



Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Física  
"Luis Rivera Terrazas"



# Optimización de películas delgadas de silicio microcristalino y polimorfo, depositadas por la técnica PECVD, para aplicaciones en celdas solares

Tesis presentada por

**Ing. Xochilt Luna Zempoalteca**

para obtener el grado de

**Maestría (en la especialidad de Ciencia de Materiales)**

Dirigida por

**Dr. Mario Moreno Moreno (INAOE)**

**Dr. Luis Octavio Meza Espinoza**

Puebla, México  
Enero 2018

©2018 - Ing. Xochilt Luna Zempoalteca  
Derechos Reservados

## Agradecimientos

Agradezco a mi familia y a mi esposo por su apoyo incondicional en esta etapa de mi vida. A mis amigos por estar allí para escucharme.

Del mismo modo quiero agradecer a mis asesores; al Dr. Mario Moreno Moreno por su confianza y apoyo para el desarrollo de esta tesis; y al Dr. Octavio Meza Espinoza por haberme aceptado como su estudiante de tesis.

A mis profesores durante la maestría por su paciencia, constancia y dedicación en cada una de sus enseñanzas.

A mis revisores, Dr. Enrique Quiroga González, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez y Dra. Ana Lilia González Ronquillo, que enriquecieron la tesis con sus observaciones.

Al personal técnico del Laboratorio Central del Instituto de Física- BUAP y Microelectrónica del INAOE, por brindarme su apoyo y las facilidades para el desarrollo de esta tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mi maestría con la beca No. 414496

Agradezco a INAOE por la beca otorgada como tesista en el periodo de Septiembre 2016-2017, para el desarrollo de mi proyecto de tesis.

Agradezco a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Programa II. Investigación y Posgrado. Aseguramiento de la calidad en el Posgrado. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2013-2017.



*Dedicado a...*

*Mis padres José Alberto Luna López, Roció Zempoalteca Pérez, a mis hermanas y a mi querido esposo Ovier Obregón Hinostraza que son mi inspiración y fortaleza para seguir adelante.*



# Optimización de películas delgadas de silicio microcristalino y polimorfo, depositadas por la técnica PECVD, para aplicaciones en celdas solares

## Resumen

La electricidad generada por medio de la conversión de la energía solar, es considerada como una de las fuentes alternas más prometedoras y limpias que puede sustituir el uso de combustibles fósiles, por lo que su estudio y desarrollo se ha vuelto un tema de gran interés en años recientes. Las celdas solares de película delgada presentan bajos costos de producción debido a que éstas pueden ser depositadas sobre vidrios, láminas metálicas o plásticos flexibles utilizando una cantidad mínima de material para la formación de la película. En este contexto tenemos al silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), silicio microcristalino ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) y silicio polimorfo (pm-Si:H), los cuales son semiconductores de gran interés en la industria fotovoltaica, porque pueden depositarse en forma de película delgada de bajo costo y producción masiva. El método de depósito PECVD ha sido una de las técnicas más utilizadas para la producción de a-Si:H,  $\mu\text{c-Si:H}$  y pm-Si: H. Presentando ventajas en comparación con otras técnicas como lo son depósitos en áreas grandes ( $>1\text{m}^2$ ), temperaturas de depósito bajas ( $<300^\circ\text{C}$ ) y su uso generalizado en el campo de la electrónica, donde ha demostrado su fiabilidad y reproducibilidad.

El objetivo planteado en este trabajo fue el depósito, caracterización y estudio de películas delgadas de  $\mu\text{c-Si:H}$ , pm-Si:H y a-Si:H (tipo p y n) utilizando la técnica PECVD a bajas temperaturas ( $200^\circ\text{C}$ ). La caracterización estructural, eléctrica y óptica fue determinante para seleccionar la mejor película intrínseca y dopada para la fabricación de celdas solares tipo PIN cuya estructura es la siguiente: sustrato de vidrio / ITO / película de a-Si:H tipo p / película intrínseca (pm-Si:H ó  $\mu\text{c-Si:H}$ ) / película a-Si:H tipo n / contacto de Ag. Los resultados preliminares muestran que la mejor película intrínseca fue la de  $\mu\text{c-Si:H}$  depositada a 10 W con una fotorespuesta ( $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{D}}$ ) de  $2.79 \text{ E}5$ , mientras que las películas de a-Si:H tipo p y n depositadas con un flujo de 15 sccm de  $\text{B}_2\text{H}_6$  y 10 sccm de  $\text{PH}_3$ , respectivamente, muestran una buena conductividad a temperatura ambiente ( $\sigma_{\text{D}}$ ) y baja energía de activación ( $E_a$ ). Estas películas nos permitieron obtener una celda PIN con una eficiencia cercana al 2%.

