento en el nivel de dilución R_H de 0 a 4, suponía una ganancia del 18% en la tensión máxima del dispositivo, comportamiento que respaldaba la hipótesis del aumento de V_{bi} , originada por una menor recombinación en la interfaz frontal, fruto de la neutralización de defectos por

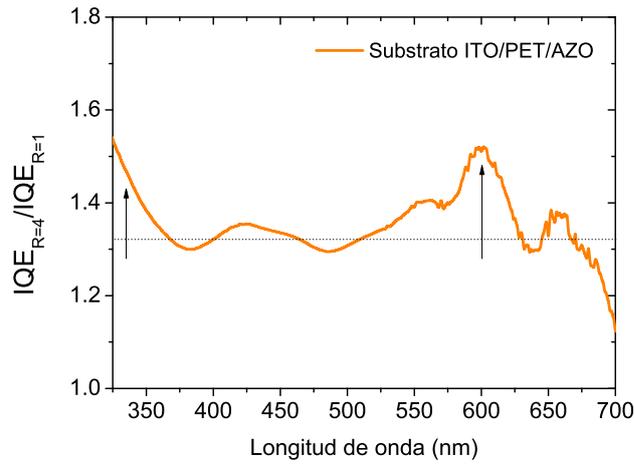


Figura 4.60: Cociente entre las IQE de los dispositivos correspondiente a niveles de dilución $R_H=4$ y $R_H=1$. Además de corroborar el incremento en la colección de los huecos fotogenerados en la parte posterior de la célula solar, parece detectarse una posible mejora de la región próxima a la unión P-I.

parte del hidrógeno [23][32]. Adicionalmente, la variación de V_{oc} también estaría influenciada por el aumento en la energía de gap del a-Si:H intrínseco, tal y como se indicó anteriormente (ver subsección 4.3.1.a)[99] [100].

En cualquier caso, el incremento en la tensión de circuito abierto saturaba para valores de $R_H \geq 3$ (ver figura 4.61(a)). Este hecho parecía indicar que llegados a este punto, la baja calidad de los emisores empleados a baja temperatura se convertía en el principal factor limitante para V_{oc} .

R_H	$\mu\tau_{lámina}$ (cm^2/V)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_{sc} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{oc} ($\Omega \cdot cm^2$)
0	2.2×10^{-9}	0.98	0.714	26.8	0.19	784	574.2
1	1.6×10^{-8}	5.53	0.798	34.7	1.53	349	85.3
2	7.2×10^{-8}	6.89	0.846	45.9	2.68	507	41.0
3	1.3×10^{-7}	7.28	0.863	45.5	2.85	468	42.3
4	1.4×10^{-7}	7.60	0.866	47.6	3.13	516	35.1

Tabla 4.25: Valores medios de los parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos sobre PET/ITO/AZO. En general, todos los parámetros se ven afectados positivamente por el aumento en el nivel de dilución.

Si la mejora de la calidad de la interfaz P-I tenía un efecto muy beneficioso sobre la tensión de circuito abierto, la disminución de la densidad de enlaces no saturados en el volumen del absorbedor, debía repercutir positivamente en la corriente de cortocircuito del dispositivo. Una menor concentración de defectos, implicaría que menos portadores fotogenerados serían captu-

radios. Esta relación se hacía evidente al observar la evolución de J_{sc} con el nivel de dilución. En concreto, un aumento en R_H de 0 a 4, suponía un porcentaje de incremento del 673 % en la corriente máxima de la célula solar (ver tabla 4.25).

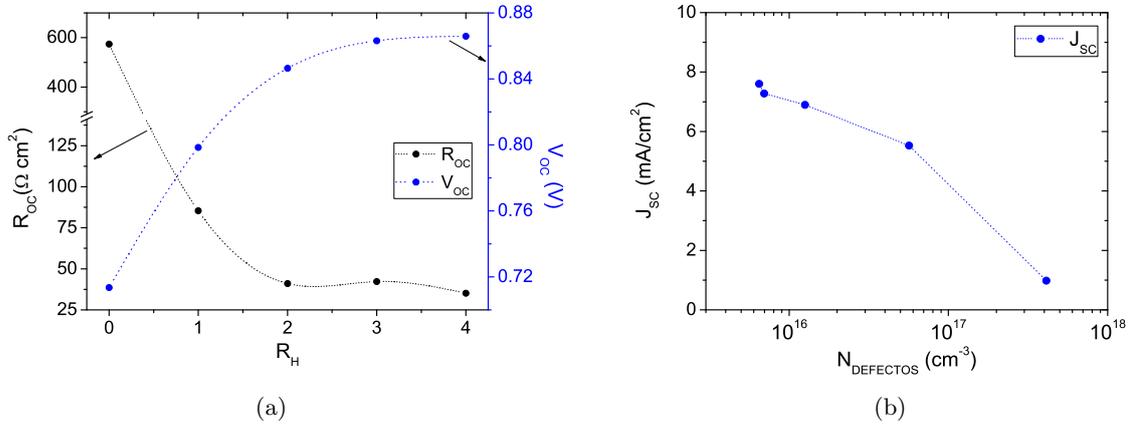


Figura 4.61: (a) Evolución con la dilución de los parámetros característicos del dispositivo en condiciones de circuito abierto. La V_{oc} muestra una clara mejoría con la dilución que tiende a saturar. Así mismo R_{oc} se reduce de forma muy significativa para valores de R_H altos, probablemente como consecuencia del menor factor de idealidad. (b) Evolución de la corriente de cortocircuito con la densidad de defectos en el absorbedor. Para valores de $R_H \geq 1$ el valor de N_d ha sido evaluado a partir del $\mu\tau_{\text{lámmina}}$ y la constante de proporcionalidad obtenida para el caso sin dilución.

Para poder "visualizar" la dependencia de J_{sc} con la densidad de defectos en el absorbedor, N_d , este último parámetro debía ser determinado en cada caso. En la sección 3.1.1.b se mostró que el $\mu\tau_{\text{lámmina}}$ permite determinar la concentración de enlaces no saturados sobre la base de la relación $\mu\tau \propto 1/N_d$. Por otra parte, la medida CPM para la lámina intrínseca correspondiente a $R_H=0$, arrojaba un valor de $N_d = 4.12 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (véase sección 3.1.2.a). La combinación de estos resultados daba lugar a la figura 4.61(b).

Para densidades de defectos grandes, superiores a $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, el valor de J_{sc} tendía claramente a cero, y la fabricación de un dispositivo p-i-n con este material resultaba inviable. Posteriormente, la corriente cortocircuito mostraba un rápido aumento en el intervalo de transición en el que N_d pasaba de 10^{17} a 10^{16} cm^{-3} . Para concentraciones de enlaces no saturados inferiores a $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, la J_{sc} continuaba mejorando pero a un ritmo mucho menor.

Esta dependencia $J_{sc}(N_d)$, ya había sido analizada por Singh et al. [30] mediante un modelo teórico que combina un método óptico, y las expresiones analíticas de Hubin y Shah [101] para la eficiencia de colección (véase ecuación 2.44).

A nivel cualitativo, el comportamiento mostrado en la figura 4.61(b) es análogo al obtenido por Singh et al. mediante simulaciones, sugiriendo que la variación de J_{sc} observada en nuestro caso, está casi por completo determinada por la densidad de defectos del absorbedor. Además, el buen acuerdo encontrado, pone de manifiesto la validez de las ecuaciones propuestas por Hubin

y Shah en las que se basa el modelo de Merten y Asensi et al. Las diferencias halladas a nivel cuantitativo, tendrían su origen en las simplificaciones hechas por Singh et al. en su modelo.

Como ocurriera con V_{oc} y J_{sc} , el factor de forma también mostraba una pronunciada mejoría al aumentar el nivel de dilución en el absorbedor. De esta forma, no sólo la corriente y tensión máximas se veían incrementadas, sino que además eran mejor aprovechadas en el punto de máxima potencia (ver tabla 4.25).

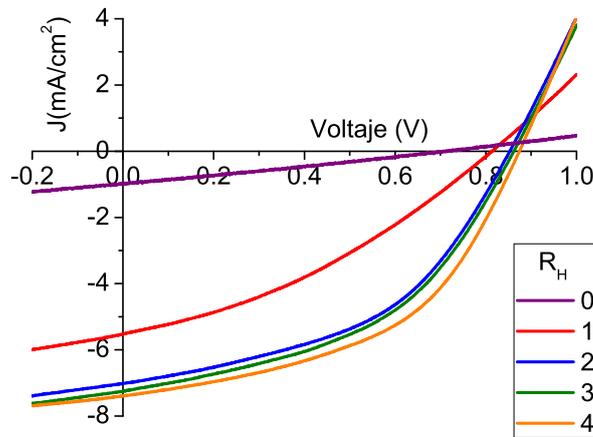


Figura 4.62: Evolución de la curva característica JV en iluminación con la dilución en H_2 del absorbedor. La mejoría es realmente importante en los tres primeros puntos de la serie. Para el caso sin dilución, el exceso de defectos podría estar provocando la enorme R_{oc} observada.

Esta variación del FF con R_H se hacía evidente al comparar las curvas JV obtenidas en iluminación para cada dispositivo (ver figura 4.62). Su evolución estaba marcada por dos factores:

- La disminución paulatina de R_{oc} (ver figura 4.61(a)), que como veremos estaba relacionada con la evolución del factor de idealidad.
- El aumento progresivo del producto $R_{sc} \cdot R_{sc}$, asociado con el incremento del producto movilidad-tiempo de vida efectivo de los portadores, $\mu\tau_{eff}$.

Centrando nuestra atención precisamente en la evolución del producto $R_{sc} \cdot R_{sc}$, cabía preguntarse hasta que punto el comportamiento del $\mu\tau_{eff}$ estaba controlado por el $\mu\tau_{lámina}$, y si ambas magnitudes podían llegar a ser proporcionales en un caso como este.

Para analizar este punto, se empleó la tensión de colección del dispositivo, parámetro que verifica la siguiente relación, $V_{coleccion} \propto \mu\tau_{eff}$. Determinado su valor experimental, $V_{coleccion} =$

$R_{sc} \cdot J_{sc}$, se evaluó una segunda *tensión de colección teórica* recurriendo a la ecuación 2.52. En ella se consideró que $V_{bi}=1$ V para toda la serie, y que el $\mu\tau_{eff}^{teórico}$ era típicamente un orden de magnitud inferior al $\mu\tau_{lámina}$, tal y como habían sugerido Asensi et al.[29]

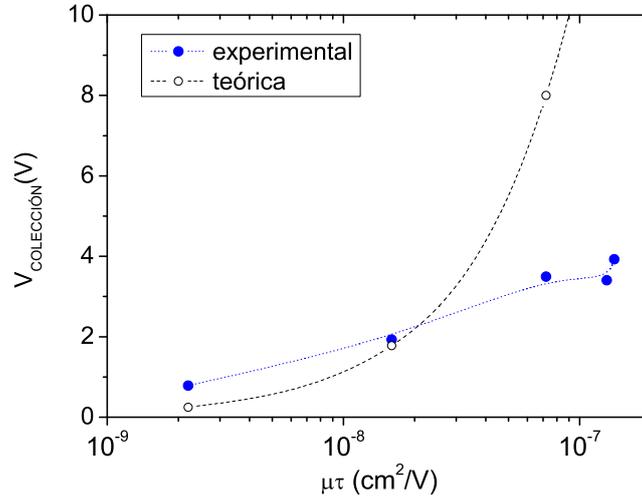


Figura 4.63: Evolución de la tensión de colección con la dilución en H_2 del absorbedor. Para valores altos de R_H , la $V_{coleccion}$ experimental se desvía claramente de la teórica obtenida a partir del $\mu\tau$ de lámina. Este hecho indica que otros factores comienzan a limitar el valor del $\mu\tau_{efectivo}$, como la heterogeneidad del campo eléctrico.

Ciertamente, para aquellos dispositivos con una mayor concentración de defectos, las diferencias encontradas en la comparativa eran pequeñas (ver figura 4.63). Sin embargo, la $V_{coleccion}^{teórica}$ se alejaba claramente del valor experimental a medida que nos acercábamos a un $\mu\tau_{lámina} \sim 10^{-7}$ cm²/V.

Este resultado, lejos de suponer una discrepancia con el modelo de Merten-Asensi et al., era un reflejo de la dependencia implícita del $\mu\tau_{eff}$ con el estado del campo eléctrico. Para un absorbedor con una densidad de defectos suficientemente baja, la longitud de arrastre de portadores comienza a estar limitada por la heterogeneidad de F que, como se mostró en la sección 4.3.1, afectaba a los dispositivos p-i-n a baja temperatura. La consecuencia de esta debilidad en el campo eléctrico es la desviación observada.

Evolución de la curva JV en oscuridad con el nivel de dilución R_H

Como se mencionó anteriormente, el otro parámetro que afectaba el factor de forma era la R_{oc} . Su dependencia con R_H era muy acusada (ver figura 4.61(a) y tabla 4.25). Así, por ejemplo, se registraba un valor realmente alto, de 600 $\Omega \cdot cm^2$, para el caso sin dilución. Precisamente en este caso, con $R_H=0$, la curva JV en iluminación no mostraba el característico crecimiento exponencial de la corriente del diodo en directa (ver figura 4.62). Este hecho, sugería la necesidad

de analizar la evolución de la curva JV en oscuridad, y concretamente del factor de idealidad, para comprender los cambios en R_{oc} .

Para llevar a cabo dicho estudio, se hacía imprescindible minimizar la elevada dispersión que típicamente muestran los parámetros de oscuridad. Este inconveniente parecía agudizarse en esta serie de dispositivos, donde la baja temperatura de depósito, y probablemente el tipo de sustrato empleado, favorecían la formación de una estructura p-i-n más heterogénea. Este hecho impedía la extracción de alguna conclusión mediante la caracterización de células con áreas de 1 cm^2 .

Para resolver este problema, se depositaron en cada una de las células p-i-n, contactos eléctricos con áreas en torno a 0.1 cm^2 . De este modo, la dispersión se reducía de forma significativa, permitiendo así obtener valores medios de los parámetros característicos de oscuridad, en los que sí podía observarse una evolución con R_H (ver figura 4.64).

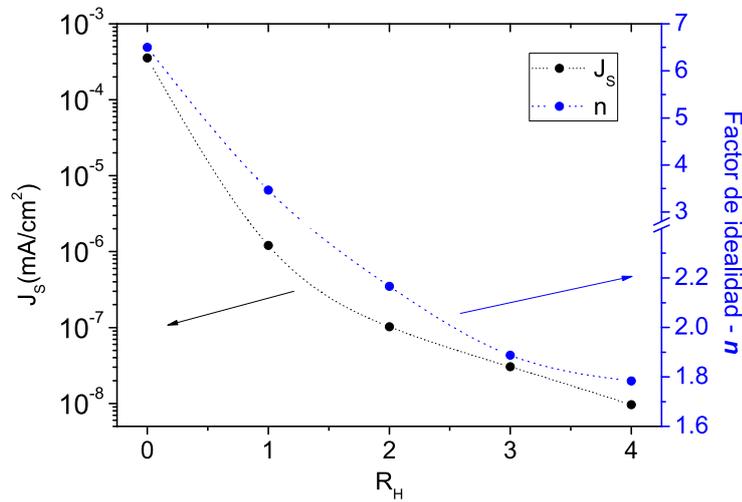


Figura 4.64: Evolución con la dilución en H_2 del valor medio de algunos de los parámetros característicos de la curva JV en oscuridad. El valor promedio de J_s y del factor de idealidad mejoran de forma muy importante al incrementar R_H . Estos parámetros fueron obtenidos en dispositivos de tan solo 0.1 cm^2 .

En particular, el factor de idealidad mostraba valores realmente grandes, próximos a 7, cuando no se aplicaba dilución en el absorbedor ($R_H=0$). Considerando además que este parámetro aumenta en condiciones de iluminación, y con dispositivos de mayor tamaño, podíamos dar en parte una respuesta al efecto observado en la figura 4.62.

A medida que se incrementaba el nivel de dilución, los valores de n se aproximaban gradualmente a 2, comportamiento este compatible con el rápido decrecimiento de la densidad de enlaces no saturados en la región de carga espacial. Únicamente para valores de $R_H \geq 3$, en los que el a-Si:H intrínseco poseía un $\mu\tau \geq 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$, el factor de idealidad $n < 2$.

Aún más importantes eran los cambios observados en la corriente de saturación, donde tam-

bién se podía encontrar una clara dependencia con la dilución. En concreto, una reducción de la densidad de defectos N_d de dos órdenes de magnitud, se traducía en una disminución del valor de J_s de más de 4 órdenes de magnitud.

La evolución de estos parámetros confirmaba las profundas alteraciones que se producían en la estructura del silicio amorfo, no solo en la densidad de defectos, sino también en la distribución de los estados asociados a estos. Este último aspecto se hacía evidente estudiando de forma más exhaustivo la característica JV en oscuridad.

En concreto, los trabajos llevados a cabo por Van Berkel [102], Yan [103] y especialmente por Deng [104] entre otros, han demostrado que el análisis de la recombinación que resulta de la inyección de portadores en polarización directa en oscuridad, guarda una relación directa con la distribución de estados en la zona media del gap de movilidad del material, $g(E)$ (ver ecuación 4.3).

$$J_{oscuridad} \propto [\exp(qV/2kT)][\int g(E)dE] \quad (4.3)$$

Deng et al. [104] demuestran así que la dependencia del factor de idealidad con el voltaje (ver ecuación 4.4) contiene información sobre dicha distribución de estados, a la cual considera como compuesta por la superposición de dos distribuciones gaussianas (ver figura 1.2).

$$n(V) = \left[\frac{kT}{q} \cdot \frac{d \ln J_{oscuridad}}{dV} \right]^{-1} \quad (4.4)$$

Fenómenos como la degradación por efecto Staebler-Wronski, o la disminución en el nivel de dilución empleado en la fabricación del absorbedor de la célula, se traducen en un ensanchamiento de estas distribuciones gaussianas que puede visualizarse como la transición hacia una curva $n(V)$ constante, o que presenta una dependencia más suave con el voltaje.

Siendo estrictos, un análisis profundo de las curvas $n(V)$ requiere de la medida de la característica JV en oscuridad con un control muy exhaustivo en diversos parámetros como el paso y velocidad del barrido en voltaje, temperatura, etc, que no fue llevado a cabo en este estudio. No obstante, a pesar de esto, era posible observar que la evolución de las curvas $n(V)$ obtenidas para la serie de células solares flexibles, se correspondía bien con el comportamiento descrito por Deng et al (ver figura 4.65).

Más allá de la diferencia en el valor medio del factor de idealidad, resultaba relevante la importante transición en la forma de la función $n(V)$ al pasar de un nivel de dilución $R_H=1$ a $R_H=2$, sugiriendo, un cambio notable en la distribución de estados dentro del gap. Posteriormente, el aumento progresivo de la dilución parecía contribuir a un progresivo estrechamiento de las gaussianas anteriormente mencionadas, lo que se traducía en una dependencia del factor de idealidad más acusada con el voltaje.

Es interesante resaltar en este punto que, a pesar de que la densidad de enlaces no saturados evaluada a partir del $\mu\tau$ de lámina presentaba una variación muy pequeña en la transición de

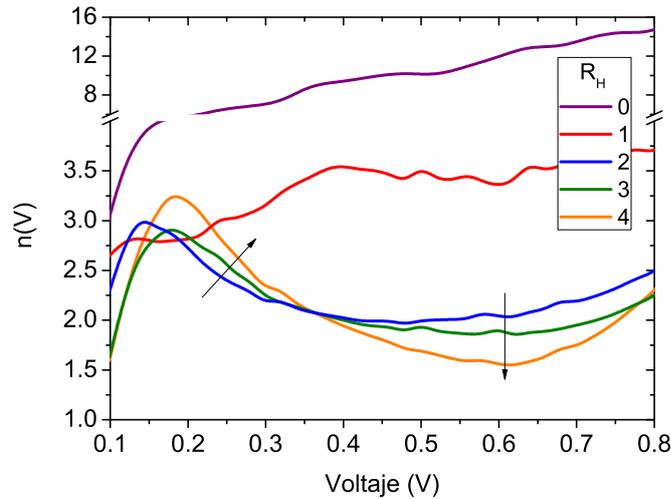


Figura 4.65: Evolución de la función $n(V)$ con la dilución. La transición de un valor aproximadamente constante a una función cada vez más dependiente de la tensión, sugiere el estrechamiento progresivo de la distribución gaussiana de estados dentro del gap asociada a los defectos en el material.

$R_H=3$ a $R_H=4$ (ver μ - τ en figura 4.58(b)), su efecto en la distribución de estados $g(E)$ sí tenía una repercusión directa en el comportamiento en iluminación del dispositivo (ver tabla 4.25 y figura 4.62), suponiendo un porcentaje de incremento de la eficiencia del 9.5 %.

Este hecho no resulta extraño, pues la distribución de estados en el gap afecta en última instancia al campo eléctrico del dispositivo. Así pues, queda patente la importancia que una caracterización profunda del a-Si:H fabricado puede tener a la hora de obtener una mejor comprensión del comportamiento de la célula solar.

4.3.2.e. Efecto de la variación del espesor de la capa de AZO

Como se mencionó anteriormente, a pesar de la increíble mejora en la adherencia obtenida mediante la inclusión de un recubrimiento de tan solo 10 nm de AZO, el dispositivo con el absorbedor más diluido ($R_H=4$) presentaba pequeños problemas de delaminación que, no obstante, no parecían evolucionar con el tiempo (ver figura 4.58(a)).

Con objeto de solventar este inconveniente, se depositaron dispositivos p-i-n con un $R_H=4$ sobre los sustratos PET/ITO/AZO con espesores de recubrimiento de 70 y 140 nm. Como resultado, las grietas parecían desaparecer por completo en las nuevas células solares, fenómeno este que podríamos achacar a la evolución observada en la rugosidad superficial con el espesor de AZO (ver figura 4.53(a)). Sin embargo, más allá de esta mejora, el incremento del espesor de AZO no parecía tener ningún otro efecto beneficioso.

En particular, para el caso concreto en el que se empleaban 70 nm de AZO, los parámetros

característicos obtenidos en iluminación eran muy similares a aquellos registrados con un recubrimiento de tan solo 10 nm (ver tabla 4.26). De hecho, las curvas JV obtenidas bajo el espectro AM1.5G prácticamente solapaban entre sí. No obstante, un vistazo con más detalle a esos valores revelaba un ligero decrecimiento en el factor de forma, así como en la R_{sc} , que sugería una reducción en la capacidad de colección real. Este fenómeno, ya había sido observado y analizado en el caso de los dispositivos crecidos sobre sustrato Asahi-U/AZO (ver sección 4.2.2.b). En aquella ocasión la reducción química parcial del AZO, y la degradación de la unión frontal de la estructura p-i-n, parecían la hipótesis más probable.