# **Optimization of Microcrystalline and Polymorphous Silicon thin films, deposited by PECVD technique for applications in solar cells**

## **Abstract**

Electricity generated by solar energy conversion, is considered one of the most promising alternative sources and clear than can substitute the fossil fuels, its study and development has become a topic of great interest in recent years. Therefore, the development of affordable, inexhaustible and clean solar energy technologies will have huge longer-term benefits for humanity. In this sense, thin film solar cells have low production costs because they can be deposited on glass, metal sheets or flexible plastics using a minimum amount of material for their development.

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si: H), microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si: H}$ ) and polymorphous silicon (pm-Si: H) are semiconductors of great interest in photovoltaic industry, because they can be deposited as low cost thin films in mass production. On the other hand, plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is a thin film fabrication method, which has been one of the most used techniques for the production of a-Si:H,  $\mu\text{c-Si: H}$  and pm-Si: H. It shows advantages in comparison with other techniques such as the deposition over large substrate areas ( $> 1\text{m}^2$ ), low deposit temperatures ( $<300\text{ }^\circ\text{C}$ ) and its use in electronics, where it has shown its reliability and reproducibility. The remarkable properties of this technique and variety of possible applications make it an area of interest for researchers, and offers potential for many future developments.

The objectives proposed in this research work were the deposition, characterization and study of  $\mu\text{c-Si:H}$ , pm-Si:H and a-Si:H (p and n type) thin films using the PECVD technique at low temperatures ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ). The structural, electrical and optical characterizations were important in order to choose the best intrinsic and doped layer for fabrication of PIN junction solar cells whose structure was: Glass substrate / transparent conductive oxide /p type a-Si:H layer/ intrinsic (pm-Si:H or  $\mu\text{c-Si:H}$ ) layer/ n type a-Si:H layer/ metal contact. The best intrinsic thin film was  $\mu\text{c-Si:H}$ . These thin films have been used for the fabrication of PIN solar cells cell with efficiencies close to 2%.



# Contenido

Introducción.....	1
1.1 Energía Solar.....	1
1.1.2 Energía solar fotovoltaica .....	2
1.1.3 Celdas solares .....	2
1.1.4 Estatus actual de las celdas solares.....	3
1.2 Película de silicio microcristalino y silicio polimorfo .....	5
1.3 Motivación.....	6
1.3.1 Viabilidad del Proyecto .....	6
1.4 Objetivo General .....	6
1.4.1 Objetivos Particulares .....	7
1.5 Organización de la Tesis.....	7
Conceptos generales.....	8
2.1 Materiales de estudio .....	8
2.1.1 Silicio Amorfo Hidrogenado .....	8
2.1.2 Silicio Polimorfo.....	9
2.1.3 Silicio Microcristalino.....	9
2.2 Propiedades de materiales amorfos .....	10
2.2.1 Material amorfo y material microcristalino .....	10
2.2.2 Estructura electrónica.....	12
2.2.3 Coeficiente de absorción .....	13
2.2.4 Efecto Stabler-Wronski .....	15
2.3 Deposito químico en fase vapor asistido por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition -PECVD).....	15
2.4 Técnicas de Caracterización .....	17
2.4.1 Caracterización Morfológica y Estructural.....	17
2.4.1.1 Microscopia de Fuerza Atómica .....	17
2.4.1.1.1 Altura promedio ( $S_a$ ) y Rugosidad RMS ( $S_q$ ).....	18
2.4.1.2 Espectroscopía Raman.....	19
2.4.1.2.1. Fracción de volumen Cristalino ( $X_c$ ).....	20
2.4.1.2 Perfilometría y Velocidad de depósito ( $V_d$ ).....	20
2.4.2 Caracterización Eléctrica .....	21
2.4.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) variando temperatura.....	21

2.4.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación.....	22
2.4.3 Caracterización Óptica .....	22
2.4.3.1 Transmitancia .....	22
2.4.3.1.1 Ley de Bouguer-Lambert .....	23
2.4.3.1.2 Método propuesto por Swanepoel.....	23
2.5 Fundamentos de las Celdas solares .....	25
2.5.1 Radiación y espectro solar .....	25
2.5.2 Funcionamiento de una celda solar ideal: la estructura p-n.....	26
2.5.3 Estructura PIN .....	27
2.5.4 Configuración de la celda solar PIN .....	28
2.5.5 Características de desempeño de las celdas solares.....	29
Detalles experimentales.....	31
3.1 Caracterización Morfológica y Estructural.....	31
3.1.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	31
3.1.2 Perfilometría .....	32
3.1.3 Espectroscopía Raman.....	32
3.2 Caracterización Eléctrica .....	33
3.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) variando temperatura.....	33
3.2.2 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación.....	34
3.3 Caracterización Óptica .....	34
3.3.1 Espectroscopía UV-Vis .....	34
3.4 Caracterización I-V de Celdas PIN.....	35
3.5 RF-PECVD (13.56 MHz).....	36
4.1 Silicio Microcristalino ( $\mu\text{c} - \text{Si: H}$ ) .....	37
4.1.1 Caracterización Morfológica y Estructural.....	37
4.1.1.1- AFM y Perfilometría.....	37
4.1.2 Caracterización Eléctrica .....	40
4.1.2.1- Medición corriente -voltaje (I-V) en oscuridad variando temperatura .....	40
4.1.2.2- Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación. ....	42
4.1.3 Caracterización Óptica .....	43
4.1.3.1- Transmitancia.....	43
4.2 Silicio Polimorfo (pm – Si: H).....	45
4.2.1 Caracterización Morfológica y Estructural.....	45

4.2.1.1 AFM y Perfilometría .....	45
4.2.1.2 Espectroscopia Raman .....	47
4.2.2 Caracterización Eléctrica .....	48
4.2.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad variando temperatura .....	48
4.2.2.2 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación.....	50
4.2.3 Caracterización Óptica .....	51
4.2.3.1 Transmitancia .....	51
4.3 Silicio amorfo dopado tipo P (a-Si:H,B).....	53
4.3.1 Caracterización Morfológica.....	53
4.3.1.1 AFM y Perfilometría .....	53
4.3.2 Caracterización Eléctrica .....	55
4.3.2.1- Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad variando temperatura.....	55
4.4 Silicio amorfo dopado tipo N (a-Si:H,P).....	58
4.4.1 Caracterización Morfológica.....	58
4.4.1.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	58
4.4.2 Caracterización Eléctrica .....	59
4.4.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad variando temperatura .....	59
4.5 Celdas Solares PIN .....	63
4.5.1 Celda con película intrínseca de $\mu\text{-Si:H}$ .....	64
4.5.1.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación de la celda solar de silicio microcristalino ( $\mu\text{-Si:H}$ ) .....	64
4.5.2 Celda con película intrínseca de pm-Si:H .....	66
4.5.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación de la celda solar de silicio polimorfo (pm-Si:H).....	66
Conclusiones .....	67
Trabajo a futuro .....	68
Apéndice A .....	69
1. Limpieza de vidrios para el depósito de películas. ....	69
2. Limpieza de vidrios para el depósito de celdas PIN .....	70
Apéndice B .....	71
Bibliografía.....	72

# Capítulo 1

## Introducción

La forma en que producimos y usamos la energía hoy en día no es sostenible, nuestras principales fuentes de combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas, son recursos naturales finitos y los estamos agotando rápidamente. Además, son los principales contribuyentes al cambio climático, lo que ha generado un panorama de crisis energético a nivel mundial. Por lo que la búsqueda de energías alternas, que puedan sustituir en un futuro no lejano a las fuentes tradicionales, se ha convertido en un tema de interés.

Actualmente, las energías renovables representan una importante fuente de energía limpia (no contaminante) en vías de mitigar los efectos del calentamiento global y el cambio climático [1]. Entre las fuentes de energías renovables se encuentran la eólica, geotérmica, biomasa, hidro-energía, energía solar, etc. Siendo la energía solar la fuente de energía más abundante en la Tierra [2].

El enorme potencial de la energía solar y sus beneficios para la sociedad son más evidentes que nunca. Así pues, la investigación y desarrollo de tecnología que contribuya al crecimiento de la energía solar es de gran importancia a nivel mundial, proporcionando cada vez más energía limpia, segura y asequible a las personas [3].

### 1.1 Energía Solar

El aprovechamiento de la energía solar se puede realizar mediante conversión foto-térmica y conversión fotovoltaica, para lo cual se requiere del empleo de dispositivos que capturen la energía proveniente del sol y la transformen de algún modo en energía eléctrica. La primera utiliza una parte del espectro electromagnético de la energía del sol para producir calor. A la energía obtenida se le llama energía solar térmica. La transformación se realiza mediante el empleo de colectores solares térmicos. La segunda, utiliza la otra parte del espectro electromagnético de la energía del sol para producir electricidad. A la energía obtenida se le llama energía solar fotovoltaica. La transformación se realiza por módulos o paneles solares fotovoltaicos [4].

### 1.1.2 Energía solar fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica (FV) es la fuente de energía que produce electricidad por medio de la conversión directa de luz solar a corriente eléctrica [5], para hacer funcionar lámparas, radios, televisores, electrodomésticos de bajo consumo energético, etc. La tabla 1, enumera algunas de las ventajas y desventajas de la energía FV, se incluyen cuestiones técnicas como no técnicas. A menudo, las ventajas y desventajas de la energía fotovoltaica son casi completamente opuestas a la energía convencional de combustibles fósiles.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la energía solar FV [2].