<i>espesor AZO</i> <i>nm</i>	R_H	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_{sc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
10	4	7.39	0.874	48.9	3.16	600	33.5
70	4	7.60	0.865	47.8	3.14	534	31.8
140	4	—	—	—	—	—	—

Tabla 4.26: Evolución de los parámetros característicos en iluminación con el espesor del recubrimiento de AZO. Se muestran los valores correspondientes al mejor dispositivo de cada depósito. Para un recubrimiento de 140 nm, todos los dispositivos estaban cortocircuitados.

La comparativa entre las IQEs de ambos dispositivos (ver figura 4.66), revelaba una disminución en la eficiencia cuántica interna para $\lambda < 400$ nm, originada por el aumento de la absorbancia al incrementar el espesor del AZO. No obstante, para longitudes de onda mayores, también era posible observar una ligera reducción de la capacidad de colección del dispositivo con 70 nm de ZnO:Al. Su origen podría estar asociado al deterioro de la estructura p-i-n. En cualquier caso, la menor reflectancia en la región de máxima respuesta ($\lambda \approx 500$ nm) de la célula solar crecida sobre el sustrato con un recubrimiento de 70 nm, permitía compensar las pérdidas anteriormente indicadas, y registrar una J_{sc} ligeramente superior.

Por su parte, el estudio comparativo de las curvas de oscuridad, revelaba un deterioro del factor de idealidad que, como ya se había comentado al analizar los dispositivos crecidos sobre Asahi-U/AZO, estaría asociado al deterioro de la unión frontal del dispositivo.

<i>Espesor AZO (nm)</i>	R_s (Ω)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	J_s (mA/cm ²)	n
10	203.2	6.8×10^7	9.7×10^{-9}	1.78
70	135.3	7.7×10^7	3.4×10^{-8}	1.95

Tabla 4.27: Variación de los valores medios de los parámetros característicos de oscuridad con el espesor del recubrimiento de AZO. Los parámetros han sido obtenidos mediante la caracterización eléctrica de dispositivos de tan solo 0.1 cm². Para un recubrimiento de 140 nm todos los dispositivos estaban cortocircuitados. $R_H = 4$ en todos los casos.

Con respecto al dispositivo con un recubrimiento de AZO de 140 nm, no fue posible encontrar

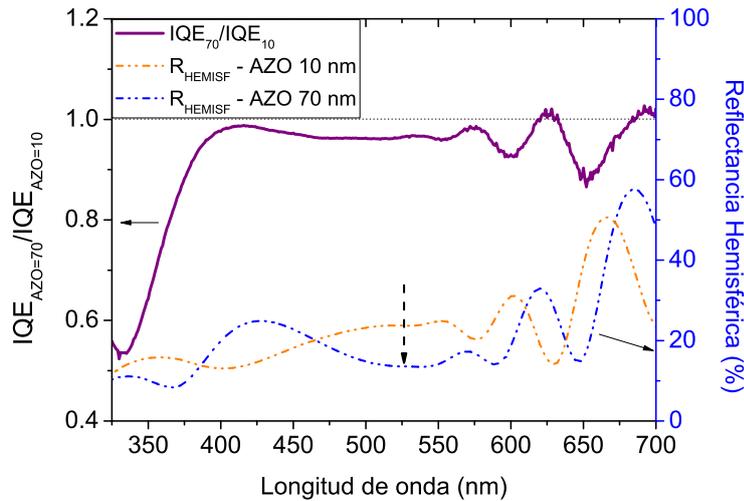


Figura 4.66: Comparación de la eficiencia cuántica interna de los dispositivos con un recubrimiento de 10 y 70 nm de AZO. Más allá de las pérdidas ópticas por el aumento de la absorbancia del sustrato, el dispositivo con un mayor espesor presenta una menor eficiencia en todo el visible. El mínimo de reflectancia en torno a los 500 nm, permite compensar este fenómeno y proporcionar una J_{sc} ligeramente superior.

dispositivos rectificantes. En este caso, la tensión intrínseca introducida por el AZO empezaba a ser relevante, hasta tal punto que el sustrato PET/ITO/AZO poseía un radio de curvatura no despreciable antes de depositar la estructura p-i-n. Este hecho, unido a los problemas que ya habían sido encontrados a alta temperatura en la fabricación de dispositivos sobre el AZO pulverizado no pre-tratado, y la ya de por sí más porosa estructura del a-Si:H a baja temperatura, pueden haber inducido la formación de microporos, y posterior generación de cortocircuitos.

4.3.2.f. Comparación de las mejores células a baja temperatura sobre vidrio y sobre plástico.

Para finalizar con el estudio de los dispositivos crecidos sobre sustratos PET/ITO/AZO, realizaremos una breve comparativa con los resultados obtenidos sobre el sustrato comercial Asahi-U empleando la estructura p-i-n crecida a $T < 150^{\circ}C$.

Al comparar las curvas JV en iluminación se hacen patentes cuáles son los factores que limitan la eficiencia en las células solares flexibles: la baja J_{sc} , y la elevada R_{oc} (ver figura 4.67(a)).

En lo que a la corriente cortocircuito respecta, las pérdidas están asociadas a diversos factores, algunos de los cuales ya han sido descritos en el análisis de dispositivos crecidos sobre sustratos de laboratorio. Los más importantes son, la elevada reflectancia del sustrato PET/ITO/AZO, la menor colección de fotones para longitudes de onda largas como consecuencia de la ausencia de textura en el OCT empleado, así como la mayor absorción óptica del sustrato plástico frente

a aquellos basados en algún tipo de vidrio (ver figura 4.55).

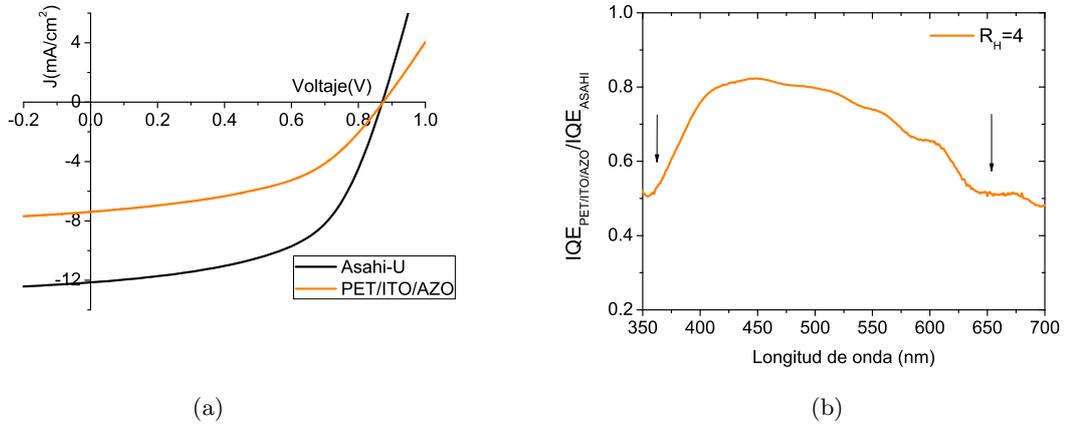


Figura 4.67: (a) Curvas JV en iluminación para el mejor dispositivo obtenido sobre Asahi-U a baja temperatura y sobre PET/ITO/AZO. Las pérdidas ópticas asociadas a la ausencia de textura y a la mayor absorción del sustrato PET marcan la diferencia en J_{sc} . No obstante la elevada resistencia de hoja también tiene un importante efecto en el factor de forma a través R_{oc} . (b) La comparación de las IQEs por medio de su cociente confirma la existencia de esas pérdidas ópticas. No obstante, la reducción en la capacidad de colección tienen lugar en todo el intervalo de longitudes de onda.

El efecto de estas pérdidas queda patente en la figura 4.67(b) en la que se muestra el cociente entre las IQEs del mejor dispositivo depositado sobre cada tipo de sustrato. La mayor absorción del PET, da lugar a una clara reducción para longitudes de onda cortas. Así mismo, la menor energía de gap y menor coeficiente de absorción de a-Si:H intrínseco crecido a baja temperatura, unido a la necesidad de reducir el espesor del absorbedor a 300 nm, hacen que la ausencia de texturado tenga un impacto más notable del observado en otras ocasiones en la fotogeneración para longitudes de onda largas. No obstante, aunque la disminución en la eficiencia cuántica es más acusada en estas regiones, sigue siendo importante en el resto del intervalo espectral, lo que podría sugerir que la estructura p-i-n sobre este sustrato plástico posee además una menor capacidad de colección.

En lo que a la R_{oc} respecta (ver figura 4.67(a)), el importante aumento observado en el sustrato PET/ITO/AZO está claramente condicionado por dos factores. Por una parte la elevada resistencia de hoja del ITO amorfo empleado y que supone una reducción dramática de la tensión en el punto de máxima potencia. Por otra parte, aunque no hemos podido obtener una medida directa en este caso, la experiencia obtenida en los dispositivos crecidos sobre sustratos Asahi-U/AZO había permitido estudiar el efecto contraproducente que el uso de un recubrimiento de AZO tiene sobre el rendimiento de una célula. En concreto, la bibliografía existente, y los resultados obtenidos parecían sugerir la existencia de una barrera de contacto en la interfaz AZO/p-a-SiC:H que limitaba la extracción de huecos.

Considerando que la energía de activación del emisor frontal obtenido a baja temperatura es

incluso mayor que el de las células crecidas a 250°C, sería de esperar que de existir dicha barrera, esta fuese incluso ligeramente mayor, afectando de manera notable a la R_{oc} del dispositivo.

Por último, comparando las curvas JV en oscuridad empleando áreas equivalentes ($\sim 1 \text{ cm}^2$), se hace evidente la existencia de enormes diferencias en los parámetros de oscuridad en función del tipo de sustrato empleado (ver figura 4.68). Tal y como puede visualizarse, el factor de idealidad empeora de forma dramática cuando el dispositivo es crecido sobre PET/ITO/AZO. Además, en la región de voltajes próximos a 1 V, se hacen patentes las limitaciones a la extracción de corriente impuestas por la elevada resistencia de hoja, y por la posible existencia de una barrera de contacto.

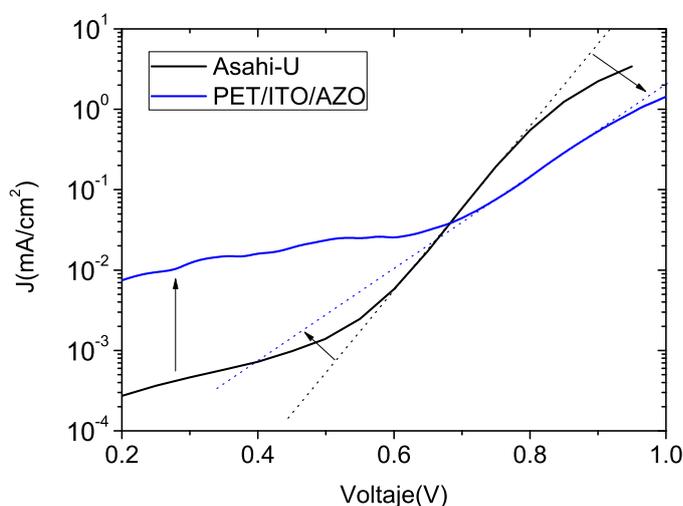


Figura 4.68: La comparación de la curva JV en oscuridad revela un empeoramiento claro del factor de idealidad en el dispositivo crecido sobre el sustrato PET/ITO/AZO.

Estos resultados parecen confirmar que, tal y como se observara en los estudios llevados a cabo sobre sustratos de laboratorio, el soporte flexible empleado en este caso no sólo afecta al rendimiento del dispositivo sobre la base de las pérdidas ópticas y eléctricas, sino que también parece modificar de manera apreciable la calidad de la estructura p-i-n depositada.

Substrato	R_s (Ω)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	J_s (mA/cm^2)	n
Asahi-U	16.2	329000	5.3×10^{-9}	1.7
PET/ITO/AZO	46.4	23500	2.1×10^{-8}	2

Tabla 4.28: Parámetros característicos de oscuridad para los mejores dispositivos de 1 cm^2 sobre cada sustrato. Estos resultados parecen confirmar el deterioro de la estructura p-i-n crecida sobre el sustrato flexible.

Para terminar con esta discusión, hay que indicar que los materiales desarrollados en este trabajo para la fabricación de dispositivos p-i-n a baja temperatura, son muy probablemente capaces de producir células de una mayor eficiencia, si una configuración *n-i-p* fuese utilizada.

Este tipo de estructura, en la que el orden en el que se depositan las láminas se invierte con respecto a la clásica P-I-N, implica que el substrato plástico queda colocado en la parte posterior del dispositivo, permitiendo así eliminar las pérdidas ópticas asociadas a la elevada absorbancia del plástico PET. De este modo, sería posible obtener un incremento importante de la corriente de cortocircuito.

Precisamente, la modificación en el orden de fabricación, obligaría a readaptar la temperatura de depósito de cada lámina, y en concreto a reducir aún más la temperatura de fabricación del emisor frontal (lámina P). Considerando lo crítico de este paso, ante la imposibilidad de aplicar niveles altos de dilución en hidrógeno, esta cuestión ha quedado propuesta para futuras investigaciones.

Bibliografía

- [1] K. Sato, Y. Gotoh, Y. Hayashi, K. Adachi, and H. Nishimura. Improvement of textured SnO_2 :F TCO films for a-Si solar cells. *Reports Res- Lab. Asahi Glass Co Ltd.*, 40:233–241, 1990.
- [2] J. J. Gandía. *CÉLULAS SOLARES BASADAS EN ALEACIONES DE SILICIO AMORFO Y MICROCRISTALINO*. PhD thesis, Universidad Complutense Madrid, 2007.
- [3] T. D. MOUSTAKAS, R. FRIEDMAN, and B. R. WEINBERGER. Effect of phosphorus and boron impurities on amorphous-silicon solar-cells. *Applied Physics Letters*, 40(7):587–588, 1982.
- [4] R. Platz, D. Fischer, S. Dubail, and A. Shah. a-Si:H/a-Si:H stacked cell from vhf-deposition in a single chamber reactor with 9. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46(2):157–172, May 1997.
- [5] H. UGUR, S. VAROL, S. UGUR, and I. KARABAY. Cross contamination due to dopants in single chamber deposition systems. *Journal of Non-crystalline Solids*, 137:761–764, December 1991.
- [6] Rocío Barrio. *Células Solares de Heterounión de Silicio*. PhD thesis, Universidad Complutense, 2008.
- [7] M. HACK and M. SHUR. Physics of amorphous-silicon alloy p-i-n solar-cells. *Journal of Applied Physics*, 58(2):997–1020, 1985.
- [8] Q. Wang, R. S. Crandall, and E. A. Schiff. Field collapse due to band-tail charge in amorphous silicon solar cells. *Conference Record of the Twenty Fifth Ieee Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1113 –1116, 1996.
- [9] A.V. Shah. *Thin-Film silicon solar Cells (Engineering science: Micro- and Nanotechnology)*. EPFL Press, 2010.

- [10] J. KOH, Y. W. LU, S. KIM, J. S. BURNHAM, C. R. WRONSKI, and R. W. COLLINS. Real-time spectroscopic ellipsometry study of hydrogenated amorphous-silicon p-i-n solar-cells - characterization of microstructural evolution and optical gaps. *Applied Physics Letters*, 67(18):2669–2671, October 1995.
- [11] H. Fujiwara, J. Koh, Y. Lee, C. R. Wronski, and R. W. Collins. Real time spectroscopic ellipsometry characterization of structural and thermal equilibration of amorphous silicon-carbon alloy p layers in p-i-n solar cell fabrication. *Journal of Applied Physics*, 84(4):2278–2286, August 1998.
- [12] D. Caputo, G. de Cesare, A. Nascetti, and F. Palma. Experimental evidence of boron induced charged defects in amorphous silicon materials. *Thin Solid Films*, 348(1-2):79–83, July 1999.
- [13] A. A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid, B. V. Potapkin, and A. Bouchoule. Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. theoretical approach. *Journal of Applied Physics*, 79(3):1303–1314, February 1996.
- [14] M. R. Akdim and W. J. Goedheer. Modeling of dust in a silane/hydrogen plasma. *Journal of Applied Physics*, 94(1):104–109, July 2003.
- [15] R. R. ARYA, A. CATALANO, and R. S. OSWALD. Amorphous-silicon p-i-n solar-cells with graded interface. *Applied Physics Letters*, 49(17):1089–1091, October 1986.
- [16] H. Stiebig, F. Siebke, W. Beyer, C. Beneking, B. Rech, and H. Wagner. Interfaces in a-si:h solar cell structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 48(1-4):351–363, November 1997.
- [17] A. Nuruddin and J. R. Abelson. Does a dipole layer at the p-i interface reduce the built-in voltage of amorphous silicon p-i-n solar cells? *Applied Physics Letters*, 71(19):2797–2799, November 1997.
- [18] W. Y. KIM, H. TASAKI, M. KONAGAI, and K. TAKAHASHI. Use of a carbon-alloyed graded-band-gap layer at the p/i-interface to improve the photocharacteristics of amorphous-silicon alloyed p-i-n solar-cells prepared by photochemical vapor-deposition. *Journal of Applied Physics*, 61(8):3071–3076, April 1987.
- [19] W. Jürgens W. Kusian, H. Pfeleiderer. Buffer layer and light degradation of a-si pin solar cells. Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., pp. 52–55., 1989.
- [20] S. S. HEGEDUS, N. SALZMAN, and E. FAGEN. The relation of dark and illuminated diode parameters to the open-circuit voltage of amorphous-silicon p-i-n solar-cells. *Journal of Applied Physics*, 63(10):5126–5130, May 1988.

- [21] S. S. HEGEDUS. The open circuit voltage of amorphous-silicon p-i-n solar-cells. *Conference Record of the Twentieth Ieee Photovoltaic Specialists Conference - 1988, Vols 1-2*, pages 102–107, 1988.
- [22] H. SAKAI, T. YOSHIDA, S. FUJIKAKE, T. HAMA, and Y. ICHIKAWA. Effect of p/i interface layer on dark j-v characteristics and voc in p-i-n a-si solar-cells. *Journal of Applied Physics*, 67(7):3494–3499, April 1990.
- [23] J. M. Pearce, R. J. Koval, A. S. Ferlauto, R. W. Collins, C. R. Wronski, J. Yang, and S. Guha. Dependence of open-circuit voltage in hydrogenated protocrystalline silicon solar cells on carrier recombination in p/i interface and bulk regions. *Applied Physics Letters*, 77(19):3093–3095, November 2000.
- [24] L. Jiang, Q. Wang, E. A. Schiff, S. Guha, J. Yang, and X. M. Deng. Electroabsorption measurements and built-in potentials in amorphous silicon p-i-n solar cells. *Applied Physics Letters*, 69(20):3063–3065, November 1996.
- [25] S. Honda, T. Yamazaki, M. Tsurukawa, H. Takakura, and Y. Hamakawa. Wide band gap buffer effect for amorphous silicon solar cell analyzed by basrea measurement. *Proceedings of 3rd World Conference On Photovoltaic Energy Conversion, Vols A-c*, pages 1729–1732, 2003.
- [26] N. Salzman S. Hegedus, M. Schmidt. Measurement of the built-in potential in amorphous silicon p-i-n solar cells. *Proceedings 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York, 1987)*, p.210, 1988.
- [27] B. Kaplan. Measurement of built-in potential in polymorphous si : H p-i-n solar cells. *Physica B-condensed Matter*, 351(1-2):90–95, August 2004.
- [28] Y. H. Lee, A. S. Ferlauto, and C. R. Wronski. Contributions of bulk, interface and built-in potential to the open circuit voltage of a-si : H solar cells. *Conference Record of the Twenty Sixth Ieee Photovoltaic Specialists Conference - 1997*, pages 683–686, 1997.
- [29] J. M. Asensi, J. Merten, C. Voz, and J. Andreu. Analysis of the role of mobility-lifetime products in the performance of amorphous silicon p-i-n solar cells. *Journal of Applied Physics*, 85(5):2939–2951, March 1999.
- [30] P. Stulik and J. Singh. A simple method to simulate the influence of defects on the short circuit current in amorphous silicon solar cells. *Journal of Non-crystalline Solids*, 226(3):299–303, June 1998.
- [31] E. A. Schiff. Low-mobility solar cells: a device physics primer with application to amorphous silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78(1-4):567–595, July 2003.

- [32] Geoffrey Munyeme. *Experimental and Computer Modelling Studies of Metastability of Amorphous Silicon Based Solar Cells*. PhD thesis, Utrecht University, 2003.
- [33] J. J. Gandia. Memoria técnica justificativa final del subproyecto sp1, desarrollo de infraestructura experimental, del proyecto singular estratégico microsilo8. Technical report, 2011.
- [34] R. G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *Mrs Bulletin*, 25(8):52–57, August 2000.
- [35] T. Minami. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4):S35–S44, April 2005.
- [36] J. Muller, B. Rech, J. Springer, and M. Vanecek. Tco and light trapping in silicon thin film solar cells. *Solar Energy*, 77(6):917–930, 2004.
- [37] A. Nuruddin and J. R. Abelson. Improved transparent conductive oxide/p(+)/i junction in amorphous silicon solar cells by tailored hydrogen flux during growth. *Thin Solid Films*, 394(1-2):49–63, August 2001.
- [38] R.E.I. Schropp and Miro Zeman. *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells (Modeling, Materials and Device Technology)*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
- [39] W. Frammelsberger, R. Geyer, P. Lechner, H. Rübél, H. Schade, J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, and B. Rech. Effects of tco surface texture on light absorption in thin-film silicon solar cells. In *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2000.
- [40] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat. Thin-film silicon solar cell technology. *Progress In Photovoltaics*, 12(2-3):113–142, March 2004.
- [41] H. Schade, P. Lechner, R. Geyer, H. Stiebig, B. Rech, and O. Kluth. Texture properties of tco uniquely determining light trapping in thin-film silicon solar cells, 2005.
- [42] O. KUBOI. Degradation of ito film in glow-discharge plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(11):L783–L786, 1981.
- [43] T. MINAMI, H. SATO, H. NANTO, and S. TAKATA. Heat-treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide-films such as zno, sno2 and indium tin oxide. *Thin Solid Films*, 176(2):277–282, September 1989.
- [44] S. MAJOR, S. KUMAR, M. BHATNAGAR, and K. L. CHOPRA. Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides. *Applied Physics Letters*, 49(7):394–396, August 1986.