Ventajas	Desventajas
El Sol es una fuente de combustible inmensa y esencialmente infinita.	El Sol es una fuente de combustible difusa (la luz solar es energía relativamente de baja densidad).
Sin emisiones, sin combustión, que no contribuye perceptiblemente al cambio climático global o la contaminación.	
Bajo costo de operación de módulos FV.	Costos altos de instalación.
Sin piezas móviles en módulos (sin desgaste).	
Funcionamiento a temperatura ambiente.	
Alta fiabilidad en módulos (> 20 años).	
Modular (incrementos pequeños o grandes).	Poca fiabilidad de los elementos auxiliares (equilibrio del sistema), incluyendo almacenamiento.
Instalación rápida.	
Puede ser integrado en estructuras de edificios nuevos o existentes.	
Se puede instalar en prácticamente cualquier punto para su uso.	Falta de disponibilidad comercial para la integración del sistema e instalación.
El pico de producción diaria puede coincidir con la demanda local.	
Alta aceptación pública.	Falta de almacenamiento económico eficiente.
Excelente récord de seguridad.	

### 1.1.3 Celdas solares

Una celda solar o celda fotovoltaica, es un dispositivo que convierte la energía de la luz directamente en electricidad por el efecto fotovoltaico. Las celdas solares son las unidades estructurales de los paneles solares, las cuales captan y convierten la energía solar a energía eléctrica. Las celdas solares pueden estar fabricadas de diferentes materiales de los cuales la gran mayoría tiene la cualidad de ser semiconductor, como el silicio cristalino, arseniuro de galio cristalino, silicio amorfo, etc. [6]. En general, las celdas solares se pueden clasificar en tres generaciones que indican el orden de importancia y relevancia que han tenido históricamente.

- *Primera Generación:* Este tipo de celdas basan su funcionamiento en la unión *pn*, comúnmente están hechas de obleas de silicio cristalino ya sea de silicio monocristalino ó policristalino, es la tecnología FV comercialmente predominante [7].
  
- *Segunda Generación:* Están basadas en la tecnología de película delgada y se subdivide en tres grupos: 1) silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), 2) Teluro de Cadmio (CdTe) y 3) Diseleniuro de Cobre e Indio-Galio (CIGS), son comercialmente importantes en centrales FV integradas o en pequeños sistemas autónomos de potencia [8].
  
- *Tercera Generación:* También llamadas celdas FV emergentes, se caracterizan por utilizar materiales orgánicos en lugar de semiconductores, como compuestos organometálicos. La mayoría de estas tecnologías aún se encuentra en desarrollo [9].

#### **1.1.4 Estatus actual de las celdas solares**

De acuerdo a un reporte realizado por la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés), para el año 2050, la capacidad instalada de sistemas FV podría alcanzar los 3000 gigawatts, proporcionando 4500 TWh al año, es decir, alrededor del 11% de la producción mundial de electricidad [10]. Solo en el año 2015, la producción anual de energía eléctrica generada mediante esta fuente de energía a nivel mundial equivalió a cerca de 184 TWh, suficiente para abastecer las necesidades energéticas de millones de hogares y cubriendo aproximadamente un 1 % de la demanda mundial de electricidad [11]. En la figura 1.1 se muestra el avance en las eficiencias logradas por las diferentes tecnologías fotovoltaicas a lo largo de los últimos años. Como puede observarse, las celdas solares Tándem o Multi-unión, presentan la mayor eficiencia de conversión solar la cual es superior al 40% a nivel laboratorio [12]. No obstante, su principal desventaja es su fabricación.

Actualmente el 85 a 90% de los paneles FV están basados en obleas de silicio cristalino y se prevé que sea la tecnología dominante hasta 2020 con un mercado pronosticado del 50% para ese año [11]. Las celdas solares de silicio cristalino tienen eficiencias de hasta 25.6% a nivel laboratorio [12]. Sin embargo, ésta presenta altos costos en sus materias primas y procesos de manufacturación. En el INAOE, Puebla, también se están desarrollando celdas solares de silicio cristalino, con eficiencias de 14% en áreas de 100 mm<sup>2</sup> [13].

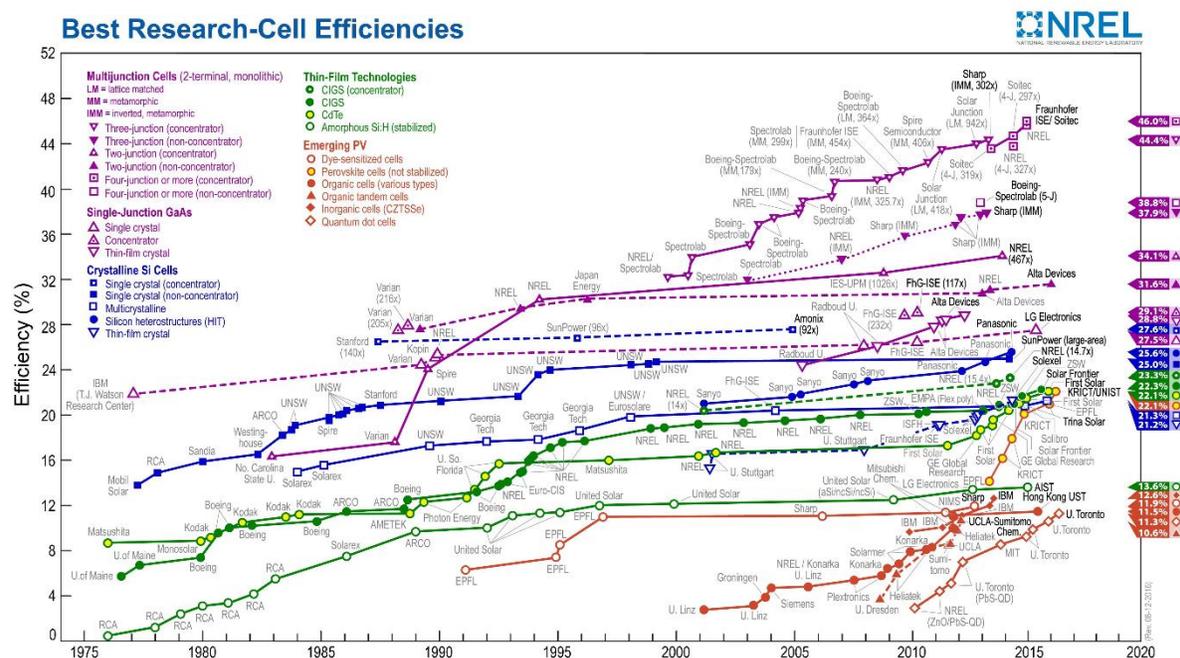


Figura 1.1: Evolución de las eficiencias récord para las diferentes tecnologías de celdas solares [12].

Por otro lado, las celdas solares de película delgada presentan bajos costos de producción debido a que éstas pueden ser fabricadas sobre sustratos de vidrios, láminas metálicas o plásticos flexibles utilizando unas cuantas micras de material para la formación de la película. Las celdas de a-Si:H presenta una eficiencia de 13.6% a nivel laboratorio, en comparación con las celdas de CdTe y CIGS que presentan una eficiencia de 22.1% y 22.3% respectivamente, a nivel laboratorio [12], sin embargo, estas celdas tienen una gran limitante debido al uso de metales pesados y calcógenos tóxicos en sus procesos de manufactura [8]. Otra de las desventajas que presentan, es que los materiales como el Cd, Te y Se son poco abundantes en la corteza terrestre.

## 1.2 Película de silicio microcristalino y silicio polimorfo

Se le conoce comúnmente como *silicio polimorfo* ó *silicio polimorfo hidrogenado* (*pm-Si:H*), al material que tiene nanocristales, de aproximadamente 3-5 nm de diámetro embebidos en una matriz de silicio amorfo hidrogenado (*a-Si:H*), el cual se obtiene modificando las condiciones de depósito estándar del *a-Si:H* por la técnica PECVD. La presencia de nanocristales distribuidos en la matriz de *a-Si:H* reduce la densidad de estados (DOS) y defectos, mejorando las propiedades eléctricas, al igual que la movilidad de portadores y la reducción de la degradación de la película por la luz, en comparación con el *a-Si:H*.

Por otro lado, modificando de nuevo las condiciones de depósito del *a-Si:H* por la técnica PECVD, es posible aumentar el tamaño del cristal y la fracción cristalina de la película, modificando no solo la estructura de la película de *a-Si:H*, sino sus propiedades. A esta película se le conoce como *silicio microcristalino* ó *silicio microcristalino hidrogenado* ( $\mu\text{c-Si:H}$ ), posee tamaños de cristal más grande, del orden de 20-700 nm, una fracción cristalina ( $X_c$ ) mayor y propiedades optoelectrónicas diferentes en comparación con las películas de *a-Si:H* y *pm-Si:H*. Las películas de  $\mu\text{c-Si:H}$  son adecuadas para varios dispositivos electrónicos, como los Transistores de película delgada ó TFTs por sus siglas en inglés, debido a que presentan una conductividad mayor a temperatura ambiente y mayor movilidad de portadores (en comparación con *a-Si:H* y *pm-Si:H*), esto se traduce en dispositivos más rápidos. Por otro lado, en celdas solares poseen una mayor absorción de radiación infrarroja (IR) y más estabilidad a la degradación solar. En el siguiente capítulo se hablará más a detalle de las características de estas películas. Cabe aclarar que el término "hidrogenado" a menudo se omite en el lenguaje hablado / escrito. Para simplificar, en este trabajo de tesis nos referiremos al  $\mu\text{c-Si:H}$  como "silicio microcristalino" y para el *pm-Si:H* como "silicio polimorfo", sin embargo, para el *a-Si:H* nos referiremos como "silicio amorfo hidrogenado" [14-18].