- [45] J. H. THOMAS. X-ray photoelectron-spectroscopy study of hydrogen plasma interactions with a tin oxide surface. *Applied Physics Letters*, 42(9):794–796, 1983.
- [46] J. Merten, A. Muñoz, C. Voz, J. Andreu, H. Meier, P. Torres, and A. Shah. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 1997.
- [47] S. Fernandez, O. de Abril, F. B. Naranjo, and J. J. Gandia. High quality textured zno:al surfaces obtained by a two-step wet-chemical etching method for applications in thin film silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8):2281–2286, August 2011.
- [48] Yanchao Liu. *Very high frequency plasma deposited amorphous/nanocrystalline silicon tandem solar cells on flexible substrates*. PhD thesis, Universidad de Utrecht, 2010.
- [49] M. Python, O. Madani, D. Domine, F. Meillaud, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif. Influence of the substrate geometrical parameters on microcrystalline silicon growth for thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(10):1714–1720, October 2009.
- [50] E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, J. Meier, X. Niquille, U. Kroll, and A. Shah. Influence of the substrate’s surface morphology and chemical nature on the nucleation and growth of microcrystalline silicon. *Thin Solid Films*, 485(1-2):77–81, August 2005.
- [51] M. Python, D. Domine, T. Soderstrom, F. Meillaud, and C. Ballif. Microcrystalline silicon solar cells: effect of substrate temperature on cracks and their role in post-oxidation. *Progress In Photovoltaics*, 18(7):491–499, November 2010.
- [52] M. Python, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, D. Domine, L. Fesquet, A. Shah, and C. Ballif. Relation between substrate surface morphology and microcrystalline silicon solar cell performance. *Journal of Non-crystalline Solids*, 354(19-25):2258–2262, May 2008.
- [53] J. Bailat, D. Domine, R. Schluchter, J. Steinhauser, S. Fay, F. Freitas, C. Bucher, L. Feitknecht, X. Niquille, T. Tschanner, A. Shah, and C. Ballif. High-efficiency p-i-n microcrystalline and micromorph thin film silicon solar cells deposited on lpcvd zno coated glass substrates, 2006.
- [54] H. SAKAI, T. YOSHIDA, S. FUJIKAKE, Y. ICHIKAWA, A. UEDA, O. ISHIWATA, and M. NAGANO. Effects of the surface-morphology of transparent electrode on film deposition and photovoltaic performance of a-si-h solar-cells. *Journal of Non-crystalline Solids*, 115(1-3):198–200, December 1989.
- [55] H. SAKAI, T. YOSHIDA, T. HAMA, and Y. ICHIKAWA. Effects of surface-morphology of transparent electrode on the open-circuit voltage in a-si-h solar-cells. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 29(4):630–635, April 1990.

- [56] J. J. Gandia, J. Carabe, and M. T. Gutierrez. Influence of tco dry etching on the properties of amorphous-silicon solar cells. *Journal of Materials Processing Technology*, 143:358–361, December 2003.
- [57] Jochen Löffler. *Transparent Conductive Oxides for Thin-Film Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Universiteit Utrecht, 2005.
- [58] M. Kubon, E. Boehmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking, and H. Wagner. Solution of the zno/p contact problem in a-si:h solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41-2:485–492, June 1996.
- [59] E. Bohmer, F. Siebke, B. Rech, C. Beneking, and H. Wagner. More insights into the zno/a-sic:h(b) interface an improved tco/p contact. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 416, p. 519, 1996.
- [60] S. S. Hegedus, R. Kaplan, G. Ganguly, and G. S. Wood. Characterization of the sno₂/p and zno/p contact resistance and junction properties in a-si p-i-n solar cells and modules, 2000.
- [61] G. Ganguly, D. E. Carlson, S. S. Hegedus, D. Ryan, R. G. Gordon, D. Pang, and R. C. Reedy. Improved fill factors in amorphous silicon solar cells on zinc oxide by insertion of a germanium layer to block impurity incorporation. *Applied Physics Letters*, 85(3):479–481, July 2004.
- [62] J. C. Lee, V. Dutta, J. S. Yoo, J. S. Yi, J. S. Song, and K. H. Yoon. Superstrate p-i-n a-si : H solar cells on textured zno : Al front transparent conduction oxide. *Superlattices and Microstructures*, 42(1-6):369–374, July 2007.
- [63] J. E. Lee, J. W. Chung, J. C. Lee, J. S. Cho, Y. K. Kim, J. Yi, D. H. Kim, J. Song, and K. H. Yoon. The role of p-type buffer layers between zno:al and p a-sic:h for improving fill factor and v-oc of a-si:h solar cells, 2009.
- [64] A. Alkaya, R. Kaplan, H. Canbolat, and S. S. Hegedus. A comparison of fill factor and recombination losses in amorphous silicon solar cells on zno and sno₂. *Renewable Energy*, 34(6):1595–1599, June 2009.
- [65] G. K. Lee, J. H. Moon, and B. T. Lee. Inductively coupled plasma reactive ion etching of zno using c₂f₆ and nf₃-based gas mixtures. *Semiconductor Science and Technology*, 21(7):971–974, July 2006.
- [66] J. C. Woo, G. H. Kim, J. G. Kim, and C. I. Kim. Etching characteristic of zno thin films in an inductively coupled plasma. *Surface & Coatings Technology*, 202(22-23):5705–5708, August 2008.

- [67] D. Y. Lee and C. W. Chung. Etch characteristics of indium zinc oxide thin films in a $\text{C}_2\text{F}_6/\text{Ar}$ plasma. *Thin Solid Films*, 518(1):372–377, November 2009.
- [68] G. B. Murdoch, S. Hinds, E. H. Sargent, S. W. Tsang, L. Mordoukhovski, and Z. H. Lu. Aluminum doped zinc oxide for organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 94(21):213301, May 2009.
- [69] I. M. Chan and F. C. N. Hong. Plasma treatments of indium tin oxide anodes in carbon tetrafluoride (CF_4)/oxygen (o-2) to improve the performance of organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films*, 444(1-2):254–259, November 2003.
- [70] C. H. Jeong, J. H. Lee, J. T. Lim, M. S. Kim, and G. Y. Yeom. Effects of inductively coupled plasma treatment using o-2, CF_4 , and CH_4 on the characteristics of organic light emitting diodes. *Surface & Coatings Technology*, 201(9-11):5012–5016, February 2007.
- [71] R. PADIYATH, R. L. WRIGHT, M. I. CHAUDHRY, and S. V. BABU. Reactive ion etching of monocrystalline, polycrystalline, and amorphous-silicon carbide in CF_4/O_2 mixtures. *Applied Physics Letters*, 58(10):1053–1055, March 1991.
- [72] H. Shin, C. Kim, C. Bae, J. S. Lee, J. Lee, and S. Kim. Effects of ion damage on the surface of ITO films during plasma treatment. *Applied Surface Science*, 253(22):8928–8932, September 2007.
- [73] R. W. Collins, A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. J. Koval, Y. Lee, J. M. Pearce, and C. R. Wronski. Evolution of microstructure and phase in amorphous, proto-crystalline, and micro crystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78(1-4):143–180, July 2003.
- [74] H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda. Interface-layer formation in microcrystalline Si:H growth on ZnO substrates studied by real-time spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 93(5):2400–2409, March 2003.
- [75] H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda. Nucleation mechanism of microcrystalline silicon from the amorphous phase. *Journal of Non-crystalline Solids*, 338:97–101, June 2004.
- [76] H. Gleskova, I. C. Cheng, S. Wagner, J. C. Sturm, and Z. G. Suo. Mechanics of thin-film transistors and solar cells on flexible substrates. *Solar Energy*, 80(6):687–693, 2006.
- [77] Y. A. Huang, Z. P. Yin, and Y. L. Xiong. Thermomechanical analysis of thin films on temperature-dependent elastomeric substrates in flexible heterogeneous electronics. *Thin Solid Films*, 518(6):1698–1702, January 2010.
- [78] W. S. HONG, J. C. DELGADO, O. RUIZ, and V. PEREZMENDEZ. Growth of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) on patterned substrates for increased mechanical stability, 1995.

- [79] V. Craciun, D. Craciun, X. Wang, T. J. Anderson, and R. K. Singh. Transparent and conducting indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition at low temperatures. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(2):401–408, June 2003.
- [80] C. Guillen and J. Herrero. Comparison study of ito thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates. *Thin Solid Films*, 480:129–132, June 2005.
- [81] H. KAKINUMA, S. NISHIKAWA, T. WATANABE, and K. NIHEI. Intrinsic stress and hydrogen-bonding in glow-discharge amorphous-silicon films. *Journal of Applied Physics*, 59(9):3110–3115, May 1986.
- [82] B. G. YACOBI, S. ZEMON, P. NORRIS, C. JAGANNATH, and P. SHELDON. Stress variations due to microcracks in gaas grown on si. *Applied Physics Letters*, 51(26):2236–2238, December 1987.
- [83] M. YAMAGUCHI, M. TACHIKAWA, M. SUGO, S. KONDO, and Y. ITOH. Analysis for dislocation density reduction in selective area grown gaas films on si substrates. *Applied Physics Letters*, 56(1):27–29, January 1990.
- [84] A. Heya and N. Matsuo. Surface treatment of plastic substrates using atomic hydrogen generated on heated tungsten wire at low temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 46(6A):3545–3548, June 2007.
- [85] J. Ni, J. J. Zhang, J. M. Xue, X. B. Wang, L. R. Cao, C. Y. Wu, S. Z. Xiong, X. H. Geng, and Y. Zhao. Effect of pretreatment on pet films and its application for flexible amorphous silicon solar cells, 2009.
- [86] H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda. Stress-induced nucleation of microcrystalline silicon from amorphous phase. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers*, 41(5A):2821–2828, May 2002.
- [87] P. Danesh, B. Pantchev, D. Grambole, and B. Schmidt. Effect of film thickness on hydrogenated amorphous silicon grown with hydrogen diluted silane. *Applied Physics Letters*, 80(14):2463–2465, April 2002.
- [88] B. Pantchev, P. Danesh, and B. Schmidt. Hydrogen as origin of compressive intrinsic stress in hydrogenated amorphous silicon: The contribution of clustered forms. *Applied Physics Letters*, 87(2):023104, July 2005.
- [89] N. H. NICKEL and W. B. JACKSON. Hydrogen-mediated creation and annihilation of strain in amorphous-silicon. *Physical Review B*, 51(8):4872–4881, February 1995.

- [90] P. Danesh, B. Pantchev, B. Schmidt, and D. Grambole. Molecular hydrogen in amorphous silicon with high internal stress. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 46(8A):5050–5052, August 2007.
- [91] P. Danesh, B. Pantchev, D. Grambole, and B. Schmidt. Depth distributions of hydrogen and intrinsic stress in a-si : H films prepared from hydrogen-diluted silane. *Journal of Applied Physics*, 90(6):3065–3068, September 2001.
- [92] N. Pham, Y. Djeridane, A. Abramov, A. Hadjadj, and R. R. I. Cabarrocas. Role of hydrogen in the peeling of hydrogenated microcrystalline silicon films. *Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials*, 159-60:27–30, March 2009.
- [93] F.B. Naranjo S. Fernández, O. de Abril and J.J. Gandía. Novel two-step nh4cl wet-chemical etching method to improve zno:al surface texture for applications to flexible thin-film silicon solar cells. 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics. Braunschweig, Germany, 13-17 June 2010.
- [94] J. Lee, H. Jung, J. Lee, D. Lim, K. Yang, J. Yi, and W. C. Song. Growth and characterization of indium tin oxide thin films deposited on pet substrates. *Thin Solid Films*, 516(7):1634–1639, February 2008.
- [95] Y. Z. Hu, C. Y. Zhao, C. Basa, W. X. Gao, and E. A. Irene. Effects of hydrogen surface pretreatment of silicon dioxide on the nucleation and surface roughness of polycrystalline silicon films prepared by rapid thermal chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 69(4):485–487, July 1996.
- [96] J. Koh, A. S. Ferlauto, P. I. Rovira, C. R. Wronski, and R. W. Collins. Evolutionary phase diagrams for plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films from hydrogen-diluted silane. *Applied Physics Letters*, 75(15):2286–2288, October 1999.
- [97] VONHARRA.HG and B. N. CHAPMAN. Charge effects in thin-film adhesion. *Thin Solid Films*, 13(1):157–&, 1972.
- [98] W. Li and D. Y. Li. On the correlation between surface roughness and work function in copper. *Journal of Chemical Physics*, 122(6):064708, February 2005.
- [99] R. S. Crandall and E. A. Schiff. The correlation of open-circuit voltage with bandgap in amorphous silicon-based pin solar cells, 1996.
- [100] C. Koch, M. Ito, and M. Schubert. Low-temperature deposition of amorphous silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(2):227–236, May 2001.
- [101] J. HUBIN and A. V. SHAH. Effect of the recombination function on the collection in a p-i-n solar-cell. *Philosophical Magazine B-physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 72(6):589–599, December 1995.

-
- [102] C. VANBERKEL, M. J. POWELL, A. R. FRANKLIN, and I. D. FRENCH. Quality factor in a-si-h nip and pin diodes. *Journal of Applied Physics*, 73(10):5264–5268, May 1993.
- [103] B. J. Yan, J. Yang, and S. Guha. Temperature dependence of dark current-voltage characteristics of hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon based solar cells, 2007.
- [104] J. Deng and C. R. Wronski. Carrier recombination and differential diode quality factors in the dark forward bias current-voltage characteristics of a-si : H solar cells. *Journal of Applied Physics*, 98(2):024509, July 2005.

Apéndice

5.1. Aplicabilidad del modelo de recombinación en el absorbedor para células p-i-n de a-Si:H

El modelo/circuito equivalente propuesto por Merten y Asensi et al. (ver sección 2.3.2.e) es una herramienta muy útil a la hora de comprender el funcionamiento de las células solares de silicio amorfo.

Sin embargo, para resolver las expresiones matemáticas del dispositivo que conducen a este circuito equivalente, es necesario realizar importantes suposiciones. Algunas de ellas, como la consideración de que el campo eléctrico es uniforme en el absorbedor, difícilmente se verifican en los casos de interés. Un claro ejemplo, lo constituirían las células solares en un avanzado estado de degradación, o el estudio de dispositivos en fase de desarrollo.

Por otra parte, Merten y Asensi et al. incluyeron aproximaciones adicionales a las ecuaciones resultantes, con objeto de llegar a expresiones analíticas que permitiesen el estudio de la célula p-i-n sin necesidad de emplear métodos de resolución numérica. De esta forma, es posible en última instancia determinar el $\mu\tau_{eff}$ de los portadores a partir del valor de R_{sc} , a costa por ejemplo de despreciar el efecto de elementos como R_s o R_p .

Obviamente, todas estas aproximaciones pueden introducir importantes errores en la estimación del mu-tau efectivo para los casos anteriormente descritos. El grado de desviación a la hora de describir el comportamiento de la célula p-i-n dependerá además de las condiciones de operación del dispositivo (tipo de iluminación, tensión de polarización, etc). Por esta razón, era

importante efectuar un análisis de los límites de aplicabilidad del modelo.

Para este objetivo, los dispositivos fabricados a baja temperatura ($T_{substrato} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$) resultaban ideales, pues existían diferentes indicadores de que el campo eléctrico no era homogéneo (ver sección 4.3.1.b). De esta forma, el estudio de estas células p-i-n de modesta eficiencia, permitía poner a prueba la fiabilidad del modelo en el caso en el que la más fundamental de sus suposiciones era claramente incumplida.

Para verificar la validez del circuito equivalente de Merten y Asensi et al., se recurrió a dos estrategias diferentes. La primera de ellas, se centraba en comprobar la precisión del modelo a la hora de describir la dependencia con la tensión de polarización de la fotocorriente. Para ello cada una de las curvas JV obtenidas al aplicar el método VIM con luz monocromática fue ajustada a las ecuaciones del modelo mediante procedimiento numérico empleando el programa GRAFO.

En este proceso, los parámetros semilla para J_s , n , R_s y R_p fueron experimentalmente obtenidos mediante el ajuste de la curva JV de oscuridad. En lo que al valor inicial del $\mu\tau_{eff}$ se refiere, se empleó el resultado de lámina ($\mu\tau \sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$), pero teniendo en considerando que en la célula solar este valor es típicamente un orden de magnitud inferior [1].

En segundo lugar, se estudió la fiabilidad del modelo a la hora de simular el efecto del nivel de irradiancia en el dispositivo. Para ello, la función de colección teórica y la eficiencia cuántica teórica fueron calculadas a partir de los valores de $\mu\tau_{eff}$, y posteriormente comparadas con la EQE experimental.

Dependencia del error del modelo con las condiciones de iluminación

Como ya se explicó anteriormente, el programa GRAFO emplea como criterio de ajuste para el algoritmo, la minimización del área entre la curva teórica y experimental, normalizada al área encerrada por la curva experimental (ver sección 2.3.2.d). De esta forma el error cometido podía ser estimado en base a la expresión 2.42.

Como se puede ver en la figura 5.1(a), existía una clara dependencia del error de ajuste con el nivel de irradiancia. A bajos niveles de iluminación, esto es para corrientes por debajo de los 0.1 mA/cm^2 , el error cometido era prácticamente constante.

Sin embargo, a niveles de irradiancia superiores, las diferencias entre las curvas teóricas y experimentales se reducían progresivamente. Para valores de J_{sc} por encima de 1 mA/cm^2 , el circuito equivalente parecía ser más fiable a la hora de describir la dependencia de la fotocorriente con el voltaje.

Se consideró la posibilidad de que esta disminución del error pudiera ser un efecto del propio

proceso de ajuste. Efectivamente, en la región donde domina la dependencia exponencial de la característica JV, las diferencias entre los puntos experimentales y teóricos podrían generar áreas mayores, es decir, errores más grandes. Considerando que todas las curvas JV fueron medidas en el mismo intervalo de voltajes (desde -1V a +1V), un menor valor de J_{sc} significaría que una mayor porción de la región exponencial de la curva era analizada durante el ajuste. Sin embargo, en la ecuación 2.42 que define $Error_{illum}$, numerador y denominador *crecen* al mismo ritmo en dicha intervalo exponencial. Por lo tanto, el error total no debía estar influenciado por la posición de la curva JV en el eje de ordenadas. Además, como se mostrará a continuación, las mayores discrepancias parecían localizarse cerca del punto de máxima potencia.

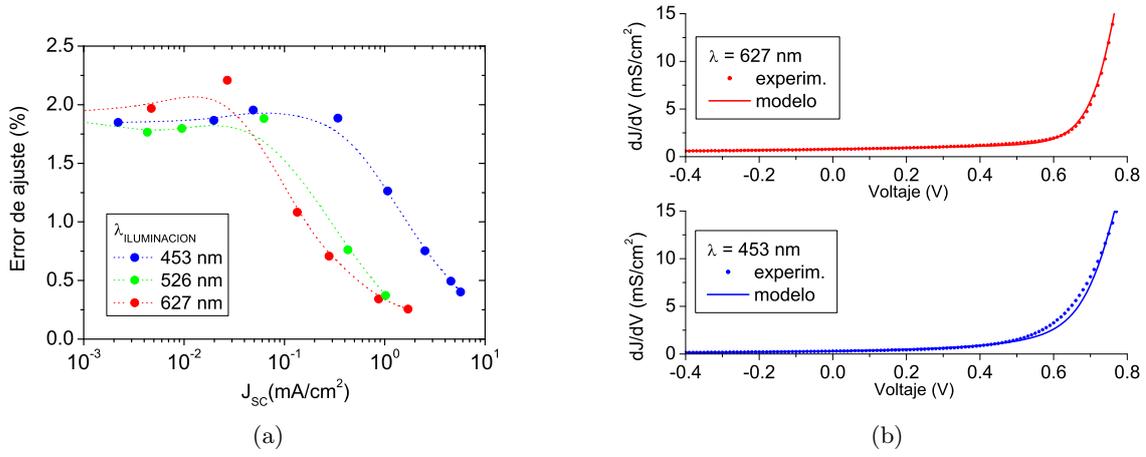


Figura 5.1: (a) Dependencia del error de ajuste con las condiciones de iluminación. Hay un claro decrecimiento a niveles de irradiancia altos. El error resulta ser mayor para longitudes de onda cortas. (b) Curvas dJ/dV experimental y teórica para dos longitudes de onda distintas. Las curvas JV experimentales fueron medidas a 11 mW/cm². Las discrepancias cerca del punto de máxima potencia son más importantes bajo luz azul.

Una explicación física para este comportamiento del error de ajuste podía ser proporcionada sobre la base de uno de los trabajos de Asensi et al. [1]. Como ya se ha comentado en otras ocasiones, la existencia de defectos cargados cerca de las interfaces *p-i* e *i-n* del dispositivo reduce la capacidad de arrastre. Estos defectos serían neutralizados por los portadores de carga fotogenerados a intensidades de iluminación altas, dando lugar a un campo eléctrico más homogéneo. Por tanto, si esta hipótesis era correcta, la suposición de *campo eléctrico uniforme* (ver sección 2.3.2.e) estaría más próxima a verificarse a niveles de irradiancia altos, de modo que el error efectivamente decrecería.

Este comportamiento, era observado independientemente de la λ de iluminación empleada. Sin embargo, cuando el nivel de irradiancia era grande, el error resultaba ser mucho mayor con luz azul. Esta variación probablemente estaba relacionada con la manera en como el perfil de fotogeneración afectaba al campo eléctrico del dispositivo.

Bajo luz de azul ($\lambda=453$ nm), la fotogeneración tiene lugar principalmente en la vecindad de

la unión frontal, y como consecuencia pueden surgir distintos fenómenos como el denominado en inglés *electron back difusión* ([2][3]). En esencia, con este tipo de iluminación, la no uniformidad en la distribución de cargas libres, genera un *campo de difusión* que puede ser del mismo orden de magnitud y sentido opuesto que el eléctrico. Como consecuencia, los electrones generados en las proximidades de la interfaz p-i, pueden moverse en dirección contraria a la del campo eléctrico, llegando al emisor frontal donde se recombinan rápidamente y producen una pérdida de corriente. Obviamente, este efecto no era tenido en cuenta en el modelo, puesto que los efectos de difusión son despreciados, dando como resultado un claro del error de ajuste.

Es importante destacar que, a pesar de los importantes problemas de colección que presentaban los dispositivos analizados, incluso bajo iluminación con luz azul, el error de ajuste era pequeño. De hecho, para poder mostrar las diferencias existentes entre la curva JV experimental y el ajuste correspondiente, era necesario representar su primera derivada.

Como se puede observar en la figura 5.1(b), las curvas dJ/dV teóricas y experimentales mostraban un muy buen acuerdo, para voltajes negativos, y próximos al punto de cortocircuito. Sin embargo, el error se incrementaba progresivamente hacia el punto de máxima potencia. En este último caso, la polarización en directa hacía que el campo eléctrico se volviera más heterogéneo, y como consecuencia, la suposición de campo eléctrico uniforme dejaba de verificarse por completo.

Además, este debilitamiento de la capacidad de arrastre generaba adicionalmente la posibilidad de que los procesos de difusión no fueran despreciables, fallando así la segunda de las hipótesis del modelo.

En concreto, en el caso de luz azul, estos factores combinados con una fotogeneración no uniforme hacen que el modelo sea incapaz de ajustar correctamente a la curva JV experimental. Bajo tales condiciones de iluminación, la dependencia con el voltaje de la fotocorriente del dispositivo, es claramente más fuerte que la predicha por el modelo.

Comparación del mu-tau efectivo obtenido mediante el método R_{sc} y el ajuste de curvas JV

Como se ha mostrado anteriormente, incluso en dispositivos con una pobre eficiencia, el circuito equivalente parecía ser válido en un enorme rango de condiciones de iluminación. Para verificarlo, se recurrió al ajuste de la curva JV en un amplio intervalo de voltajes.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, Merten y Asensi et al. propusieron otras simplificaciones adicionales con objeto de obtener analíticamente el producto mu-tau efectivo. En este nuevo procedimiento (al que nos referiremos como *método R_{sc}*), la resistencia de cortocircuito define las pérdidas por recombinación en el absorbedor (ver ecuación 2.52). Para estudiar el efecto de estas nuevas aproximaciones, el mu-tau efectivo fue evaluado usando ambos procedimientos.

El programa de ajuste de curvas JV (GRAFO) debería conducir a unos resultados más realistas, pues en este caso no existen aproximaciones en los valores de V_{bi}^* y J_L (ver sección 2.3.2.e). Además, al contrario de lo que sucede en el método R_{sc} estándar, la eficiencia de colección, χ , no es aproximada a 1. Por otra parte, al considerar la dependencia de la fotocorriente con el voltaje lejos del punto de cortocircuito, se tenían en cuenta los efectos de R_s y R_p .

Como se puede observar en la figura 5.2(a), para el caso de luz verde, el mu-tau efectivo obtenido mediante cada método, muestra en ambos casos una progresiva mejora a medida que el flujo de fotones se incrementa. Este comportamiento, fue observado por Asensi et al. y tiene su origen en la hipótesis de la neutralización de los defectos interfaciales mencionada anteriormente.

El análisis de la comparativa deja claro que los resultados del procedimiento de ajuste y del método R_{sc} muestra las mismas tendencias. En general, este buen acuerdo se encontró independientemente de la longitud de onda de iluminación empleada.

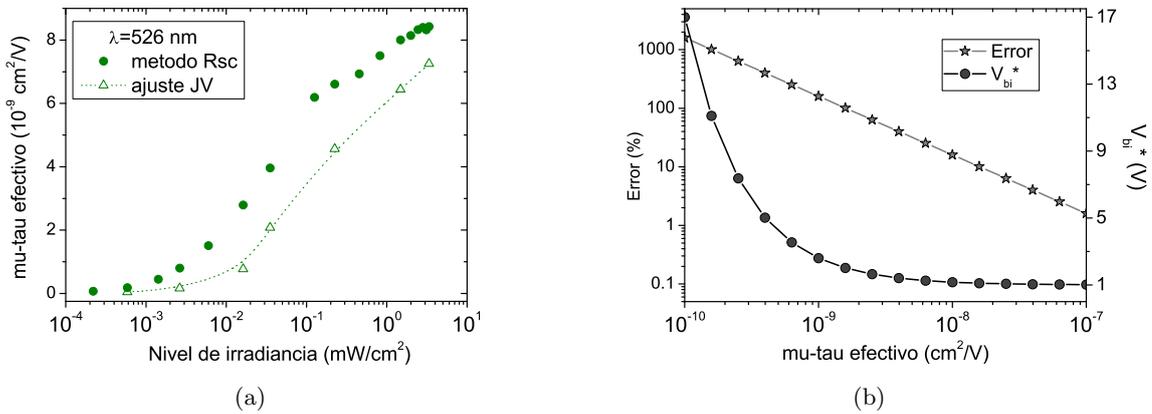


Figura 5.2: (a) Comparación del mu-tau efectivo obtenido mediante diferentes procedimientos bajo luz verde. Ambos métodos muestran el mismo comportamiento cualitativo. El procedimiento R_{sc} estándar, tiende a sobreestimar la longitud de colección de los portadores. Se obtuvieron resultados análogos para el resto de longitudes de onda analizadas. (b) Error estimado cuando la aproximación $V_{bi}^* \approx V_{bi}$ es considerada. Por simplicidad se considera un valor de $V_{bi} = 1 \text{ V}$. La diferencia entre V_{bi}^* y V_{bi} se incrementa en dispositivos con bajo mu-tau efectivo.

Sin embargo, mediante el método de ajuste de curvas JV los valores de $\mu\tau_{eff}$ resultaban ser siempre más bajos. Esto podría indicar que el método R_{sc} tiende a sobreestimar la longitud de colección real de los portadores en el absorbedor. Esta afirmación parece ser bastante razonable pues, como se mostró anteriormente, es cerca del punto de máxima potencia donde los verdaderos problemas de colección pueden ser detectados. Dado que el método R_{sc} se restringe a voltajes en torno al punto de cortocircuito, únicamente el método de ajuste de curvas JV puede detectar este fenómeno.

Además, otros factores pueden influir de forma importante en las diferencias observadas. En concreto, el error introducido al considerando al considerar la aproximación $V_{bi}^* \approx V_{bi}$, podía ser muy importante en dispositivos de baja eficiencia, o en el caso de bajos niveles de irradiancia

(ver figura 5.2(b)). Como ejemplo, para un $V_{bi} = 1$, el error podía ser superior al 100% si el $\mu\tau_{eff}$ fuera del orden, o inferior a $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/V$.

A pesar de esto, el método estándar R_{sc} permite obtener valiosa información sobre la dependencia con el nivel de irradiancia del $\mu\tau_{eff}$. Como se mostrará a continuación, gracias a esta información es posible hacer un análisis cualitativo de como la intensidad luminosa afecta a la eficiencia cuántica externa.

EQE experimental vs. EQE teórica

Como se ha podido observar, el buen acuerdo entre el comportamiento del dispositivo y el circuito equivalente había sido verificado mediante la comparación de las curvas JV experimentales y teóricas. A partir de los resultados de estos ajustes, se podía extraer la existencia de una fuerte dependencia del $\mu\tau_{eff}$ con el nivel de irradiancia. Sin embargo, esta variación con el flujo de fotones podía resultar del fallo de las suposiciones del modelo.

Para corroborar la fiabilidad del mismo en este aspecto, dicha dependencia debería ser relacionada con algún otro parámetro experimental. La *EQE* podía ser fácilmente calculada gracias a las características de nuestro sistema experimental para la caracterización JV con luz monocromática. Por otra parte, combinando las ecuaciones 2.26, 2.27, 2.45, y 2.46, la *EQE* teórica podía ser determinada para cada valor del mu-tau efectivo. De este modo, era posible estudiar la validez de las predicciones del modelo.

Una auténtica correspondencia entre las dos *EQE* no era esperada a priori, como consecuencia de las enormes simplificaciones del modelo. No obstante, sí era deseable que la *EQE teórica* describiera, al menos cualitativamente, el comportamiento de la *EQE experimental* con la intensidad luminosa.

Al analizar la figura 5.3, es posible ver que, bajo luz verde, la *EQE experimental* muestra un ligero crecimiento a niveles de irradiancia *por debajo de* $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Este comportamiento, que también fue observado para el resto de longitudes de onda empleadas, era reproducido también por la *EQE teórica*. No obstante, los resultados del modelo presentan una variación mucho mayor, la cual es probablemente una consecuencia del grado de simplificación de la función de colección, χ , empleada.

A niveles de iluminación más altos (*entre* 0.01 y $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$), la *EQE experimental* mostraba un ritmo de crecimiento con la intensidad luminosa mucho más lento, comportamiento que también era reproducido por la *EQE teórica*.

En esta región, los valores obtenidos a partir de la expresión 2.26 se encontraban realmente próximos a los datos experimentales. De hecho, los valores del modelo se aproximaban incluso más a medida que el nivel de irradiancia aumenta. Este comportamiento estaba en buen acuerdo con la disminución del error de ajuste mostrado en la figura 5.1(a) para valores altos de J_{sc} .

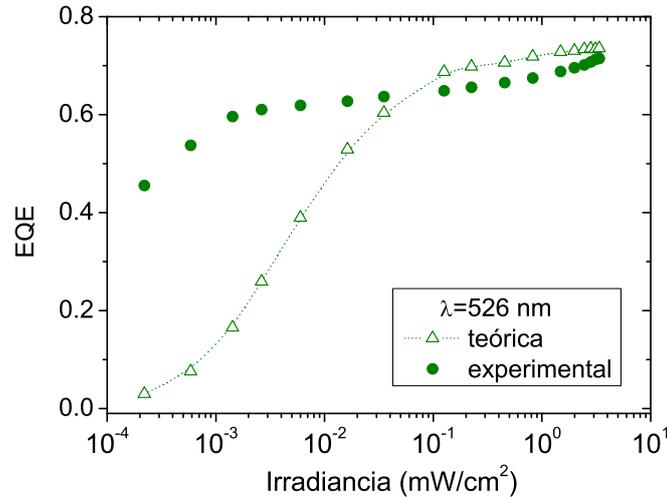


Figura 5.3: Comparación de la EQE experimental con la teórica bajo luz verde. En ambos casos se observa el mismo comportamiento cualitativo. A niveles de irradiancia altos, los valores de EQE convergen. Se obtuvieron resultados similares para el resto de longitudes de onda analizadas.

λ (nm)	α (cm^{-1})	Reflectancia (%)	χ	EQE teórica	EQE exp.
453	19.5×10^4	8.2	0.885	0.802	0.624
526	8.9×10^4	8.4	0.834	0.731	0.699
627	1.2×10^4	5.7	0.649	0.305	0.313

Tabla 5.1: Valores promedio de EQE teórica y experimental para niveles altos de irradiancia (entre 0.01 y 1 mW/cm^2). Se muestra el coeficiente de absorción del absorbedor, la reflectancia del dispositivo, y la eficiencia de colección calculada a partir del $\mu\tau_{eff}$, para cada λ de iluminación.

La tabla 5.1 presenta una comparativa entre los valores promedio para la EQE teórica y experimental obtenidas para una irradiancia por encima de 1 mW/cm^2 . Como se puede ver, los mejores resultados eran obtenidos de nuevo para luz roja ($\lambda = 627 \text{ nm}$), donde las diferencias entre los resultados teóricos y experimentales eran inferiores al 3%.

Por el contrario, bajo luz azul, las diferencias se encontraban por encima del 22%. En este caso, el modelo claramente sobreestimaba la capacidad de colección real de la célula solar. Los fenómenos previamente mencionados como el *electron back-difussion*, podrían reducir de manera importante la fotocorriente del dispositivo. Como ya se ha mencionado, este efecto no puede ser explicado por el modelo debido a que la difusión de portadores es considerada como despreciable. Como consecuencia, en este caso, el modelo sobreestimaría la EQE real del dispositivo.

Bibliografía

- [1] J. M. Asensi, J. Merten, C. Voz, and J. Andreu. Analysis of the role of mobility-lifetime products in the performance of amorphous silicon p-i-n solar cells. *Journal of Applied Physics*, 85(5):2939–2951, March 1999.
- [2] R. S. CRANDALL. Modeling of thin-film solar-cells - uniform-field approximation. *Journal of Applied Physics*, 54(12):7176–7186, 1983.
- [3] J. M. Asensi, D. Soler, M. Fonrodona, J. Bertomeu, and J. Andreu. Collection asymmetry in a drift-driven p-i-n solar cell. *Journal of Non-crystalline Solids*, 299:1142–1146, April 2002.

Capítulo 6

Conclusiones y próximas investigaciones

6.1. Conclusiones capítulo 2	321
6.2. Conclusiones capítulo 3	322
6.3. Conclusiones capítulo 4	324
6.4. Conclusiones capítulo 5	329
6.5. Próximas investigaciones	329

A continuación realizaremos un breve resumen de los resultados más relevantes obtenidos en el transcurso de este trabajo de investigación, indicando en cada caso el capítulo, y la sección o subsección de este documento en el que pueden encontrarse.

6.1. Conclusiones capítulo 2

Sistema para la medida de la característica JV bajo luz monocromática de intensidad variable

Se ha desarrollado un sistema experimental que combina lo mejor de la medida de la curva JV en iluminación, y de la medida de respuesta espectral. El montaje está basado en un equipo medidor corriente-voltaje de alta resolución para la caracterización de la células solares, y en un conjunto de LEDs de diferentes longitudes de onda de emisión utilizados como fuente de iluminación.

De esta forma, ha sido posible analizar con detalle el funcionamiento de las estructuras p-i-n a diferentes profundidades, determinando en que región se localizaban las pérdidas eléctricas en cada caso, y cómo estas afectaban a los parámetros que definen la calidad de la célula solar: J_{sc} , V_{oc} , FF , etc. La facilidad ofrecida por estos LEDs para ajustar la intensidad luminosa, ha

permitido además estudiar el comportamiento espectral de la curva JV en un amplio intervalo de niveles de irradiancia.

La fiabilidad del sistema experimental ha sido corroborada, y sus posibles fuentes de error identificadas y minimizadas.

Esta herramienta, especialmente diseñada para detectar efectos no lineales en células solares, ha sido combinada con modelos específicos para dispositivos p-i-n de a-Si:H. De esta forma, la información obtenida ha facilitado el progreso de la eficiencia de nuestras células solares.

6.2. Conclusiones capítulo 3

Desarrollo de láminas intrínsecas de silicio amorfo

Se ha comprobado la posibilidad de fabricar silicio amorfo intrínseco de buena calidad a temperaturas de sustrato de 250°C empleando el reactor PECVD bicámara MVSystems disponible en el CIEMAT. Sus propiedades eléctricas, ópticas, y estructurales han sido determinadas y comparadas con los valores de referencia existentes en la bibliografía. Se ha encontrado un buen acuerdo con estos últimos, destacando un $\mu\tau_{lámina} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$, una $E_{gap} = 1.72 \text{ eV}$, y un $R^* = 0.029$. Estas características mostraban una alta homogeneidad en un área de sustrato de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ con un coeficiente de variación inferior al 4% en todos los casos. El material obtenido presentaba una buena estabilidad frente a la degradación por efecto Staebler-Wronski, y la evolución temporal de su $\mu\tau_{lámina}$ ha permitido corroborar la aplicabilidad de este parámetro como indicador de la densidad de defectos.

Se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo del efecto de la temperatura de sustrato en la calidad del silicio amorfo depositado en el reactor MVSystems. Se ha verificado la existencia de una fuerte correlación entre este parámetro y la concentración de enlaces tipo $Si-H_2$. De esta forma, una disminución en $T_{sustrato}$ se traduciría en un importante aumento del desorden estructural y de la densidad de defectos, especialmente acusado para temperaturas inferiores a los 150°C. Las propiedades optoelectrónicas del a-Si:H obtenido bajo estas condiciones, resultaron ser insuficientes para el desarrollo de dispositivos, presentando valores de $\mu\tau_{lámina}$ dos órdenes de magnitud por debajo del óptimo.

Se han comprobado los efectos beneficiosos de la dilución del silano, SiH_4 , en hidrógeno a temperaturas de sustrato inferiores a los 150°C. Estos podrían resumirse en una reducción de la densidad de defectos, una disminución de la concentración de enlaces $Si-H_2$, y un aumento de la compacidad estructural, fenómenos que repercutían positivamente en las características optoelectrónicas del material. Además, se ha encontrado una disminución en el ritmo de crecimiento en buen acuerdo con el *etching model*, así como una disminución en la rugosidad superficial que apoyaría el *surface-diffusion model*.

Este análisis ha permitido desarrollar láminas de a-Si:H intrínseco con calidad de dispositivo a una temperatura mínima de 130°C, presentando un $\mu\tau_{lámina} = 1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$, una $E_{gap} = 1.81$

eV, y un $R^* = 0.27$. La restricción en el valor de $T_{substrato}$ para el PECVD MVSystems, venía impuesta por la carga máxima que puede soportar el sistema de bombeo, y que limitaba el nivel máximo de dilución a $R_H=4$. El material fabricado en estas condiciones de baja temperatura y dilución en hidrógeno continuaba mostrando una elevada homogeneidad en sus propiedades, con un coeficiente de variación inferior al 8% en todos los casos. Este a-Si:H intrínseco ha sido depositado con éxito sobre substratos plásticos basados en PET, lo que a posteriori supondría el primer paso hacia el desarrollo de células solares flexibles.

Desarrollo de láminas de silicio amorfo tipo P

Se ha llevado a cabo un extenso estudio sobre el efecto de las condiciones de depósito en las propiedades optoelectrónicas de las láminas de silicio-carbono amorfo tipo P depositado en el reactor MVSystems a una temperatura de substrato de 260°C.

En particular, empleando diborano como gas dopante, B_2H_6 , se ha corroborado la existencia de una correlación directa entre su concentración en la mezcla (R_{DB}) y la mejora de las propiedades eléctricas de la aleación. No obstante, se ha observado un punto de saturación en esta evolución para concentraciones $R_{DB} \geq 0.01$. Este comportamiento estaba asociado a un progresivo aumento del desorden estructural que además provocaba el deterioro de las características ópticas. Dicho análisis ha permitido obtener láminas de a-SiC:H tipo P con buenas propiedades optoelectrónicas, y por tanto aplicables al desarrollo de células solares, destacando una $\sigma_{osc} = 2.0 \times 10^{-6}$ S/cm, una $E_A = 0.40$ eV y una $E_{gap} = 2.00$ eV.

Se ha estudiado el efecto de la proporción silano-metano ($C_{Metano-Gas}$) en las características del a-SiC:H tipo P. Se ha encontrado una importante mejora en las propiedades eléctricas al reducir la concentración de CH_4 , mostrando una eficiencia máxima de dopado en torno a $C_{Metano-Gas}=0.6$. Por el contrario, las características ópticas presentaban un progresivo deterioro en este caso, observándose una dependencia lineal del coeficiente de absorción con la proporción silano-metano. El estudio mediante FTIR ha permitido verificar la relación existente entre este comportamiento, y la incorporación de grupos metilo en el a-SiC:H para valores altos de $C_{Metano-Gas}$, los cuales favorecen el crecimiento de una estructura más porosa y desordenada. Sobre la base de estos resultados se propuso una receta alternativa para el desarrollo de emisores frontales con una mayor compacidad, destacando especialmente la elevada conductividad eléctrica conseguida, $\sigma_{osc} = 1.7 \times 10^{-5}$ S/cm, una $E_A = 0.38$ eV y una $E_{gap} = 1.92$ eV.

El efecto de la concentración de gas dopante, y de la proporción silano-metano, ha sido nuevamente estudiado empleando trimetilboro, $B(CH_3)_3$. La comparación con los resultados obtenidos con diborano ha permitido corroborar la menor efectividad del trimetilboro en el proceso de dopado. Por el contrario, la menor perturbación producida en la estructura de la a-SiC:H, y la contribución adicional al carbono incorporado en la red, permitían obtener mejores propiedades ópticas. Mediante el reajuste de $C_{Metano-Gas}$, se han obtenido láminas de silicio-carbono amorfo

tipo P aplicables al desarrollo de células solares, con las siguientes propiedades: $\sigma_{osc} = 3.2 \times 10^{-6}$ S/cm, $E_A = 0.41$ eV, y $E_{gap} = 2.00$ eV.

Se ha verificado la existencia de un progresivo empeoramiento de las características eléctricas del silicio-carbono amorfo dopado con diborano al reducir la temperatura de substrato. Tomando como material de partida aquel fabricado a 260°C con la mejor eficiencia de dopado, ha sido posible obtener una aleación a priori apta para el desarrollo de dispositivos a baja temperatura. En concreto, el a-SiC:H tipo P obtenido a 143°C, sin diluir la mezcla de gases en hidrógeno, presentaba las siguientes características: $\sigma_{osc} = 1.2 \times 10^{-6}$ S/cm, $E_A = 0.47$ eV, y $E_{gap} = 2.02$ eV.

Un comportamiento análogo ha sido encontrado en el material dopado con trimetilboro a baja temperatura. En este caso, el análisis exhaustivo de los datos FTIR ha permitido comprobar que esta degradación está asociada a la incorporación de grupos $Si-H_2$ y $Si-H_3$ que favorecen el aumento del desorden estructural, y el crecimiento de una aleación más porosa. Por su parte, la concentración de carbono en la muestra, así como el tipo de enlace $Si-C$ dominante, se ha mostrado invariante con la temperatura. El reajuste de $C_{Metano-Gas}$ ha permitido desarrollar láminas de a-SiC:H tipo P a una temperatura de 143°C, válidas para la fabricación de células solares. Sus principales propiedades son: $\sigma_{osc} = 1.0 \times 10^{-6}$ S/cm, $E_A = 0.46$ eV y $E_{gap} = 2.02$ eV.

Desarrollo de láminas de silicio amorfo tipo N

Se ha estudiado el efecto de $T_{substrato}$ en las características optoelectrónicas del silicio amorfo tipo N. Se ha observado una alta estabilidad en las propiedades del material, que permanecían casi invariantes hasta los 150°C. Para temperaturas inferiores, las características eléctricas del a-Si:H tipo N se deterioraban rápidamente fruto de la pérdida de densidad del material, asociada al aumento de la concentración de enlaces $Si-H_2$.

Se ha analizado el efecto de la dilución en hidrógeno de la mezcla de gases. Únicamente la conductividad eléctrica mostraba una mejoría clara con el nivel de dilución. Esta evolución estaba asociada a la disminución del desorden estructural, y al aumento de la compacidad del a-Si:H tipo N.

6.3. Conclusiones capítulo 4

Optimización del proceso de depósito de la estructura p-i-n

Se han fabricado células solares a temperaturas $\sim 250^\circ\text{C}$ empleando el silicio amorfo previamente optimizado. Los primeros dispositivos p-i-n fabricados sobre substratos comerciales Vidrio/SnO₂:F tipo Asahi-U® presentaban eficiencias iniciales $\eta = 5.33\%$. El estudio del comportamiento espectral de la curva JV en iluminación, empleando el sistema de caracterización desarrollado para tal efecto y descrito en el capítulo 2, permitió localizar las principales pérdidas

eléctricas en la interfaz frontal del dispositivo. Estas pérdidas podrían estar relacionadas con el crecimiento inicial de una capa intrínseca más defectuosa, así como con la posible difusión de boro en los primeros nanómetros del absorbedor.

Se ha conseguido una reducción importante de dichas pérdidas mediante el control de dos importantes factores del proceso de fabricación de la estructura p-i-n, a saber, el tiempo de termalización previo a cada depósito y la temperatura de fabricación de cada lámina. Mediante la corrección en el proceso de fabricación de estos efectos térmicos se ha elevado la eficiencia hasta un 6.91 %.

Así mismo, se ha comprobado la correlación existente entre la limpieza de las cámaras de proceso PECVD y la homogeneidad de los parámetros que caracterizan la calidad del dispositivo. El control de la concentración de polvo en las mismas, permitió obtener coeficientes de variación inferiores al 1 % para la eficiencia de los dispositivos obtenidos en un área de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, eficiencia que además ascendía hasta 7.30 %, con los siguientes valores en los parámetros de la curva JV de iluminación: $J_{sc}=13.75 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.790 \text{ V}$ y $FF=67.1 \%$.

Optimización del diseño de la estructura p-i-n

Se ha optimizado el espesor del emisor frontal obteniéndose un máximo en la eficiencia para un valor de $d_p=7.5 \text{ nm}$, gracias a la minimización de las pérdidas ópticas y al consiguiente aumento de la corriente de cortocircuito producida por la célula solar.