En la actualidad, las celdas solares tándem de *a-Si:H*/ $\mu\text{c-Si:H}$  (también conocidas como celdas solares micromorfos) se han desarrollado con eficiencias estabilizadas mayores al 12% [18-19]. Por otro lado, se ha reportado en la literatura celdas solares de una sola unión PIN, con más de un 10% de eficiencia, usando *pm-Si:H* como película intrínseca, así como películas tipo p y n de *a-Si:H* [20].

En este trabajo, inicialmente se realizó una optimización variando la potencia de depósito de las películas de *pm-Si:H* y  $\mu\text{c-Si:H}$ , con el fin de encontrar las películas con mejores propiedades optoelectrónicas, es decir una buena fotorespuesta y energía de activación, así como altas fracciones cristalinas con el objetivo de que sean más estables a la degradación solar, en comparación con su contraparte amorfa. Se utilizó el equipo PECVD con una frecuencia estándar de 13.56 MHz.

Posteriormente se realizó la optimización de películas de *a-Si:H* dopadas, tipo p y tipo n, variando principalmente el flujo de los gases precursores, donde se buscó obtener la película con mayor conductividad eléctrica. Una vez optimizados los materiales, se seleccionaron las mejores películas intrínsecas ( $\mu\text{c-Si:H}$  y *pm-Si:H*) y películas dopadas (*a-Si:H* tipo p y n), para

la fabricación de celdas solares tipo PIN siguiendo la siguiente estructura: Sustrato de vidrio / óxido conductor transparente (ITO) / película de a-Si:H tipo p / película intrínseca (pm-Si:H ó  $\mu\text{c-Si:H}$ ) / película a-Si:H tipo n / metal ó contacto metálico (Ag). Finalmente se realizó la caracterización de las celdas solares en el simulador solar Oriel Newport ABA, el cual opera usando condiciones estándar AM 1.5, del laboratorio de microelectrónica del INAOE.

## **1.3 Motivación**

En la literatura existe un amplio número de publicaciones acerca del depósito y aplicaciones de películas delgadas de silicio microcristalino y silicio polimorfo. Sin embargo, aún existe un nicho de investigación en el desarrollo de celdas solares (PIN) de silicio  $\mu\text{c-Si:H}$  y pm-Si:H, depositados en sustrato de vidrio a bajas temperaturas, 200 °C, buscando mejorar la estabilidad y eficiencia de este tipo de celdas. Además de que se puede extender su uso en sustratos flexibles como láminas metálicas o plásticos flexibles.

### **1.3.1 Viabilidad del Proyecto**

Para el desarrollo de este trabajo de tesis se cuenta con un sistema de depósito RF-PECVD marca MVSsystem de 3 cámaras de áreas de 15 x 15 cm<sup>2</sup>, en donde cada una de las cámaras es utilizada para el depósito de diferentes películas: Tipo p, Tipo n e intrínsecas, tanto amorfas, polimorfas como micro-cristalinas. Por lo tanto, la optimización y caracterización de sus propiedades físicas de películas delgadas de silicio polimorfo, silicio microcristalino y silicio amorfo dopado tipo p y n, así como las celdas, se realizó en el Laboratorio Central del Instituto de Física-BUAP y en el Laboratorio de Microelectrónica-INAOE.

## **1.4 Objetivo General**

Depositar y caracterizar películas delgadas de  $\mu\text{c-Si:H}$ , pm-Si:H y a-Si:H (tipo p y n) utilizando la técnica PECVD a baja temperatura (200 °C), con la finalidad de seleccionar las películas con mejores propiedades físicas (estructurales, eléctricas y ópticas) para su posible aplicación en la fabricación de celdas solares tipo PIN.