Se han comprobado los beneficios de la inclusión de una capa amortiguadora en la interfaz p-i del dispositivo. En este sentido se han probado dos tipos de capas amortiguadoras, encontrándose un mejor comportamiento para el caso en el que dicha capa es depositada sin interrupciones en el plasma. Estas células solares con una estructura p-b-i-n presentaban eficiencias récord del 8.17 %, con los siguientes valores en los parámetros de la curva JV de iluminación: $J_{sc}=14.56 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.840 \text{ V}$ y $FF=66.8 \%$.

El análisis comparativo del comportamiento de estos dispositivos con respecto a aquellos sin capa amortiguadora, revelaba un importante aumento del potencial interno, un notable incremento de la tensión de colección para longitudes de onda cortas ($\lambda=453 \text{ nm}$), y una mayor linealidad de la respuesta del dispositivo al variar el nivel de irradiancia incidente.

Se ha corroborado la existencia de una relación directa entre el espesor del absorbedor y la J_{sc} generada por el dispositivo. Este fenómeno, asociado al aumento de la colección de fotones, suponía no obstante un progresivo debilitamiento del campo eléctrico del dispositivo. Se ha estimado como espesor óptimo un valor $d_i \approx 375 \text{ nm}$.

Se ha optimizado el espesor del emisor posterior ($d_n=30 \text{ nm}$). Se ha encontrado un debilitamiento del campo eléctrico para espesores inferiores a los 30 nm. Para valores superiores, se ha observado una pérdida de corriente de cortocircuito asociada probablemente a la combinación del aumento de las pérdidas ópticas para longitudes de onda largas, y de la recombinación de

portadores en el emisor posterior.

Módulos p-i-n depositados sobre Asahi-U a alta temperatura

En colaboración con el Centro-Láser de la Universidad Politécnica de Madrid, se ha llevado a cabo la primera interconexión monolítica de dispositivos fotovoltaicos de lámina delgada, realizada mediante procesos tecnológicos desarrollados íntegramente por centros de investigación españoles.

Los primeros módulos solares, con eficiencias del 3.2 %, evolucionaron sobre la base del trabajo de optimización de la estructura p-i-n, sumado al de mejora en la limpieza y definición de los diferentes cortes láser, así como al control del tiempo transcurrido entre cada uno de los pasos necesarios para el desarrollo del módulo.

De esta forma, ha sido posible fabricar módulos solares de 14.4 cm² de área, compuestos por hasta 8 células interconectadas con eficiencias del 7.11 % y valores para los parámetros de la curva JV de iluminación: $J_{sc}=1.67 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=6.810 \text{ V}$, $FF=63 \%$.

Células p-i-n depositadas sobre ITO pulverizado

Se han fabricado células solares empleando sustratos de laboratorio Corning/ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) desarrollados en el Centro Nacional de Energías Renovables (CENER). Se ha encontrado una importante disminución de la eficiencia con respecto a los dispositivos fabricados sobre el sustrato comercial Asahi-U. Las pérdidas ópticas asociadas a la falta de textura del ITO empleado, y su menor resistencia química en ambientes hidrogenados, parecían ser las principales causas de este efecto. Adicionalmente se ha encontrado una pérdida de calidad en la estructura p-i-n depositada, probablemente asociada al efecto negativo que la reducción química del ITO puede tener durante el proceso de crecimiento del a-Si:H.

Se ha evaluado el efecto del espesor de la capa de ITO en el rendimiento del dispositivo. No se han encontrado cambios relevantes, aunque la resistencia serie (R_s) y de circuito abierto (R_{oc}) disminuían ligeramente para el caso de las láminas de ITO más gruesas. Por su parte, las películas más delgadas favorecían la generación de una mayor corriente de cortocircuito al reducirse la absorción óptica. En el mejor de los casos, se ha obtenido una eficiencia récord del 4.92 % y valores para los parámetros de la curva JV de iluminación: $J_{sc}=12.00 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.830 \text{ V}$, $FF=49.4 \%$.

Células p-i-n depositadas sobre AZO pulverizado: dispositivos depositados sobre sustratos Asahi-U/AZO

Los problemas de cortocircuitos encontrados inicialmente en células solares fabricadas sobre nuestro ZnO:Al (AZO) de laboratorio, nos llevaron a estudiar el comportamiento de los dispositi-

tivos p-i-n cuando eran depositados sobre substratos Asahi-U recubiertos con AZO pulverizado, pudiéndose comprobar que, en este caso, los cortocircuitos desaparecían. Este resultado parecía indicar que posibles defectos en la morfología superficial originaban los problemas de poros en nuestros substratos Corning/AZO.

Se ha analizado la evolución de las propiedades del dispositivo en función del espesor de recubrimiento de AZO. Se ha corroborado que la estructura p-i-n crecida sobre la superficie del $ZnO:Al$ da lugar a una barrera de contacto en la unión AZO/p-a-Si:H, que produce un brusco empeoramiento del factor de forma y por tanto del rendimiento. Esta unión rectificante produce una desviación del comportamiento clásico del diodo en polarización directa.

Al mismo tiempo, se ha verificado la existencia de un progresivo deterioro de la estructura p-i-n de a-Si:H probablemente asociado a la reducción química del AZO y a la difusión de las especies químicas resultantes hacia la interfaz p-i. Este fenómeno daba lugar a un aumento del factor de idealidad, así como a una paulatina pérdida de tensión de colección al aumentar el espesor de recubrimiento que, no obstante, saturaba para valores en torno a los 70 nm.

Células p-i-n depositadas sobre AZO pulverizado: dispositivos depositados sobre substratos Corning/AZO pre-tratados con CF_4/O_2

Se han preparado células solares sobre substratos de laboratorio Corning/AZO previamente atacados con un plasma de CF_4/O_2 . Se ha conseguido eliminar los problemas iniciales de cortocircuitos encontrados con este tipo de substratos, constituyendo así los primeros dispositivos desarrollados íntegramente en nuestro laboratorio. Se ha obtenido una eficiencia récord del 6.11 %, con valores para los parámetros de la curva JV de iluminación: $J_{sc}=13.01 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.820 \text{ V}$, $FF=57.3 \%$. No obstante, se ha estimado que el texturado previo del AZO permitiría minimizar las pérdidas ópticas e incrementar la eficiencia hasta valores próximos al 7.23 %.

Se han detectado ventajas adicionales asociadas al ataque seco con CF_4/O_2 . En concreto, parecía existir una reducción de la barrera de potencial existente en la unión AZO/p-a-Si:H que podría estar asociada a una posible modificación de la función de trabajo del material. Esta hipótesis estaba en buen acuerdo con los resultados XPS de la superficie del AZO tras el tratamiento.

Así mismo, se ha observado una mejora de la calidad de la estructura p-i-n, reflejada en el menor valor del factor de idealidad. Este hecho sugería que la química superficial podría estar favoreciendo el crecimiento de un a-Si:H menos defectuoso, más compacto. Además, en este último caso, la estructura p-i-n mostraba una mayor estabilidad a largo plazo, como así lo demostraba la observación mediante microscopio óptico de células antiguas. Este resultado sugería la posible contribución del cambio en la química superficial a la minimización de la formación de poros.

Desarrollo de células p-i-n a temperaturas inferiores a los 150°C sobre Asahi-U

Se han fabricado células solares a temperaturas inferiores a los 150°C sobre substratos Asahi-U. Estos dispositivos estaban basados en el material previamente optimizado en este intervalo de temperatura. El análisis del comportamiento espectral de la curva JV en iluminación de estos dispositivos ha permitido detectar importantes pérdidas eléctricas para longitudes de onda largas. Este fenómeno estaba asociado a la debilidad del campo eléctrico de arrastre, consecuencia directa del deterioro de las propiedades eléctricas del emisor frontal fabricado a baja temperatura.

El estudio del efecto del nivel de irradiancia, ha permitido observar dos tipos de comportamiento en función del intervalo de trabajo. Una progresiva mejora inicial de la capacidad de respuesta para niveles bajos de intensidad luminosa, y posteriormente, una disminución paulatina de la tensión de colección para niveles de irradiancia suficientemente altos. Estos comportamientos no lineales, probablemente respondían a modificaciones en el estado de ocupación de los defectos del absorbedor.

Posteriores reajustes en el espesor de las distintas capas de la estructura p-i-n, basados en la experiencia obtenida a alta temperatura, han permitido incrementar la eficiencia de estas células solares hasta valores de 5.94%, con valores para los parámetros de la curva JV de iluminación: $J_{sc}=12.39 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.861 \text{ V}$, $FF=55.7\%$.

Desarrollo de células p-i-n sobre substratos plásticos flexibles

Se han desarrollado dispositivos p-i-n sobre substratos comerciales PET/ITO recubiertos con AZO pulverizado. Este recubrimiento ha permitido minimizar los problemas iniciales de "pelado" de la estructura p-i-n, asociados al aumento de la tensión intrínseca del a-Si:H fabricado en condiciones de dilución en hidrógeno. La razón de esta mejora sería la posible influencia de la química superficial del substrato en la adherencia de la estructura p-i-n.

Se ha corroborado la existencia de una relación directa entre dicha tensión intrínseca del a-Si:H y el aumento de la calidad del absorbedor, en este caso ligada al nivel de dilución del silano en hidrógeno. Se ha evaluado su efecto en el comportamiento de estas células solares, encontrándose principalmente una mejora en la corriente de cortocircuito al reducir la densidad de defectos en la capa intrínseca. Así mismo, la tensión de circuito abierto y el factor de forma también presentaban una progresiva mejora relacionada con la optimización de la interfaz p-i, y la intensificación del campo eléctrico de arrastre.

La búsqueda de la tensión intrínseca límite, antes de la pérdida de adherencia, ha conducido al desarrollo de dispositivos flexibles completamente operativos con eficiencias del orden de 3.13%, y con valores para los parámetros de la curva JV de iluminación: $J_{sc}=7.60 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.866$

V , $FF=47.6\%$. Las pérdidas ópticas asociadas al tipo de sustrato empleado, parecían ser uno de los factores que más limitaban el rendimiento, como así se desprendía del análisis comparativo con las células obtenidas sobre Asahi-U.

6.4. Conclusiones capítulo 5

Aplicabilidad del modelo de recombinación en el absorbedor para células p-i-n de a-Si:H

La fiabilidad del modelo de recombinación en el absorbedor de Merten-Asensi et al. ha sido puesta a prueba en dispositivos p-i-n de baja eficiencia. Aunque las suposiciones básicas del modelo no eran completamente satisfechas, las curvas JV experimentales fueron correctamente ajustadas bajo diferentes condiciones de iluminación.

El error de ajuste ha mostrado un progresivo decrecimiento al incrementar el nivel de irradiancia. Sólo bajo luz azul, la fotogeneración no uniforme de portadores dentro del absorbedor producía un incremento del error de ajuste, especialmente para polarización directa, cerca del punto de máxima potencia.

En lo que se refiere al producto movilidad-tiempo de vida efectivo de los portadores, se ha encontrado un muy buen acuerdo entre los valores obtenidos mediante el ajuste de la curva JV completa, y aquellos extraídos exclusivamente a partir de la resistencia de cortocircuito. Sin embargo, este último procedimiento parecía sobreestimar ligeramente el valor de $\mu\tau_{eff}$.

Las eficiencias cuánticas externas teórica y experimental también han sido comparadas. Las mayores diferencias han sido observadas a bajos niveles de irradiancia, aunque el comportamiento cualitativo ha sido similar en ambos casos. De hecho, los valores obtenidos a niveles de irradiancia suficientemente altos resultaban ser muy similares. Únicamente para luz azul, las diferencias han excedido el 22%, probablemente como consecuencia de que, en este caso, los procesos de difusión no eran despreciables.

6.5. Próximas investigaciones

El trabajo presentado en esta memoria de investigación se ha centrado en el estudio del material semiconductor empleado como base, el silicio amorfo, y en el análisis de los dispositivos fabricados a partir de este. No obstante, tampoco se han descuidado otros aspectos de interés en el campo de la fotovoltaica, tales como los sistemas de caracterización para células solares, o los modelos teóricos usados para describir su comportamiento. Como consecuencia, las futuras líneas de investigación que pueden desarrollarse son diversas. Sin embargo, existen ciertos aspectos que deberían ser abordados de manera más inmediata, y que resumiremos a continuación.

Futuras mejoras en el material depositado a temperaturas $\sim 250^\circ C$

La optimización del silicio amorfo a temperaturas de sustrato próximas a $250^\circ C$ ha permitido fabricar dispositivos p-i-n con buen rendimiento. Puesto que las propiedades optoelectrónicas de este material cumplían con los requisitos propuestos en la bibliografía, podría parecer que esta línea de investigación ha concluido. Sin embargo, existen cuestiones que aún no han sido tratadas, y que convendría abordar, pues harían del a-Si:H una tecnología más competitiva.

- Una de las cuestiones más interesantes consiste en desarrollar láminas de silicio microcristalino ($\mu c-Si$). Este material, obtenido en condiciones de alta dilución en hidrógeno o helio, presenta unas propiedades de transporte eléctrico claramente superiores a las del silicio amorfo, así como una mayor estabilidad frente a la degradación por efecto Staebler-Wronski. Aunque en esta línea ya se han llevado a cabo algunos progresos en nuestro laboratorio empleando un nuevo sistema PECVD, aún queda un largo camino por recorrer, especialmente en lo referente al $\mu c-Si$ tipo P.
- Un aspecto de gran interés a nivel industrial, y que no ha sido abordado en este trabajo, es la optimización del ritmo de crecimiento del silicio amorfo intrínseco. Dado que el absorbedor es la lámina más gruesa de la estructura p-i-n, su velocidad de depósito determina en gran medida el tiempo empleado en producir un módulo solar. Desafortunadamente, el aumento del ritmo de crecimiento basado únicamente en el incremento de la potencia RF, lleva a la obtención de un a-Si:H más defectuoso. Así pues, se hace necesaria una investigación minuciosa que permita determinar bajo que condiciones es posible incrementar la velocidad de depósito, sin producir una merma en las propiedades optoelectrónicas.

Futuras mejoras en el material depositado a temperaturas $\sim 150^\circ C$

El silicio amorfo desarrollado a baja temperatura también ha hecho posible la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Sin embargo, en este caso las eficiencias sean moderadas, lo que sugiere la necesidad de mejorar las propiedades eléctricas del a-Si:H dopado. Por otra parte, la solución adoptada para evitar los problemas de adherencia encontrados sobre sustratos flexibles presentaba ciertas limitaciones, pues parecía evidente que para niveles de dilución $R_H > 4$, la tensión intrínseca conduciría nuevamente al "pelado" del depósito de a-Si:H.

- Con respecto al primer punto, la incorporación de un sistema de bombeo de gases de mayor capacidad en el PECVD MVSystems, permitirá investigar en profundidad, y sin limitaciones, el efecto del nivel de dilución en hidrógeno en las propiedades del a-Si:H tipo P y N a baja temperatura. Es de prever una mejora en la energía de activación de estos materiales, que debería traducirse en una intensificación del campo eléctrico de arrastre en los dispositivos p-i-n.

- En lo referente al a-Si:H tipo I a baja temperatura, vimos que la obtención de un material con calidad de dispositivo, implicaba un aumento de la tensión intrínseca en su estructura. Así pues, resultaría interesante llevar a cabo una investigación para determinar de que manera las condiciones de depósito permitirían reducir dicha tensión, manteniendo eso sí, un elevado $\mu\tau_{lamina}$. De esta forma se podrían desarrollar dispositivos flexibles, eliminando por completo los problemas de "pelado", y minimizando el posible curvamiento de la célula solar resultante.

Futuras mejoras en las células solares a temperaturas $\sim 250^\circ C$

Aunque siempre se pueden llevar a cabo mejoras adicionales en la estructura p-i-n para reducir aún más las pérdidas eléctricas, lo cierto es que cambios sustanciales en la eficiencia de las células solares fabricadas a alta temperatura pasan necesariamente por optimizar la captura de los fotones incidentes.

- En el caso de las células sobre Asahi-U, el camino más rápido para mejorar la absorción de fotones consiste en diseñar reflectores posteriores más eficientes. Hasta el momento, únicamente se ha experimentado con la evaporación de aluminio. Sin embargo, es bien sabido que la pulverización de una lámina de OCT en la parte posterior de la célula solar (previamente a la evaporación metálica), incrementa de forma importante la reflectividad del contacto posterior, mejorando así la captura de fotones en el intervalo NIR. Este paso no resulta trivial, pues la pulverización del OCT puede provocar serios daños en la estructura p-i-n. Así pues, este punto deberá ser debidamente analizado.
- En el caso de los dispositivos fabricados sobre nuestro sustrato de laboratorio Corning/AZO, sabemos que el texturado del *ZnO:Al* debería repercutir directamente en la minimización de las pérdidas ópticas. Sin embargo, es necesario determinar que tipo de morfología del AZO es capaz de reducir de una manera más importante la reflectancia de la célula, sin que ello suponga un deterioro de la calidad de la estructura p-i-n crecida. Esta investigación debería además estudiar de que forma los procesos de ataque seco pueden contribuir a optimizar dicho texturado.
- Por último, la obtención de láminas de μc -Si, permitiría abordar el desarrollo de células solares *micromorfás*. Este tipo de células tandem, combinan una célula con absorbedor amorfo, con otra de absorbedor microcristalino. La menor energía de gap del μc -Si permite ampliar el intervalo de respuesta espectral del dispositivo, con la consiguiente mejora en la eficiencia.

Futuras mejoras en las células solares a temperaturas $\sim 150^\circ\text{C}$

La mejora en el rendimiento de la eficiencia de los dispositivos flexibles (más allá de la optimización de las propiedades eléctricas de los emisores anteriormente mencionada) implica una disminución de las pérdidas ópticas.

- Para conseguirla, es imprescindible la utilización de una estructura de a-Si:H tipo n-i-p. Al invertir el orden de depósito de las distintas láminas, el sustrato pasa a colocarse en la parte posterior de la célula solar, con lo que se evita así su contribución a la absorción óptica, y se posibilita el uso de sustratos aún más económicos que el PET. No obstante, esta reconversión a una estructura n-i-p carecerá de sentido si antes no se optimiza la pulverización del OCT sobre la estructura de a-Si:H, con objeto en este caso de reducir la reflectancia del dispositivo.
- Hay que señalar que el cambio a una estructura n-i-p, conllevaría obligatoriamente el desarrollo de sustratos de laboratorio flexibles. Esto supone que las propiedades del reflector depositado sobre el plástico tendrán que ser analizadas y optimizadas para la fabricación de células solares de buen rendimiento. En este sentido, cabe destacar la posibilidad que ofrecen los sustratos plásticos de ser texturados, facilitando la obtención de una morfología superficial que favorezca a posteriori la dispersión de la luz en el interior del dispositivo.

Índice de figuras

- 1.1. Estructura atómica c-Si vs. a-Si:H. En el caso del silicio amorfo el ángulo existente entre dos enlaces *Si-Si* adyacentes, y la longitud de los mismos, presentarán una cierta desviación estándar en torno al valor encontrado en el c-Si. Este desorden estructural termina dando lugar a la formación de enlaces no saturados. Estos pueden ser neutralizados por el hidrógeno atómico generado en el plasma. 23
- 1.2. Distribución de estados en el silicio amorfo. Las bandas de conducción y valencia continúan mostrando el comportamiento parabólico observado en el c-Si. No obstante, como consecuencia del desorden estructural aparecen *colas de banda* que se introducen dentro del gap de energía y que corresponden a estados localizados. Así mismo, los enlaces no saturados dan lugar a *estados intermedios* los cuales favorecen la recombinación no radiativa de los portadores de carga. 25
- 1.3. Representación de τ_{auc} del coeficiente de absorción en la región UV-VIS para una lámina de a-Si:H intrínseca. El ajuste en la región lineal permite obtener una estimación de la energía de gap del material. No obstante, habitualmente resulta ser inferior a $E_{gap}^{movilidad}$ como consecuencia del efecto de las colas de banda. 26
- 1.4. Coeficiente de absorción para una lámina de silicio amorfo intrínseco. El intervalo 1 corresponde a las transiciones entre estados extendidos de la banda de valencia a la banda de conducción, proporcionando parámetros de interés como la E_{gap} . En el intervalo 2 intervienen transiciones electrónicas que involucran estados localizados situados en las colas de banda, proporcionando información sobre el desorden estructural. Por último, el intervalo 3 corresponde a aquellas transiciones en las que intervienen estados intermedios, y que por tanto están relacionadas con la densidad de defectos en el material. 27

1.5. Esquema de una unión p-n. Las impurezas donadoras (símbolo (+) azul) más próximas a la unión pierden la neutralidad de carga cuando los electrones más débilmente ligados se difunden y son capturados por átomos aceptores (símbolo (-) rojo) que quedan cargados negativamente. Como consecuencia aparece un campo eléctrico en la unión, \mathbf{F} 29

1.6. Esquema de una unión p-i-n. El campo eléctrico se extiende ahora a lo largo de la mayor parte del dispositivo. Los pares electrón/hueco fotogenerados son instantáneamente arrastrados hacia los extremos de la célula solar, minimizando así la probabilidad de que se recombinen. 31

1.7. Estructura básica de una célula solar p-i-n en configuración de superestrato. La luz que es capaz de atravesar el sustrato y el óxido conductor transparente, es dispersada por este último dentro de la estructura p-i-n de silicio amorfo. Aquellos fotones que no han sido capturados en la capa intrínseca, son reflejados en el contacto metálico posterior, y devueltos al absorbedor de la estructura de silicio amorfo. 33

2.1. (a) Imagen del equipo PECVD de MVSystems para el desarrollo de láminas y células de silicio amorfo. (b) El equipo cuenta con dos cámaras de proceso interconectadas mediante un esclusa de carga. 45

2.2. (a) Esquema de las cámaras de proceso del equipo MVSystems. (b) Vista superior de una de las cámaras de proceso tras retirar el calefactor. 46

2.3. Datos experimentales y ajustes obtenidos para las curvas de calibración de la temperatura de sustrato en las cámaras 1 y 2. 48

2.4. Imagen del pulverizador MVSystems para la fabricación de OCTs 51

2.5. Vista superior y lateral de la configuración de contactos coplanares utilizada en la caracterización eléctrica de láminas de silicio amorfo. 54

2.6. (a) Aunque la medida a presión atmosférica no es la idónea, la comparativa no muestra desviaciones en la dependencia $\sigma(T)$ con respecto a los resultados obtenidos en el criostato. (b) Efecto de la posición del termopar en la curva IV. Todas las medidas se efectuaron a 25°C. La pequeña diferencia observada en la pendiente al posicionar el termopar en el contacto activo ó fuera de la muestra, se deben a que en este último caso, no se registra la temperatura exacta de la muestra. Este efecto se vuelve más relevante para valores mayores de $T(^{\circ}\text{C})$ 55

2.7. Cazoleta empleada en la caracterización de láminas y dispositivos. Caracterización de una lámina de silicio amorfo intrínseca en iluminación. El termopar es dispuesto sobre el electrodo activo. 57

2.8. Esquema de un sistema de medida SSPG. El *espejo 2* es móvil, y el soporte para la muestra permite rotaciones según un eje vertical, permitiendo así modificar el parámetro Λ 60

2.9. (a) Configuración ideal para el enlace Si-H. En este caso, el hidrógeno está fuertemente ligado, y permite reducir la densidad de enlaces no saturados (b) La agrupación de enlaces tipo SiH_2 suele estar asociada a la formación de microcavidades dentro de la estructura del material. 62

2.10. Espectro infrarrojo de una muestra de silicio-carbono amorfo. Se indican las contribuciones más importantes entre 500 y 1300 cm^{-1} . La banda en torno a 2000 cm^{-1} (no mostrada aquí) permite evaluar el factor de microestructura 63

2.11. Esquema del sistema óptico bajo estudio. La luz incidente sufre múltiples reflexiones (línea punteada) en las distintas interfaces. El haz transmitido (línea discontinua) también se verá afectado por los fenómenos interferenciales. 68

2.12. Transmitancia y reflectancia ópticas para una lámina de silicio amorfo. Se observa claramente el efecto de la interferencia dentro del sistema óptico. Por el contrario, la función $T/(1-R)$, elimina en gran parte este efecto, facilitando la posterior obtención del coeficiente de absorción 69

2.13. Campo de raíces generado por GRAFO tras la resolución de las ecuaciones 2.22. Tras ajustar el espesor y el factor de coherencia, es posible definir una función de dispersión continua. 70

2.14. Aprovechando la variación de la profundidad de penetración con la longitud de onda de iluminación, la respuesta espectral permite analizar las distintas regiones e interfaces de la célula solar. 73

2.15. Cuando un fotón es absorbido, gran parte de la energía se pierde por emisión multifonónica. La célula solar tendrá una menor respuesta espectral cuanto mayor sea E_{foton} en comparación con E_{gap} 74

2.16. Curvas EQE, IQE y reflectancia hemisférica obtenidas para un dispositivo p-i-n flexible. La EQE considera la proporción de fotones incidentes que, tras ser convertidos en pares e-h, son extraídos de la célula solar. Por su parte, la IQE elimina la contribución de aquellos fotones que son reflejados en la superficie del dispositivo. De esta forma, se obtiene información sobre las pérdidas de colección a diferentes profundidades de la estructura p-i-n. 75

2.17. Esquema del sistema de medida de respuesta espectral empleado en este trabajo. Las medidas se efectuaron en condiciones de oscuridad. 76

2.18. Evolución de la curva EQE en condiciones de cortocircuito con el nivel de irradiancia para un dispositivo p-i-n desarrollado en el CIEMAT. Los resultados han sido proporcionados por el Departamento de Física de Dispositivos de la Universidad de Utrecht. A medida que aumenta el nivel de irradiancia incidente, y por tanto la corriente generada por la célula, la curva EQE cambia ligeramente su altura y su forma. 77

2.19. Comparativa entre la irradiancia espectral estándar AM1.5G y la proporcionada por el simulador solar Steuernagel Lichttechnik SC-575. Las diferencias existentes hacen necesario el cálculo de un factor de desajuste espectral que corrija la curva JV obtenida en iluminación. 79

2.20. Esquema del circuito equivalente para una célula solar real, correspondiente al modelo de una exponencial. 83

2.21. Representación en escala logarítmica de una curva JV en oscuridad de un dispositivo p-i-n de silicio amorfo. En la figura se indican las distintas regiones a tener en cuenta en el análisis visual y que parámetros del modelo de una exponencial están asociados a cada una de ellas. 85

2.22. Parámetros de interés en la curva JV en iluminación. La curva de oscuridad aparece desplazada definiendo un área dentro del cuarto cuadrante. 86

2.23. Incumplimiento del principio de superposición en un dispositivo p-i-n de baja eficiencia. La curva de oscuridad está trasladada en el eje de ordenadas hasta el valor correspondiente a la J_{sc} de la curva en iluminación. A pesar del bajo nivel de iluminación (un orden de magnitud inferior al valor estándar de 100 mW/cm²) es posible visualizar un cambio de forma importante, que lleva a una degradación especialmente notable del FF. 89

2.24. El modelo de campo uniforme considera que el campo eléctrico dentro del absorbedor es uniforme. En dispositivos p-i-n reales, el debilitamiento provocado por la aparición de defectos cargados próximos a las interfaces hace que esta condición no se verifique estrictamente. 93

2.25. Circuito equivalente para una célula solar p-i-n de silicio amorfo basado en el modelo de Merten y Asensi et al. El nuevo elemento introducido describe la corriente de recombinación en el absorbedor cuyo sentido es opuesto al de la corriente fotogenerada. 95

2.26. Tensión de colección para un dispositivo p-i-n flexible no optimizado. Gráficamente la $V_{coleccion}$ define el punto de intersección de las tangentes en el punto de cortocircuito de cada una de las curvas JV obtenidas con el método VIM (tangentes que serían paralelas en el caso ideal. 96

2.27. Diagrama VIM para el caso de dispositivos p-i-n de silicio amorfo de baja eficiencia. En la comparativa se muestra el caso de una célula solar cuyo campo eléctrico es especialmente débil, lo que provoca un rápido aumento de la recombinación con el nivel de iluminación (bajo $\mu\tau_{eff}$). En el segundo dispositivo la capacidad de arrastre es mucho mayor como se observa a altos niveles de irradiancia, pero el dispositivo posee una baja resistencia paralelo, probablemente causada por la existencia de algún tipo de cortocircuito. 97

2.28. Comparativa entre la irradiancia espectral estándar AM1.5G y la proporcionada por el sistema de degradación. Esta última fue obtenida empleando un espectroradiómetro. 99

2.29. Esquema del sistema experimental desarrollado para la medida de curvas JV bajo luz monocromática de intensidad variable. 101

2.30. Imagen de las fuentes de iluminación LED empleadas en el nuevo sistema de caracterización de células solares. Los LEDs empleados en el intervalo visible permitían el uso de reflectores especialmente diseñados para focalizar su emisión. 102

2.31. Con objeto de obtener resultados consistentes es necesario un control preciso del nivel de irradiancia sobre la muestra. El sistema recurre a una pareja de fotodiodos de silicio de alta linealidad para la calibración y monitorización de la intensidad luminosa. 103

2.32. Imagen del montaje experimental desarrollado en la que se muestran los distintos elementos que lo componen. 103

2.33. La célula de AsGa muestra una función dJ/dV independiente del nivel de irradiancia como es de esperar para un dispositivo cuasi-ideal. Este mismo comportamiento se observó independientemente de la longitud de onda y la intensidad de iluminación empleada. 105

2.34. La corriente de cortocircuito generada por el dispositivo AsGa muestra un comportamiento lineal con el nivel de irradiancia determinado tras la calibración del sistema. Al normalizar por la respuesta espectral absoluta del dispositivo para cada longitud de onda, se obtiene un perfecto solape entre las diferentes curvas. 106

2.35. El principio de superposición se verifica correctamente en un intervalo amplio de niveles de irradiancia, e independientemente de la longitud de onda de iluminación empleada. 107

2.36. El espectro de emisión de los LEDs, determinado mediante un espectroradiómetro, muestra una cierta dependencia con la corriente de alimentación. No obstante el efecto de estas variaciones es despreciable. 108

3.1. Para obtener a-Si:H de buena calidad, su crecimiento debe estar controlado por radicales del tipo SiH_3 . Este tipo de radical posee una mayor longitud de difusión, permitiéndole alcanzar escalones o valles, y favoreciendo la eliminación de posibles defectos. 122

3.2. Borde de absorción para láminas de silicio amorfo intrínseco con un espesor $d \approx 0.5\mu m$. Las diferentes condiciones de temperatura y dilución en H_2 modifican el coeficiente de absorción del material y su energía de gap. 124

- 3.3. (a) Transmitancia óptica obtenida en diferentes partes del sustrato. Las diferencias son inapreciables fruto de la alta homogeneidad en las propiedades ópticas. (b) El espesor (cuyo valor para cada pieza se muestra en la figura) presenta una variación muy pequeña cuyo origen está en parte asociada a la propia geometría de la cámara de proceso. Las piezas A, B y C se encuentran más próximas a la entrada de gases y muestran un ritmo de crecimiento ligeramente superior. 125
- 3.4. (a) Evolución de σ_{ilum} con el tiempo de exposición. Es evidente la existencia de un deterioro de las propiedades de transporte de carga eléctrica. Para un tiempo de aproximadamente 3000 min se alcanza un estado de saturación. (b) La evolución del valor de N_d estimado a partir del $\mu\tau_{lámina}$, muestra un buen acuerdo con la cinética de generación de defectos descrita por otros investigadores. 127
- 3.5. (a) Descomposición de la banda de absorción en 1900-2200 cm^{-1} para las dos temperaturas más extremas de la serie analizada. La disminución de $T_{sustrato}$ conlleva un importante aumento del contenido total de hidrógeno. A 89°C este se enlaza predominantemente en una configuración del tipo $Si-H_2$, favoreciendo la formación de microcavidades. (b) Evolución de la concentración de hidrógeno y del parámetro de microestructura con la temperatura de depósito. En ambos casos se observa un claro aumento al reducir $T_{sustrato}$ que confirma la formación de una estructura excesivamente hidrogenada y poco compacta. 130
- 3.6. Evolución de la energía de gap y del índice de refracción con la concentración de hidrógeno en el material. E_{gap} muestra una dependencia lineal. La disminución observada en n_{2eV} está en buen acuerdo con la pérdida de densidad sugerida sobre la base del análisis de R^* 131
- 3.7. (a) Evolución del coeficiente de absorción sub-bandgap con la temperatura de depósito. Tanto la pendiente en la región lineal (entre 1.4 y 1.7 eV), como su valor para 1.2 eV, se incrementan al reducir la temperatura de depósito. Esta variación se hace más importante en la transición de 160 a 130 °C. (b) Evolución de la energía de Urbach y la densidad de defectos con la temperatura de depósito. Es posible encontrar un progresivo aumento del desorden estructural acompañado por un incremento en la densidad de enlaces no saturados al reducir $T_{sustrato}$. Nuevamente se hace evidente la existencia de un punto de inflexión en torno a los 150°C. 132

- 3.8. (a) Evolución de la medida SSPG con la temperatura de depósito del a-Si:H intrínseco analizado. Tanto la pendiente como el punto de corte con el eje de ordenadas muestran importantes cambios asociados a la variación en la longitud de difusión ambipolar. (b) Evolución de la longitud de difusión ambipolar y de la conductividad en iluminación con la temperatura de depósito. Ambos parámetros muestran una clara degradación al reducir $T_{substrato}$. Para temperaturas compatibles con el uso de plásticos flexibles, la σ_{ilum} es claramente insuficiente para el desarrollo de dispositivos. 133
- 3.9. (a) Descomposición de la banda de absorción en $1900-2200\text{ cm}^{-1}$ para los dos niveles de dilución más extremos de la serie analizada a una $T_{substrato} = 130^\circ\text{C}$. El aumento de la concentración de hidrógeno en el plasma conlleva una reducción de la concentración de enlaces del tipo $Si-H_2$.(b) Evolución del contenido de hidrógeno y del parámetro de microestructura con el nivel de dilución. El aumento en la cantidad de hidrógeno atómico en el plasma se traduce en un incremento de C_H en el a-Si:H. Sin embargo, éste favorece la formación de enlaces $Si-H$, reduciendo así el valor de R^* 137
- 3.10. (a) Evolución del índice de refracción y del ritmo de crecimiento con el nivel de dilución a una $T_{substrato} = 130^\circ\text{C}$. A pesar del aumento en el contenido de hidrógeno en el material, éste se vuelve más compacto al aumentar R_H . Este fenómeno va acompañado por una reducción de la velocidad de depósito, apoyando la hipótesis del ataque del hidrógeno atómico en la superficie en crecimiento.(b) Por otra parte el aumento en la movilidad de las especies químicas que contribuyen al crecimiento favorece el suavizado de la superficie, que además muestra un incremento en el área ocupada por granos de tamaño máximo, tal y como se extrae de los resultados de AFM. 138
- 3.11. Evolución del número de granos de mayor tamaño con el nivel de dilución a una $T_{substrato} = 130^\circ\text{C}$. Se muestran imágenes AFM de $1 \times 1\mu\text{m}^2$. En la secuencia aparecen coloreadas aquellas regiones que se encuentran por encima de un umbral dispuesto al 60% de la altura máxima. El aumento del área de color rojo, está en buen acuerdo con el incremento en la densidad previamente indicado. 139
- 3.12. (a) Evolución de $\mu\tau_{lámina}$ y de $\sigma_{iluminación}$ con el nivel de dilución a una $T_{substrato} = 130^\circ\text{C}$. Los cambios estructurales inducidos por el aumento de la concentración de hidrógeno atómico en el plasma conllevan una rápida recuperación de ambos parámetros. (b) Para temperaturas inferiores a los 130°C las propiedades eléctricas dejan de cumplir con los requerimientos exigidos para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos cuyo límite viene indicado por la línea de puntos horizontal. 141

- 3.13. (a) Uniformidad en el espesor para una lámina fabricada con un $R_H = 4$. El ritmo de crecimiento es ligeramente inferior en la región central del sustrato, probablemente como consecuencia de la existencia de un mayor ataque del hidrógeno atómico (b) Imagen de una muestra de silicio amorfo intrínseco depositado sobre plástico flexible tipo PET con calidad de dispositivo. 143
- 3.14. (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la concentración de diborano en la mezcla gaseosa. σ_{osc} y E_A muestran una progresiva mejora con R_{DB} saturando para valores $\geq 1 \times 10^{-2}$ (b) Evolución de las propiedades ópticas con la concentración de diborano en la mezcla gaseosa. El progresivo deterioro observado está probablemente asociado al aumento del desorden estructural. Los resultados corresponden al análisis de láminas con espesores superiores a 200 nm. 148
- 3.15. (a) Evolución de la pendiente de la representación de Tauc y de la energía de Urbach con la concentración de diborano en la mezcla gaseosa. La evolución de ambos parámetros confirma el aumento del desorden estructural al aumentar R_{DB} (b) Evolución del contenido de hidrógeno enlazado al silicio y R^* con la concentración de diborano en la mezcla gaseosa. No se observa una disminución apreciable de C_H en el material. Por otra parte, no parece que la mayor concentración de boro favorezca la formación de microcavidades en el material. 151
- 3.16. (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. σ_{osc} y E_A muestran una rápida mejora al reducir inicialmente $C_{Metano-Gas}$, consecuencia de la densificación de la estructura. A pesar de mantener R_{DB} constante esta progresión satura, consecuencia muy probablemente del exceso de boro en el sólido. (b) Evolución de las propiedades ópticas con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. El aumento de la absorción óptica y la reducción de la energía de gap al disminuir $C_{Metano-Gas}$ están principalmente asociadas a una disminución progresiva del número de enlaces Si-C en la estructura. 153
- 3.17. (a) Evolución de la pendiente de la representación de Tauc y del índice de refracción con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. La evolución de ambos parámetros confirma el aumento del orden estructural y la densificación del material al reducir $C_{Metano-Gas}$ (b) Evolución del contenido de hidrógeno y del parámetro de microestructura con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. El valor de C_H aumenta rápidamente con $C_{Metano-Gas}$, contribuyendo al aumento de la energía de gap. Una parte importante de este hidrógeno se incorpora en forma de enlaces $Si-H_2$ que también contribuyen a la formación de microcavidades. 155

3.18. Evolución del coeficiente de absorción infrarrojo con la concentración de CH_4 en el gas. Destaca el rápido crecimiento del pico asociado a los enlaces $Si-CH_x$ ($x=2,3$) (770 cm^{-1}). Por su parte el pico asociado a los enlaces $Si-C$ (720 cm^{-1}) también muestra un progresivo aumento tal y como se extrae al efectuar la deconvolución de la banda de absorción. 156

3.19. Evolución de la concentración de carbono en el sólido con $C_{Metano-Gas}$. Los resultados obtenidos a partir de XPS revelan una concentración relativa de carbono inferior al 20%. Por su parte la deconvolución del espectro FTIR, permite obtener una tendencia similar para la absorción integrada de los picos asociados a los enlaces $Si-C$ y $Si-CH_x$ ($x=2,3$). 157

3.20. Evolución de la conductividad eléctrica de oscuridad en laminas a-SiC:H dopadas con trimetilboro variando la concentración de dopante (figura superior ; condiciones de la tabla 3.19) y la potencia RF aplicada (figura inferior ; condiciones de la tabla 3.20). En ambos casos la recuperación de las características eléctricas era insuficiente para alcanzar un material con calidad de dispositivo. 160

3.21. (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. σ_{osc} y E_A mejoran rápidamente al reducir $C_{Metano-Gas}$ gracias a la densificación de la estructura. No se observa saturación en el intervalo analizado. Los valores obtenidos para estos parámetros eléctricos sugieren una menor eficiencia de dopado del trimetilboro. (b) Evolución de las propiedades ópticas con la concentración de metano en la mezcla gaseosa. El uso de $B(CH_3)_3$ como dopante confiere una mayor transmitancia óptica del material en todo el intervalo analizado. La contribución adicional de carbono procedente del gas dopante, y la generación de una menor densidad de defectos parecen ser el origen de este comportamiento. . 163

3.22. (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la temperatura de depósito. El incremento en la densidad de defectos origina una importante degradación de σ_{osc} y E_A . Para una $T_{substrato} = 143^\circ C$, el valor de σ_{osc} aún verifica los requisitos para el desarrollo de una célula p-i-n.(b) Evolución de las propiedades ópticas con la temperatura de depósito. El aumento de la transmitancia óptica está probablemente asociada al incremento en la concentración de hidrógeno en el sólido. Para una $T_{substrato} = 143^\circ C$, tanto E_{gap} , como α_{600} , verifican los requisitos propuestos para considerar que el material tiene calidad de dispositivo. 166

3.23. (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la temperatura de depósito. La variación de σ_{osc} y E_A es análoga a la mostrada en el caso del diborano. La capacidad de transporte eléctrico a $T_{substrato} = 143^\circ C$ es claramente insuficiente para el desarrollo de una célula solar.(b) Evolución de las propiedades ópticas con la temperatura de depósito. Al igual que ocurriera en el caso del diborano, la transmitancia óptica aumenta de forma importante al reducir la temperatura de depósito.168

- 3.24. (a) Evolución de $B_{T_{auc}}$ e índice de refracción con la temperatura de depósito. Se observa claramente como al disminuir $T_{substrato}$ aumenta el desorden estructural, a la vez que la estructura se vuelve menos densa. (b) Este comportamiento está íntimamente ligado al contenido de hidrógeno enlazado a silicio en el sólido. No obstante, a partir de R^* no es posible extraer una conclusión sobre como se incorpora este hidrógeno. Probablemente el fenómeno quede enmascarado por la elevada concentración de metano empleada en toda la serie de láminas. 169
- 3.25. (a) El análisis con detalle del espectro de absorción infrarroja revela un aumento de la concentración de enlaces $Si-H_2$ y $Si-H_3$, que favorecerían la formación de microcavidades. Por otra parte no se observa un aumento de la absorción para aquellas longitudes de onda relacionadas con los enlaces $Si-C$ y $Si-CH_x$ ($x=2,3$). (b) El análisis mediante XPS tampoco revela cambios en la concentración relativa de carbono en el sólido, indicando que los cambios en las propiedades optoelectrónicas observados en este caso, únicamente guardan relación con los enlaces $Si-H_x$ 170
- 3.26. (a) Evolución de las propiedades eléctricas con la temperatura de depósito en láminas de tipo N. No parece existir un deterioro importante hasta alcanzar temperaturas por debajo de los $150^\circ C$. Para valores de $T_{substrato} = 136^\circ C$ el material aún presenta calidad de dispositivo (b) Evolución de las propiedades ópticas con la temperatura de depósito en láminas de tipo N. El coeficiente de absorción parece reducirse por debajo de $150^\circ C$, probablemente por la pérdida de densidad del material. La energía de gap permanece aproximadamente constante, sugiriendo cambios pequeños en el contenido de hidrógeno del sólido. 175
- 3.27. Evolución del índice de refracción y del parámetro de microestructura con la temperatura de depósito. A pesar de que no se observe una evolución en la concentración de hidrógeno, la evolución de R^* sugiere el aumento de la cantidad de microcavidades al reducir la temperatura. Los cambios en n_{2eV} sugieren una pérdida importante de densidad estructural para valores de $T_{substrato} \leq 150^\circ C$ 176
- 3.28. (a) Evolución de las propiedades eléctricas con el nivel de dilución a $136^\circ C$ de substrato en láminas de tipo N. Tanto σ_{osc} como E_A presentan una progresiva mejoría sin que se lleguen a recuperar los valores del material de referencia a alta temperatura. (b) Evolución de las propiedades ópticas con el nivel de dilución a $136^\circ C$ de substrato en láminas de tipo N. El coeficiente de absorción aumenta con el nivel de dilución, probablemente como consecuencia del aumento en la densidad estructural. La energía de gap no muestra cambios relevantes. Las desviaciones de la tendencia para $R_H = 4$ parecen tener su origen en errores en el cálculo de $\alpha(\lambda)$. 178

3.29. Evolución del índice de refracción y de B_{Tauc} con el nivel de dilución a 136°C de temperatura de sustrato. Ambos parámetros parecen indicar la progresiva densificación del sólido y la recuperación del orden estructural. Este comportamiento explica las variaciones observadas en las características optoelectrónicas. 179

4.1. (a) Evolución de la EQE de los dispositivos p-i-n con la concentración de diborano empleada en la fabricación del emisor frontal. La reducción en la energía de gap de la lámina P provoca una disminución del número de fotones de longitudes de onda corta que son capaces de alcanzar el absorbedor. (b) El aumento en la capacidad de arrastre asociada a la probable intensificación del campo eléctrico, no es capaz de compensar la disminución en la fotogeneración. Como consecuencia la eficiencia se ve drásticamente reducida. 190

4.2. (a) Diagrama VIM con luz monocromática para uno de los primeros ensayos de células solares fabricadas con el reactor bicámara. La dependencia de R_{sc} con la longitud de onda de iluminación sugiere la existencia de una mayor densidad de defectos al aproximarnos hacia la unión frontal. (b) Comparativa de curvas JV obtenidas para distintas longitudes de onda de iluminación. Es posible observar un importante deterioro del factor de forma al emplear luz azul. 191

4.3. Evolución de la EQE con el nivel de irradiancia para varias longitudes de onda. Es posible observar una pérdida en la capacidad de colección al incrementar la intensidad luminosa. Este fenómeno que probablemente está asociado a la acumulación de portadores de carga en estados localizados, es más acusado para longitudes de onda cortas. 192

4.4. Evolución de la EQE de las células solares durante la optimización del proceso de depósito de la estructura p-i-n. @LU - Reactor bicámara. Optimización a-Si:H, @LZ - Optimización proceso de termalización, @MA - Ajuste temperatura depósito unión *i-n*, @MF - Control limpieza cámaras de depósito. 194