### 1.4.1 Objetivos Particulares

Los objetivos particulares se resumen a continuación:

- Depositar las películas semiconductoras ( $\mu\text{c-Si:H}$ ,  $\text{pm-Si:H}$  y  $\text{a-Si:H}$  dopado tipo p y n) por la técnica RF-PECVD (13.56 MHz).
- Caracterizar eléctrica, óptica y estructuralmente las películas semiconductoras, con el objetivo de obtener la mejor fotoconductividad y conductividad en las películas intrínsecas y dopadas, respectivamente.
- Analizar los resultados y seleccionar la película  $\mu\text{c-Si:H}$ ,  $\text{pm-Si:H}$  y  $\text{a-Si:H}$  dopada tipo p y n para la fabricación de celdas tipo PIN.
- Fabricar estructuras de celdas solares tipo PIN empleando las películas semiconductoras.
- Realizar la caracterización de las celdas solares usando condiciones estándar AM 1.5.

## 1.5 Organización de la Tesis

La organización y presentación del trabajo de tesis es como se describe a continuación:

En el *Capítulo 1*- Se da una breve introducción al tema de energía solar, celdas solares y películas intrínsecas ( $\mu\text{c-Si:H}$  y  $\text{pm-Si:H}$ ), así mismo, se describen los objetivos y la organización del trabajo de tesis.

En el *Capítulo 2*- Se presentan los antecedentes y el marco teórico de este trabajo. Se incluyen las características del espectro solar, se realiza un breve resumen de las propiedades físicas del silicio amorfo hidrogenado, microcristalino y polimorfo, la técnica PECVD, la unión *PIN* y funcionamiento de una celda solar *PIN*, además de los fundamentos de las técnicas de caracterización.

En el *Capítulo 3*- Se presentan los detalles experimentales de las técnicas de caracterización y proceso de depósito.

En el *Capítulo 4*- Se presentan los parámetros de depósito, resultados y la discusión del trabajo realizado.

Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo y se propone el trabajo a futuro que podría realizarse a partir de los resultados de esta tesis.

# Capítulo 2

## Conceptos generales

En este capítulo primeramente se mencionan las características de los materiales de estudio, para posteriormente describir sus propiedades estructurales, ópticas y electrónicas. En consecuencia, se describe la técnica de depósito PECVD, así como las técnicas de caracterización. Por último, se presentan los temas relacionados con los fundamentos de celdas solares.

### 2.1 Materiales de estudio

#### 2.1.1 Silicio Amorfo Hidrogenado

El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) se ha estudiado desde mediados de los años 60, inicialmente se utilizaron sistemas por evaporación y *sputtering* obteniendo películas de a-Si sin hidrógeno. Sin embargo, los primeros investigadores en este campo se dieron cuenta que la mejor forma de pasivar los enlaces incompletos del silicio era añadiendo hidrógeno a la mezcla de gases [21]. El hidrógeno es responsable de la disminución de la densidad de defectos de enlaces incompletos. Esto es crucial, ya que la luz aumenta la densidad de defectos ó degradación, conocido como efecto Staebler-Wronski (SWE). Además, estos enlaces sueltos adicionales se pueden reducir calentando la muestra hasta aproximadamente 200 ° C. El a-Si:H fue descubierto de forma accidental por R. Chittick [22], quien experimentaba con plasmas de silano ( $\text{SiH}_4$ ). Pasarían varios años hasta que Spear et al. publicaran el primer trabajo sistemático sobre la deposición de este material empleando un reactor PECVD [23]. Por lo que fue la técnica PECVD la mejor opción para pasivar los enlaces incompletos. En dicha investigación, se demostraba que la inclusión en el plasma de otros gases como la fosfina ( $\text{PH}_3$ ), ó el diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), permitían dopar el a-Si:H. Se abría así la puerta a la fabricación de dispositivos semiconductores como diodos, transistores, y por supuesto celdas solares. De este modo surgía el interés por estudiar y aprender a controlar las características estructurales y optoelectrónicas del silicio amorfo hidrogenado. Las películas de a-Si:H presentan una banda prohibida directa de 1.7 eV, están compuestas por enlaces covalentes de Si-Si y Si-H [24], mientras que el contenido de hidrógeno reportado va desde 4% hasta 40%, lo que depende de las condiciones de depósito y las propiedades eléctricas necesarias para ser usadas en celdas solares. Posee un alto coeficiente de absorción ( $>2\text{E}4$ ) en el rango visible del espectro solar (600 nm), es suficiente con una 1  $\mu\text{m}$  de espesor para que la película de a-Si:H pueda absorber el 90% de la energía del fotón por encima de su banda prohibida, debido a su alto coeficiente de absorción. Para el uso de a-Si:H en dispositivos electrónicos, la densidad de defectos debe estar en el rango de  $10^{15}$  a  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  [25]. En a-Si puro (sin hidrógeno), la densidad de defectos es

mayor ( $10^{19}$  á  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ) que en a-Si:H, lo cual no es adecuado para aplicaciones de dispositivos electrónicos. La primera celda solar de a-Si:H fue reportada por Carlson y Wronski [26] en 1976, hoy en día las celdas solares con una unión simple muestran eficiencias del 10% [27]. A pesar de las ventajas mencionadas, el a-Si:H tiene ciertos problemas de estabilidad que no permiten mejorar más allá de cierto límite su desempeño eléctrico [28]. En particular, la eficiencia de estos dispositivos disminuye gradualmente cuando son expuestos a la luz. No obstante, se comercializan actualmente paneles solares de a-Si:H.