4.5. Evolución de la característica JV en iluminación de las células solares durante la optimización del proceso de depósito de la estructura p-i-n. @LU - Reactor bicámara. Optimización a-Si:H, @LZ - Optimización proceso de termalización, @MA - Ajuste temperatura depósito unión *i-n*, @MF - Control limpieza cámaras de depósito. 195

4.6. Imagen de frontal (a), y posterior (b), de una estructura p-i-n depositada sobre un sustrato Asahi-U de 10×10 cm². Los dispositivos terminados, corresponden a los contactos metálicos circulares de 1 cm², que están repartidos a lo largo y ancho del depósito con objeto de poder efectuar un análisis de la homogeneidad de la célula solar. 197

4.7. Comparativa de curvas JV obtenidas para distintas longitudes de onda de iluminación. La optimización llevada a cabo en el proceso de depósito de la estructura p-i-n, dio lugar a una menor dependencia espectral del factor de forma. No obstante, los resultados obtenidos con luz azul, siguen mostrando que los primeros nanómetros del absorbedor presentan una densidad de defectos ligeramente mayor. 199

4.8. (a) Evolución de la EQE en el proceso de ajuste del espesor del emisor frontal. Es posible observar un aumento notable de la colección de fotones de longitudes de onda corta (b) Evolución de J_{sc} y de la eficiencia en la serie. La introducción de una capa *buffer* da lugar a una mejora de la colección de portadores a costa de una pequeña disminución en la corriente fotogenerada. 202

4.9. (a) Comparativa de la curva JV obtenida en iluminación para cada tipo de buffer. Se amplía el cuadrante de potencia. Es posible observar como el buffer continuo presenta un mejor factor de forma, a pesar de su menor V_{oc} . (b) Representación gráfica del método analítico de extracción de parámetros para el modelo de una exponencial. La mayor pendiente obtenida con el buffer discontinuo (mayor factor de idealidad), indica una mayor dependencia con el voltaje de la recombinación de los portadores inyectados. 204

4.10. (a) Verificación del principio de superposición a partir de las parejas J_{sc} - V_{oc} obtenidas a distintos niveles de irradiancia y temperatura. La alta linealidad permite determinar $J_s^{iluminacion}$ (b) Conocida la dependencia de este parámetro con la temperatura del dispositivo, es posible estimar el valor de V_{bi} . El dispositivo con buffer presenta un potencial interno claramente superior. 206

4.11. Diagrama VIM con luz monocromática para el dispositivo con y sin capa amortiguadora. Los resultados muestran la existencia de una mejoría en la colección de los portadores de carga fotogenerados en las proximidades de la unión p-i para la célula con buffer. Este resultado se obtiene a pesar de seleccionar deliberadamente un dispositivo con buffer con una peor R_p 207

4.12. Diagrama VIM para el dispositivo optimizado. Destaca el hecho de que por primera vez el valor de R_{sc} para $\lambda = 453$ nm consigue mejorar el resultado para $\lambda = 627$ nm. 208

4.13. Evolución de la EQE con el nivel de irradiancia. En general la célula solar optimizada muestra un comportamiento bastante lineal. 209

4.14. (a) Evolución de EQE con el espesor del absorbedor. Es posible observar claramente la existencia de una mayor capacidad de colección asociado al aumento de la absorbancia para longitudes de onda largas. (b) Evolución de J_{sc} y FF con el espesor del absorbedor. El progresivo debilitamiento del campo eléctrico lleva a la saturación de ambos parámetros para espesores en torno a los 400 nm. 210

4.15. (a) Evolución de EQE con el espesor del emisor posterior. No es posible observar cambios claros en la capacidad de colección para longitudes de onda largas. (b) Evolución de J_{sc} y FF con el espesor del emisor posterior. Para valores inferiores a 30 nm, el debilitamiento del campo eléctrico lleva a un importante deterioro del FF . Para valores superiores, el aumento de la absorbancia afecta a la J_{sc} 212

4.16. Proceso de fabricación de un módulo mediante interconexión monolítica. Se enmarcan en rojo las etapas correspondientes a los procesos realizados en el CL-UPM, y en verde los realizados en el CIEMAT. 214

4.17. Características JV bajo iluminación de 100 mW/cm² AM1.5G obtenidas con un simulador solar (a y c) y eficiencias cuánticas (b y d) de los mini-módulos y células presentados en la tabla ?? 216

4.18. Mini-módulo **LL1** compuesto por dos células de 2×1 cm² cada una, obtenido mediante la combinación de las técnicas de depósito de láminas de silicio amorfo por PECVD, discutidas en el transcurso de esta memoria, y los avances en ablación láser fruto de la investigación de los compañeros J.J. García-Ballesteros y D. Canteli. 217

4.19. Aspecto de los cortes P3, P2 y P1, de izquierda a derecha: a) en el módulo LL1A; b) en el módulo OC8A; y c) en un módulo comercial de referencia. Se aprecia la enorme mejora en la limpieza y definición de los cortes de b) respecto de a); y la gran similitud entre b) y c). 218

4.20. Características JV de iluminación del submódulo **SXB** (a) y de cada una de las 8 células que lo componen (b). Se aprecia como la tensión de circuito abierto (V_{oc}) se multiplica por 8, aproximadamente, al tiempo que la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) se reduce en la misma proporción. 219

4.21. Módulo **SXB**: a) curvas IV de las diferentes asociaciones de células (de 2 a 8) donde se comprueba como cada célula añadida contribuye proporcionalmente a la curva IV del submódulo; y b) aspecto de submódulo montado sobre un juguete (puesto al Sol el módulo acciona el motor del avión). 220

4.22. (a) Respuestas espectral comparativa para los dispositivos depositados sobre Corning/ITO en función del espesor de OCT. Es posible observar un aumento en el número de máximos de interferenciales con el grosor del ITO. (b) Los fenómenos interferenciales existen, aunque en menor medida, en el substrato comercial Asahi-U. Para visualizarlos basta con evaluar la derivada de la curva de respuesta espectral. 223

- 4.23. Curva de respuesta espectral y reflectancia hemisférica correspondiente al dispositivo crecido sobre el sustrato Corning/ITO con un espesor de 378 nm. Las oscilaciones observadas en la respuesta espectral muestran una correspondencia directa con las pérdidas por reflexión de luz en el sustrato Corning/ITO (Cng/ITO). Gracias al texturado del OCT, la reflectividad de los dispositivos crecidos sobre Asahi-U es notablemente inferior a la de aquellos depositados sobre el sustrato de laboratorio. 224
- 4.24. (a) Al comparar las IQEs de las células solares sobre Corning/ITO, se observa una ligera reducción de la eficiencia en el caso del ITO más grueso. Su origen se encuentra en el aumento de la absorbancia del sustrato. (b) Cociente entre la IQE del mejor dispositivo sobre ITO, y el dispositivo de referencia sobre Asahi-U. Existen claras pérdidas en todo el intervalo espectral. Estas son más acusadas entre 300-400 nm posiblemente por la reducción química del ITO. Para longitudes de onda largas la ausencia de dispersión de luz podría estar afectando negativamente. 225
- 4.25. Comparativa entre curvas JV en oscuridad. Se han seleccionado aquellos dispositivos con una R_p más próxima a la mediana estadística. Se indican con flechas los efectos más importantes de la fabricación sobre ITO en cada intervalo de voltajes. El análisis visual sugiere que el cambio de sustrato produce una disminución de la R_p , un aumento de J_s , un incremento de n , y por último un empeoramiento de la R_s 227
- 4.26. Comparativa entre curvas características en iluminación. Destacan la disminución en la corriente de cortocircuito, y el aumento en la R_{oc} para las células solares crecidas sobre Corning/ITO 228
- 4.27. (a) La evolución del tamaño de grano con la temperatura, tiene una repercusión directa sobre las propiedades optoelectrónicas del AZO, especialmente en lo que a la resistividad se refiere. (b) La mejora observada a 250°C, está asociada a una estructura microcristalina ordenada, con una orientación (002) claramente preferencial, tal y como se extrae del patrón de difracción de rayos X. 232
- 4.28. (a) Comparación de las curvas JV en oscuridad de dispositivos crecidos sobre Corning/AZO. En su mayoría se encuentran completamente cortocircuitados. No obstante, la estructura p-i-n sigue siendo funcional cuando es caracterizada previamente a la evaporación del contacto posterior. (b) La polarización en inversa empleando voltajes suficientemente grandes, estimulaba el *quemado de algunos de estos cortocircuitos*, lo que eventualmente condujo a la obtención de alguna célula solar operativa. El mejor dispositivo obtenido sobre el sustrato Corning/AZO, muestra un pobre rendimiento. 234

4.29. (a) Resistencia de hoja del substrato Asahi-U/AZO en función del espesor de recubrimiento. El aumento inicial indica la existencia de una pequeña resistencia de contacto entre ambos OCTs. Para el mayor espesor de AZO, el substrato muestra una mejor R_{hoja} que el Asahi-U. (b) Factor de dispersión del substrato Asahi-U/AZO en función del espesor del recubrimiento. Las diferencias con respecto al substrato comercial solo parecen relevantes para espesores en torno a 245 nm. En este caso, es posible observar además la aparición de interferencias ópticas. 237

4.30. (a) Imagen AFM de la superficie del substrato comercial Asahi-U con un recubrimiento de 7 nm de AZO. La textura es idéntica a la del substrato comercial. (b) Imagen del substrato Asahi-U/AZO con un recubrimiento de 245 nm de AZO. Como se puede observar al aumentar el espesor del recubrimiento las aristas de las pirámides observadas, típicas del Asahi-U, desaparecen. A pesar de ello la textura es muy parecida en ambos casos. No obstante, la rugosidad es ligeramente menor tras depositar el recubrimiento de AZO más grueso. 238

4.31. Evolución de la rugosidad del substrato Asahi-U/AZO en función del espesor del recubrimiento. Para espesores suficientemente grandes la textura se vuelve progresivamente más suave. 239

4.32. El uso de substratos Asahi-U/AZO resuelve los problemas de cortocircuitos encontrados sobre Corning/AZO. Aunque sigue existiendo un porcentaje pequeño de dispositivos no rectificantes, no parece existir una relación entre este hecho y el espesor de recubrimiento empleado. 240

4.33. (a) Característica en iluminación del dispositivo de referencia y los dos casos extremos de la serie sobre Asahi-U/AZO. Es posible notar como incluso para espesores tan pequeños como 7 nm, la introducción de una capa de AZO se traduce en una importante pérdida de factor de forma. (b) Evolución de J_{sc} y V_{oc} con el espesor del recubrimiento de AZO. Mientras que las variaciones observadas en J_{sc} parecen tener su origen en las pérdidas ópticas en el OCT, en el caso de la reducción de V_{oc} podría guardar relación con el deterioro de la estructura p-i-n. 241

4.34. (a) Evolución del cociente entre la IQE del dispositivo de referencia y la IQE de la célula sobre Asahi-U/AZO al variar el espesor del recubrimiento. Se observa un aumento de las pérdidas en la región frontal de la célula solar. (b) Evolución de $\ln(IQE/IQE)$ con el espesor de AZO para $\lambda=350$ nm. Bajo la suposición de que las pérdidas en la región frontal se deben a la absorción de la capa de recubrimiento de AZO, es posible obtener una dependencia lineal que proporciona un coeficiente de absorción $\alpha(\lambda = 350nm)$ muy próximo al registrado para el mismo material a partir de medidas de T y R, α_{AZO} , mostrado en el inserto. 242

- 4.35. (a) Evolución de R_s y R_{oc} con el espesor del recubrimiento de AZO. Aunque la resistencia serie en oscuridad sigue el comportamiento mostrado por la R_{hoja} del sustrato, existe un brusco incremento al introducir la capa de AZO, asociado a la existencia de un contacto no ohmico. La R_{oc} también se incrementa inicialmente de forma importante. Su valor parece estancarse en torno a $25 \Omega \cdot cm^2$ afectando de manera considerablemente el factor de forma de los dispositivos. (b) Diagrama dV/dJ vs. $(J+J_{sc})^{-1}$ para las curvas JV obtenidas en iluminación. La desviación respecto al comportamiento del diodo en polarización directa, sugiere la existencia de una barrera de contacto en la unión AZO/p-a-Si:H. 244
- 4.36. (a) Diagrama dV/dJ vs. $(J)^{-1}$ para las curvas JV obtenidas en oscuridad. La barrera de contacto en la unión AZO/p-a-Si:H no puede ser detectada en esta ocasión. El rápido incremento del factor de idealidad en la transición del $SnO_2:F$ al $ZnO:Al$ como contacto frontal, sugiere el deterioro de la unión p-i del dispositivo. (b) Evolución de R_p y R_{sc} con el espesor del recubrimiento de AZO. Se muestran los valores para el dispositivo con la mejor resistencia paralelo de cada depósito. El comportamiento mostrado por la resistencia en el punto de cortocircuito es independiente de R_p en oscuridad. El origen de la evolución de R_{sc} podría estar asociado a un incremento en la densidad de defectos en la estructura p-i-n. 245
- 4.37. (a) Evolución de $V_{coleccion}$ corregida con el espesor del recubrimiento de AZO. Su evolución está completamente controlada por la variación de R_{sc} (b) Bajo la hipótesis de que el potencial interno es constante, es posible evaluar como varía el $\mu\tau_{efectivo}$ de los portadores en el dispositivo 246
- 4.38. (a) Evolución de la resistencia de hoja de una lámina de AZO de 100nm de espesor, con el tiempo de exposición al plasma CF_4/O_2 . Era posible observar un deterioro de la conductividad para tiempos superiores a 12 min. (b) Evolución de la transmitancia óptica del sustrato Corning/AZO (espesor de 100nm) con el tiempo de exposición al plasma CF_4/O_2 . Los cambios para longitudes de onda mayores a la frecuencia de plasma, parecían indicar una reducción de la densidad de portadores libres. 250
- 4.39. (a) Característica en iluminación del dispositivo de referencia y de la célula depositada sobre Corning/AZO tratado. Esta última presentaba una notable mejora en el factor de forma en comparación con dispositivos previos depositados sobre AZO no tratado. Las pérdidas ópticas en el Corning/AZO tratado daban lugar a un bajo valor de J_{sc} , que constituía el principal factor limitante de la eficiencia. (b) Cociente entre la IQE del dispositivo de referencia y la del mejor dispositivo obtenido sobre Corning/AZO pre-tratado. Las pérdidas en la región frontal parecían tener su origen en la menor energía de gap del AZO. Para $\lambda > 400$ nm, la eficiencia de colección de la estructura p-i-n resultaba ser la misma en ambos casos. 252

4.40. (a) Los beneficios provocados por el pre-tratamiento, parecían ir más allá de la eliminación de los cortocircuitos en las células p-i-n. Este hecho hacía que el factor de forma fuese claramente superior al obtenido en dispositivos con eficiencia similar, pero crecidos sobre Asahi-U/AZO. (b) Diagrama dV/dJ vs. $(J+J_{sc})^{-1}$ de las curvas JV en iluminación obtenidas para los dispositivos crecidos sobre los sustratos Corning/AZO (5 min de ataque), Asahi-U/AZO (14 nm de espesor), y Asahi-U. La ausencia de desviación respecto al comportamiento del diodo en polarización directa, sugiere que en nuestro sustrato de laboratorio pre-tratado la barrera de contacto en la unión AZO/p-a-Si:H es reducida. 253

4.41. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica del AZO antes y después de un tratamiento con CF_4+O_2 . El desplazamiento en energía sugiere que existen cambios en las propiedades optoelectrónicas de las capas más externas, que difieren de las del resto del volumen. 255

4.42. (a) Transición Auger asociada al Zinc antes y después del ataque con CF_4/O_2 . El desplazamiento a altas energía es una consecuencia de la formación de ZnF_2 en la superficie del OCT. (b) Transición Auger asociada al Oxígeno antes y después del ataque con CF_4/O_2 . El desplazamiento a altas energías podría estar ligados a estados de este elemento químico asociados a la formación de defectos en la estructura del OCT. 257

4.43. (a) Imagen AFM de la superficie del sustrato Corning/AZO. (b) Imagen AFM del sustrato Corning/AZO tras un ataque seco de 5 minutos. En apariencia no existen diferencias en la morfología superficial. 258

4.44. (a) Imagen microscopio óptico de una célula solar cortocircuitada transcurridos más de 18 meses desde su fabricación. Al contrario de lo que ocurría en el dispositivo *fresco*, se observan huecos que podrían haber evolucionado a partir de los poros iniciales (b) Imagen microscopio óptico de una célula solar crecida sobre el AZO tratado transcurridos más de 18 meses desde su fabricación. El tratamiento parece favorecer el crecimiento de una estructura p-i-n más estable. 259

4.45. (a) Imagen AFM de la superficie de célula solar (previa a la evaporación del contacto metálico) depositada sobre un sustrato Corning/AZO no tratado.(b) Imagen AFM de la superficie de célula solar (previa a la evaporación del contacto metálico) depositada sobre un sustrato CNG/AZO tratado con CF_4/O_2 260

4.46. Imagen TEM de la sección transversal de una célula solar sin contacto posterior crecida sobre Corning/AZO sin ataque seco. Probablemente, la falta de contraste entre las regiones porosas y aquellas más densas no permitía visualizar ningún defecto en las estructura p-i-n. Resulta llamativa la suavidad de la textura del AZO. 261

4.47. (a) Imagen TEM de la sección transversal de una célula solar con contacto posterior crecida sobre Corning/AZO sin ataque seco. La estructura p-i-n parece estar afectada por la difusión del aluminio. Esta observación podía estar influida por el tiempo transcurrido desde la preparación del dispositivo hasta su posterior análisis. (b) Ampliación de la misma imagen TEM. En ella se pueden localizar canales que se prolongan dentro de la estructura p-i-n. La propagación del canal en las tres dimensiones de la estructura p-i-n explicaría la visualización incompleta del mismo. 262

4.48. (a) Comparativa de la curva EQE obtenida para el dispositivo preliminar a baja temperatura, y su equivalente a alta temperatura. Destaca la pérdida de eficiencia para longitudes de onda largas, asociada en primera instancia a la menor absorción del a-Si:H intrínseco a baja temperatura. (b) Comparativa de la curva JV obtenida en iluminación para el dispositivo preliminar a baja temperatura, y su equivalente a alta temperatura. La menor captura de fotones de longitudes de onda larga produce una pérdida de J_{sc} . No obstante, el aumento en la E_{gap} del absorbedor, permite incrementar la V_{oc} . El principal inconveniente para obtener una buena eficiencia esta asociado a la baja R_{sc} 266

4.49. (a) El diagrama VIM con luz monocromática, refleja una importante disminución del valor de R_{sc} al aumentar λ . (b) Comparativa de curvas JV en iluminación obtenidas para distintas longitudes de onda de iluminación. El nivel de irradiancia ha sido ajustado en cada caso para que el valor de J_{sc} coincida. Es posible observar una importante pérdida de FF para longitudes de onda largas. 268

4.50. (a) Dependencia del mu-tau efectivo con la longitud de onda. El $\mu\tau_{efectivo}$ de los portadores en el absorbedor, podía llegar a variar casi un orden de magnitud en función de las condiciones de iluminación empleadas (b) Dependencia del mu-tau efectivo con el nivel de irradiancia. Para niveles bajos de intensidad luminosa el $\mu\tau_{efectivo}$ parece incrementarse, probablemente asociado a la neutralización de los defectos cargados próximos a las interfaces. Para niveles altos de irradiancia, la acumulación de carga en los estados localizados, explicaría la pérdida de $\mu\tau_{efectivo}$, que se refleja también en el FF 269

4.51. Evolución de la función dJ/dV para niveles de irradiancia altos. La mayor curvatura observada en polarización directa al incrementar la intensidad luminosa, sugiere el debilitamiento del campo eléctrico, corroborando los resultados extraídos de la evolución del $\mu\tau_{efectivo}$ 271

4.52. Comparación del espectro infrarrojo para láminas con $\mu\tau \sim 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}$ fabricadas a alta y baja temperatura. Se muestra la descomposición del pico de absorción en torno a 2000 cm^{-1} . La necesidad de recurrir a la dilución en hidrógeno a temperaturas compatibles con el uso de sustratos plásticos, implica una elevada concentración de enlaces Si-H₂ en una estructura compacta, provocando un aumento de la tensión intrínseca. 278

4.53. (a) Variación de la rugosidad del sustrato PET/ITO comercial en función del espesor del recubrimiento de AZO pulverizado. Existe un ligero aumento de esta rugosidad para recubrimientos más gruesos. (b) Imagen AFM de la superficie del sustrato PET/ITO/AZO para un espesor de 140 nm. El nuevo sustrato es esencialmente plano 280

4.54. Espectro de difracción de rayos X del sustrato PET/ITO/AZO para diferentes espesores de recubrimiento. La ausencia de picos asociados al ITO delata su estructura amorfa. Por su parte, el AZO pulverizado continúa manteniendo una estructura cristalina. Para un recubrimiento de tan solo 10 nm, la resolución del equipo impide visualizar el pico (002). 281

4.55. Comparativa de la transmitancia óptica del sustrato PET/ITO comercial y el sustrato de laboratorio Corning/ITO. Como se puede observar las pérdidas ópticas se incrementan especialmente en la región próxima al UV. 282

4.56. (a) y (b) Imagen de una estructura p-i-n depositada sobre un sustrato PET/ITO/AZO flexible. Los dispositivos terminados corresponden a los contactos metálicos circulares de 1 cm^2 . El depósito p-i-n de a-Si:H mostraba una buena adherencia, y soportaba sin problemas las tensiones mecánicas originadas al flexionar el sustrato. 283

4.57. Al incrementar la dilución en hidrógeno del absorbedor, se produce un incremento en la tensión intrínseca de material que se traduce en el curvamiento del conjunto. 284

4.58. (a) Únicamente en el caso de mayor dilución $R_H=4$ comienzan a observarse regiones donde aparece la delaminación. No obstante estas grietas no evolucionan con el tiempo. (b) Evolución de la altura máxima alcanzada por el conjunto en función del nivel de dilución en el absorbedor. Este parámetro está directamente asociado a la tensión intrínseca del a-Si:H. A mayor $\varepsilon_{intrínseca}$, mayor orden estructural, y por tanto mayor $\mu\tau$ de los portadores. 286

4.59. Evolución de la respuesta espectral absoluta en función del nivel de dilución en H₂ del absorbedor. Los cambios iniciales son muy importantes, tal y como ocurre con el $\mu\tau$ de lámina (ver figura 4.58(b)). Para valores de $R_H \geq 2$, se observa una mejoría en la colección de los huecos generados en la parte posterior del dispositivo. 287

4.60. Cociente entre las IQE de los dispositivos correspondiente a niveles de dilución $R_H=4$ y $R_H=1$. Además de corroborar el incremento en la colección de los huecos fotogenerados en la parte posterior de la célula solar, parece detectarse una posible mejora de la región próxima a la unión P-I. 288

4.61. (a) Evolución con la dilución de los parámetros característicos del dispositivo en condiciones de circuito abierto. La V_{oc} muestra una clara mejoría con la dilución que tiende a saturar. Así mismo R_{oc} se reduce de forma muy significativa para valores de R_H altos, probablemente como consecuencia del menor factor de idealidad. (b) Evolución de la corriente de cortocircuito con la densidad de defectos en el absorbedor. Para valores de $R_H \geq 1$ el valor de N_d ha sido evaluado a partir del $\mu\tau_{lámina}$ y la constante de proporcionalidad obtenida para el caso sin dilución. . . . 289

4.62. Evolución de la curva característica JV en iluminación con la dilución en H_2 del absorbedor. La mejoría es realmente importante en los tres primeros puntos de la serie. Para el caso sin dilución, el exceso de defectos podría estar provocando la enorme R_{oc} observada. 290

4.63. Evolución de la tensión de colección con la dilución en H_2 del absorbedor. Para valores altos de R_H , la $V_{colección}$ experimental se desvía claramente de la teórica obtenida a partir del $\mu\tau$ de lámina. Este hecho indica que otros factores comienzan a limitar el valor del $\mu\tau_{efectivo}$, como la heterogeneidad del campo eléctrico. 291

4.64. Evolución con la dilución en H_2 del valor medio de algunos de los parámetros característicos de la curva JV en oscuridad. El valor promedio de J_s y del factor de idealidad mejoran de forma muy importante al incrementar R_H . Estos parámetros fueron obtenidos en dispositivos de tan solo 0.1 cm^2 292

4.65. Evolución de la función $n(V)$ con la dilución. La transición de un valor aproximadamente constante a una función cada vez más dependiente de la tensión, sugiere el estrechamiento progresivo de la distribución gaussiana de estados dentro del gap asociada a los defectos en el material. 294

4.66. Comparación de la eficiencia cuántica interna de los dispositivos con un recubrimiento de 10 y 70 nm de AZO. Más allá de las pérdidas ópticas por el aumento de la absorbancia del substrato, el dispositivo con un mayor espesor presenta una menor eficiencia en todo el visible. El mínimo de reflectancia en torno a los 500 nm, permite compensar este fenómeno y proporcionar una J_{sc} ligeramente superior. 296

4.67. (a) Curvas JV en iluminación para el mejor dispositivo obtenido sobre Asahi-U a baja temperatura y sobre PET/ITO/AZO. Las pérdidas ópticas asociadas a la ausencia de textura y a la mayor absorción del sustrato PET marcan la diferencia en J_{sc} . No obstante la elevada resistencia de hoja también tiene un importante efecto en el factor de forma a través R_{oc} . (b) La comparación de las IQEs por medio de su cociente confirma la existencia de esas pérdida ópticas. No obstante, la reducción en la capacidad de colección tienen lugar en todo el intervalo de longitudes de onda. 297

4.68. La comparación de la curva JV en oscuridad revela un empeoramiento claro del factor de idealidad en el dispositivo crecido sobre el sustrato PET/ITO/AZO. . . 298

5.1. (a) Dependencia del error de ajuste con las condiciones de iluminación. Hay un claro decrecimiento a niveles de irradiancia altos. El error resulta ser mayor para longitudes de onda cortas. (b) Curvas dJ/dV experimental y teórica para dos longitudes de onda distintas. Las curvas JV experimentales fueron medidas a 11 mW/cm². Las discrepancias cerca del punto de máxima potencia son más importantes bajo luz azul. 313

5.2. (a) Comparación del mu-tau efectivo obtenido mediante diferentes procedimientos bajo luz verde. Ambos métodos muestran el mismo comportamiento cualitativo. El procedimiento R_{sc} estándar, tiende a sobreestimar la longitud de colección de los portadores. Se obtuvieron resultados análogos para el resto de longitudes de onda analizadas. (b) Error estimado cuando la aproximación $V_{bi}^* \approx V_{bi}$ es considerada. Por simplicidad se considera un valor de $V_{bi} = 1 V$. La diferencia entre V_{bi}^* y V_{bi} se incrementa en dispositivos con bajo mu-tau efectivo. 315

5.3. Comparación de la EQE experimental con la teórica bajo luz verde. En ambos casos se observa el mismo comportamiento cualitativo. A niveles de irradiancia altos, los valores de EQE convergen. Se obtuvieron resultados similares para el resto de longitudes de onda analizadas. 317

Índice de tablas

2.1. Parámetros obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de temperatura a la expresión $T_{substrato} = A + B \cdot [T_{calef}]^C$. La desviación con respecto a la curva de MVSystems Inc. a baja temperatura difiere ligeramente para cada cámara de proceso.	49
3.1. Condiciones de preparación de silicio amorfo intrínseco a alta temperatura suministradas por el fabricante MVSystems. $T_{calefactor}$ es la temperatura de calefactor (que corresponde a 251°C de substrato), p es la presión, $\phi(SiH_4)$ es el flujo de gas silano, y RFP es la potencia de radiofrecuencia aplicada entre los electrodos. . . .	120
3.2. Criterios para la obtención de silicio amorfo intrínseco con <i>calidad de dispositivo</i> . Valores obtenidos para una lámina de silicio amorfo intrínseco estándar de $1 \mu m$ de espesor. Las condiciones de depósito empleadas parecen ser idóneas para el desarrollo de células solares.	123
3.3. Uniformidad de las propiedades optoelectrónicas para una lámina de silicio amorfo intrínseco a una temperatura de 251°C en un substrato de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Se muestran los valores típicos para el coeficiente de variación de los parámetros más relevantes. En el caso de E_{gap} , se presenta el C.V. para el denominado gap óptico E_{04} (valor de energía para el cual $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$)[16], evitando así la dispersión adicional introducida por el método de Tauc et al.	126
3.4. Serie de láminas para determinar el efecto de la reducción de la temperatura en las propiedades optoelectrónicas del material. El intervalo de variación de la temperatura de calefactor corresponde a una disminución de $T_{substrato}$ de 251 a 89°C.	129
3.5. Serie de láminas para determinar el efecto de la potencia RF en las propiedades optoelectrónicas del material depositado a baja temperatura. La temperatura de calefactor es equivalente a $T_{substrato} = 160^\circ C$	134
3.6. Serie de láminas para determinar el efecto de la presión en las propiedades optoelectrónicas del material depositado a baja temperatura. La temperatura de calefactor es equivalente a $T_{substrato} = 160^\circ C$	135

3.7. Serie de láminas para determinar el efecto de la dilución en hidrógeno. La temperatura de calefactor es equivalente a una $T_{substrato} = 130^{\circ}C$. Los flujos empleados corresponden a la variación del nivel de dilución R_H entre 0 y 4 136

3.8. Condiciones de preparación de silicio amorfo intrínseco a baja temperatura con calidad de dispositivo. El valor de $\phi(H_2)$ viene impuesto por las propias limitaciones técnicas del sistema de depósito PECVD. La temperatura de calefactor de $188^{\circ}C$, correspondiente a una $T_{substrato} = 130^{\circ}C$, constituye el valor más bajo para el que puede obtenerse un a-Si:H intrínseco adecuado para su uso en dispositivos p-i-n. 142

3.9. Características optoelectrónicas más relevantes para el silicio amorfo intrínseco a baja temperatura con calidad de dispositivo. Gracias a la dilución en hidrógeno del SiH_4 es posible recuperar los valores de $\mu\tau_{lámina}$ y $\sigma_{iluminación}$ obtenido a $251^{\circ}C$. Los valores presentados corresponden a una lámina de $0.5 \mu m$ de espesor. 142

3.10. Uniformidad de las propiedades optoelectrónicas para una lámina de silicio amorfo intrínseco depositada a $130^{\circ}C$, con un nivel de dilución $R_H=4$, en un substrato de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Se muestran los valores típicos para el coeficiente de variación de los parámetros más relevantes. En el caso de E_{gap} , se presenta el C.V. para el denominado gap óptico E_{04} (valor de energía para el cual $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$)[16], evitando así la dispersión adicional introducida por el método de Tauc et al. 143

3.11. Criterios para la obtención de láminas de a-SiC:H tipo P con *calidad de dispositivo*. Los valores óptimos para las propiedades eléctricas empleados en esta investigación difieren de los propuestos por Schropp-Zeman. Estas modificaciones han sido efectuadas sobre la base de los resultados obtenidos en células solares p-i-n. 146

3.12. Condiciones de preparación de a-SiC:H tipo P a alta temperatura suministradas por el fabricante MVSystems. Esta temperatura de calefactor corresponde a una $T_{substrato} = 261^{\circ}C$. Atendiendo al valor de RFP , el crecimiento tiene lugar en el denominado *régimen de baja-potencia*. En lo que al gas B_2H_6 respecta, hay que resaltar que este se encontraba *diluido al 2% en hidrógeno*. 147

3.13. Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de diborano. Los flujos de gases empleados equivalen a variar la concentración de dopante R_{DB} entre 0.003 y 0.02 148

3.14. Condiciones de preparación de a-SiC:H tipo P a alta temperatura ($T_{substrato} = 261^{\circ}C$) con calidad de dispositivo. Se ha empleado diborano como gas dopante. Las concentraciones de gases empleadas corresponden a $R_{DB} = 0.003$ y $C_{Mtenao-Gas} = 0.78$ 149

3.15. Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con *calidad de dispositivo* depositado a alta temperatura empleando B_2H_6 como gas dopante. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 200 nm. 150

3.16. Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de metano. La suma de flujos $\phi(SiH_4) + \phi(CH_4)$ se mantuvo constante para preservar la relación potencia/flujo. El valor de $\phi(B_2H_6/H_2)$ es ajustado en cada caso para mantener constante la concentración de dopante $R_{DB} = 0.003$. 152

3.17. Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de diborano para una $C_{Metano-gas} = 0.6$. Los flujos de gases empleados equivalen a variar la concentración de dopante entre 0.003 y 0.0005 . . . 158

3.18. Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con *calidad de dispositivo* depositado a alta temperatura empleando B_2H_6 como gas dopante. Las características eléctricas han sido optimizadas. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 250 nm. 159

3.19. Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de trimetilboro. Los flujos de gases empleados equivalen a variar la concentración de dopante R_{TMB} entre 0.006 y 0.04 161

3.20. Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la potencia RF. Los flujos de gases empleados equivalen a una concentración de dopante $R_{TMB} = 0.006$ 161

3.21. Serie de láminas a-SiC:H tipo P a alta temperatura para determinar el efecto de la concentración de metano. La suma de flujos $\phi(SiH_4) + \phi(CH_4)$ se mantuvo constante para preservar la relación potencia/flujo. El valor de $\phi(B(CH_3)_3/H_2)$ se ajustó en cada caso para mantener constante la concentración de dopante $R_{TMB} = 0.006$. . . 162

3.22. Condiciones de preparación del a-SiC:H tipo P con *calidad de dispositivo* a alta temperatura. El flujo de trimetilboro empleado equivale a una concentración de dopante $R_{TMB} = 0.006$ 163

3.23. Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con *calidad de dispositivo* depositado a alta temperatura empleando $B(CH_3)_3$ como gas dopante. Las condiciones de preparación corresponden a $C_{Metano-Gas} = 0.625$ y $R_{TMB} = 0.006$). Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 200 nm. 164

3.24. Serie de láminas a-SiC:H tipo P para determinar el efecto de la temperatura de depósito. Los flujos de gases empleados equivalen a $C_{Metano-gas} = 0.6$ y $R_{DB} = 0.0015$. El intervalo de temperaturas de calefactor empleado corresponde a la variación de $T_{substrato}$ entre 261 y 101 °C 165

3.25. Condiciones de preparación del a-SiC:H tipo P con *calidad de dispositivo* a baja temperatura. Los flujos empleados equivalen a $C_{Metano-gas} = 0.6$ y $R_{DB} = 0.0015$. La temperatura de calefactor equivale a 143 °C de substrato. 166

3.26. Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con *calidad de dispositivo* depositado a baja temperatura empleando B_2H_6 como gas dopante. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 200 nm 167

3.27. Serie de láminas a-SiC:H tipo P para determinar el efecto de la temperatura de depósito. Los flujos empleados corresponden a una $C_{Metano-gas} = 0.625$ y $R_{TMB} = 0.006$. El intervalo de temperaturas de calefactor empleado corresponde a una variación de $T_{substrato}$ entre 260 y 143 °C 167

3.28. Serie de láminas a-SiC:H tipo P a baja temperatura para determinar el efecto de la concentración de metano. La suma de flujos $\phi(SiH_4) + \phi(CH_4)$ se mantuvo constante para preservar la relación potencia/flujo. El valor de $\phi(B(CH_3)_3/H_2)$ se ajustó en cada caso para mantener constante la concentración de dopante $R_{TMB} = 0.006$. La temperatura de calefactor equivale a 143 °C de substrato. 171

3.29. Condiciones de preparación del a-SiC:H tipo P con calidad de dispositivo a baja temperatura. Los flujos empleados equivalen a $C_{Metano-gas} = 0.3$ y $R_{TMB} = 0.006$. La temperatura de calefactor equivale a 143 °C de substrato. 171

3.30. Propiedades optoelectrónicas para el a-SiC:H tipo P con *calidad de dispositivo* depositado a baja temperatura empleando $B(CH_3)_3$ como gas dopante. Los resultados corresponden al análisis de una lámina de 200 nm. 172

3.31. Criterios para la obtención de láminas de a-Si:H tipo N con *calidad de dispositivo*. 173

3.32. Condiciones de preparación de a-Si:H tipo N a alta temperatura resultantes de las investigaciones previas llevadas a cabo en el CIEMAT. La temperatura de calefactor corresponde a 261 °C de substrato. En lo que al gas PH_3 respecta, hay que resaltar que este se encontraba *diluido al 2.1 % en hidrógeno*. 173

3.33. Propiedades optoelectrónicas para el a-Si:H tipo N con *calidad de dispositivo* depositado a alta temperatura empleando PH_3 como gas dopante. 174

3.34. Condiciones de la serie de láminas a-Si:H tipo N en las que se reduce la temperatura de depósito. La concentración de fosfina se mantuvo constante en $R_{PH_3} = 0.007$. El intervalo de variación de la temperatura de calefactor equivale a modificar $T_{substrato}$ entre 261 y 101 °C. 174

3.35. Serie de láminas a-Si:H tipo N a baja temperatura incrementando la dilución en hidrógeno. La temperatura de calefactor corresponde a un valor de substrato de 136 °C. Los flujos de hidrógeno empleados equivalen a variar R_H entre 0 y 4 177

3.36. Condiciones de preparación para el a-Si:H tipo N con calidad de dispositivo a baja temperatura. La concentración de fosfina corresponde $R_{PH_3} = 0.007$ y el nivel de dilución a $R_H = 4$. La temperatura de calefactor es equivalente a 136 °C. 179

3.37. Propiedades optoelectrónicas para el a-Si:H tipo N con *calidad de dispositivo* depositado a baja temperatura empleando PH_3 como gas dopante. 179

4.1. Resumen de las condiciones de depósito empleadas para la fabricación de la estructura p-i-n inicial 189

4.2. Parámetros característicos en iluminación para el mejor dispositivo empleando la estructura p-i-n inicial. Aunque existía una clara mejoría en la eficiencia, los resultados no respondían a las expectativas, especialmente tras el trabajo de optimización del silicio amorfo empleado. 189

4.3. Parámetros característicos en iluminación para los dispositivos resultantes del proceso de optimización descrito en esta sección 4.1.2. Los ajustes llevados a cabo permitieron obtener una importante mejora de la eficiencia, sin modificar la estructura p-i-n inicialmente propuesta en la tabla 4.1. 196

4.4. Porcentaje de dispositivos cortocircuitados previo y posterior al control de la limpieza de las cámaras. Así mismo se muestra el coeficiente de variación de los parámetros característicos más importantes de la curva JV en iluminación para las células solares funcionales. Además de eliminar los dispositivos cortocircuitos, la limpieza del sistema PECVD permitió incrementar de forma notable la homogeneidad en los depósitos. 198

4.5. Parámetros característicos en iluminación para los dispositivos resultantes del estudio del efecto de la clase de a-SiC:H tipo P empleado para el desarrollo del emisor frontal. Los resultados sugieren que las propiedades ópticas resultan más relevantes a la hora de desarrollar células de alta eficiencia. 201

4.6. Parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos en la que se varió el espesor del emisor frontal. La disminución de d_p permite incrementar la J_{sc} y con ella la eficiencia. Para espesores inferiores a 7.5 nm, la caída en V_{oc} y FF revelan el debilitamiento del campo eléctrico. La introducción de una capa *buffer* para el espesor óptimo, permite mejorar el rendimiento del dispositivo. 202

4.7. Parámetros característicos del modelo de una exponencial en iluminación en función del tipo de buffer empleado. El método analítico ha sido aplicado a la característica JV en iluminación. Aunque la corriente de saturación disminuye con el buffer discontinuo, el factor de idealidad empeora, y en la práctica, este hecho se traduce en un mejor aprovechamiento de la tensión máxima, en el dispositivo con buffer continuo. 205

4.8. Parámetros característicos en iluminación y oscuridad para la serie de dispositivos en los que se ajustó el espesor del absorbedor. El aumento de d_i permite incrementar la J_{sc} y con ella la eficiencia. El debilitamiento del campo eléctrico para absorbedores gruesos, provoca la saturación en la evolución de η . En los dispositivos más delgados, el aumento en la J_s de oscuridad, explica la disminución en V_{oc} 211

4.9. Parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos en los que se ajustó el espesor del emisor posterior. El aumento de d_n reduce la J_{sc} y con ella la eficiencia. El debilitamiento del campo eléctrico para lámina tipo N por debajo de 30 nm, provoca una importante pérdida de eficiencia. 212

4.10. Características de dos mini-módulos representativos del progreso realizado hasta mediados del año 2009 en la obtención de estructuras monolíticas de algunos cm^2 de silicio amorfo de unión simple por PECVD. Las células @LU8 y @OC1 son tecnológicamente equivalentes a los minimódulos @LL1 y @OC8, respectivamente. En este último caso, el valor de J_{sc} se refiere al área total del minimódulo. 215

4.11. Valores promedio y desviación típica de los parámetros de las curvas JV de iluminación de las células que componen el submódulo SXB; y comparación de los valores que se proyectan de esos promedios a la asociación en serie de 8 células con los valores realmente obtenidos de la curva JV del propio submódulo. 219

4.12. Propiedades más relevantes del sustrato Corning/ITO en función del espesor del OCT. Para comparación se añaden los valores publicados por Asahi Glass Co. sobre su sustrato comercial. 222

4.13. Valores medios de los parámetros característicos de oscuridad para dispositivos crecidos sobre sustrato Corning/ITO. Únicamente la R_s muestra una evolución con el espesor del ITO asociada a la variación de la resistencia de hoja. Para R_p se presenta la mediana estadística. 227

4.14. Valores medios de los parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos sobre Corning/ITO. La importancia de la morfología y la resistencia química del OCT quedan patentes al comparar estos resultados con los valores obtenidos sobre Asahi-U. 229

4.15. Propiedades más relevantes del sustrato Corning/AZO. Para comparación se añaden los valores publicados por Asahi Glass Co. sobre su sustrato comercial. . . 233

4.16. Valores medios de los parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos sobre Asahi-U/AZO. Destaca el súbito deterioro inicial del factor de forma, asociado al aumento de la R_{oc} . El FF continua degradándose al incrementar el espesor de AZO como consecuencia de la progresiva disminución del valor de R_{sc} . 241

4.17. Condiciones de preparación del ataque seco con CF_4/O_2 aplicado a los sustratos de laboratorio vidrio/AZO. 249

4.18. Valores medios de los parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos sobre Corning/AZO en función del tiempo de ataque. Sorprendentemente, una mayor tiempo de *lijado* no se traducía en una mejor respuesta del dispositivo final. A pesar de las reducidas pérdidas ópticas en el sustrato Asahi-U/AZO (con un espesor de recubrimiento de 14 nm), la eficiencia resulta ser muy próxima a la del mejor dispositivo sobre Corning/AZO. De hecho, si en este caso las pérdidas por reflexión fueran minimizadas mediante el texturado del AZO las eficiencias superarían el 7%. 251

4.19. La mejoría encontrada al comparar la característica JV en iluminación, también tenía su reflejo en la curva de oscuridad, donde el menor factor de idealidad y corriente de saturación obtenidos en la célula depositada sobre el AZO tratado sugieren el crecimiento de una estructura p-i-n de mayor calidad. 254

4.20. Concentraciones atómicas relativas en la superficie del AZO en función del tiempo de exposición al plasma de CF_4/O_2 . Destaca especialmente, el progresivo aumento de la concentración de flúor, elemento este fuertemente electronegativo. 256

4.21. Resumen de las condiciones de depósito empleadas para la fabricación de la estructura p-i-n inicial a baja temperatura. Las temperaturas de calefactor empleadas corresponden a las siguientes temperaturas de sustrato para cada lámina, $T_{sustrato}^p = 143^\circ C$, $T_{sustrato}^n = 136^\circ C$, $T_{sustrato}^i = 130^\circ C$ 265

4.22. Parámetros característicos en iluminación para los dispositivos a baja temperatura antes y después del reajuste de los espesores en la estructura p-i-n. El valor de d_N no fue modificado. La optimización basándonos en la experiencia obtenida a $250^\circ C$, permitió mejorar la eficiencia final. Únicamente el valor de V_{oc} parecía verse afectado negativamente, como consecuencia, del menor espesor del emisor frontal. . 272

4.23. Propiedades más relevantes del sustrato comercial ITO/PET60 de Visiontek 275

4.24. Valores típicos para el coeficiente de expansión térmica de los materiales involucrados en el desarrollo de dispositivos p-i-n 275

4.25. Valores medios de los parámetros característicos en iluminación para la serie de dispositivos sobre PET/ITO/AZO. En general, todos los parámetros se ven afectados positivamente por el aumento en el nivel de dilución. 288

4.26. Evolución de los parámetros característicos en iluminación con el espesor del recubrimiento de AZO. Se muestran los valores correspondientes al mejor dispositivo de cada depósito. Para un recubrimiento de 140 nm, todos los dispositivos estaban cortocircuitados. 295

4.27. Variación de los valores medios de los parámetros característicos de oscuridad con el espesor del recubrimiento de AZO. Los parámetros han sido obtenidos mediante la caracterización eléctrica de dispositivos de tan solo 0.1 cm^2 . Para un recubrimiento de 140 nm todos los dispositivos estaban cortocircuitados. $R_H = 4$ en todos los casos. 295

4.28. Parámetros característicos de oscuridad para los mejores dispositivos de 1 cm^2 sobre cada sustrato. Estos resultados parecen confirmar el deterioro de la estructura p-i-n crecida sobre el sustrato flexible. 298

5.1. Valores promedio de EQE teórica y experimental para niveles altos de irradiancia (entre 0.01 y 1 mW/cm^2). Se muestra el coeficiente de absorción del absorbedor, la reflectancia del dispositivo, y la eficiencia de colección calculada a partir del $\mu\tau_{eff}$, para cada λ de iluminación. 317