### 2.1.2 Silicio Polimorfo

En 1988 se publicó el primer reporte sobre silicio polimorfo pm-Si:H [29]. Roca i Cabarrocas et al. reportaron que la estructura de las películas de silicio amorfo hidrogenado puede consistir de regiones ordenadas de tamaño nanométrico de aproximadamente  $\sim 3$  nm cuando es preparada bajo condiciones particulares de descarga lumínica de RF (Radiofrecuencia). El cual básicamente es a-Si:H con nanocristales embebidos en la matriz amorfa. La presencia de los nanocristales dentro de la matriz amorfa se observaron mediante HRTEM por sus siglas en inglés (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución). Tal condición se da en la transición entre a-Si:H a  $\mu\text{c-Si:H}$  [30]. Cuando las condiciones de depósito por PECVD del a-Si:H son modificadas usando  $\text{SiH}_4$  con alta dilución de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y mayor presión en la cámara de depósito, se obtiene un tipo de película delgada de silicio conocido como silicio nanocristalino nc-Si:H o silicio polimorfo pm-Si:H [31]. Se le nombró “polimorfo” por el hecho de tener nanocristales con diferentes orientaciones embebidos en una matriz amorfa, por lo que este término no se relaciona con la definición de “polimorfismo”. Con el pm-Si:H se mejoran las propiedades de transporte con respecto al a-Si:H, incluso después de una prolongada exposición a la radiación solar [32]. La naturaleza heterogénea de la microestructura no tiene efectos negativos en las propiedades electrónicas y de transporte de estas películas respecto a las de a-Si:H [33]. Estas propiedades sugieren al silicio polimorfo como una excelente alternativa al silicio amorfo [34]. La presencia de los nanocristales tiene impacto en las propiedades del material relajando la red amorfa, reduciendo la densidad de estados y mejorando las propiedades de transporte y estabilidad del material con una fracción cristalina  $< 10\%$  [31]. Es importante notar que el pm-Si:H intrínseco aún conserva las características de a-Si:H, tal como una banda prohibida directa ( $\sim 1.6-1.8$  eV) y una energía de activación grande ( $E_a$ ) de alrededor de 1 eV [18].

### 2.1.3 Silicio Microcristalino

El silicio microcristalino ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) fue depositado por primera vez en 1968 por Veprek y Merecek [35] a temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  y posteriormente, en 1975 por Spears et. al. [36] a temperaturas cercanas a  $200^\circ\text{C}$ . El  $\mu\text{c-Si:H}$  es una película delgada con cristales en el rango de  $20-700$  nm [37]. Esos cristales tienen orientaciones diferentes y crecen en columnas que están separadas por una fase amorfa. Por lo general, las películas de  $\mu\text{c-Si:H}$  se obtienen a partir de mezclas de gases  $\text{SiH}_4$  y  $\text{H}_2$ , pero también se han utilizado mezclas de  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2$  y Ar [38]. Los

principales parámetros para el crecimiento de las películas de  $\mu\text{-Si:H}$  son la alta dilución de  $\text{H}_2$ , la potencia moderada de RF y la alta presión de depósito; de acuerdo con la optimización de estos parámetros, la fracción cristalina puede aumentar ( $X_c$ ) y también se pueden optimizar sus características de rendimiento. En la actualidad, las películas  $\mu\text{-Si:H}$  están siendo ampliamente utilizadas como capas activas en dispositivos fotovoltaicos debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas comparadas con las películas  $\text{a-Si:H}$ . La banda prohibida indirecta ( $E_g$ ), de películas  $\mu\text{-Si:H}$  puede ser de 1.1 eV [39], muestran una gran movilidad de los portadores, alta estabilidad y alta conductividad. Por otro lado, al tener una banda prohibida y un coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) diferente al de la película de  $\text{a-Si:H}$ , resulta en celdas solares con una mayor absorción de radiación infrarroja (IR). En la actualidad, las celdas solares micromorfas ( $\text{a-Si:H} / \mu\text{-Si:H}$ ) se han desarrollado con eficiencias estabilizadas de hasta el 12% [18].

## 2.2 Propiedades de materiales amorfos

### 2.2.1 Material amorfo y material microcristalino

Un material amorfo (no cristalino) es en el cual los átomos no muestran un arreglo periódico de largo alcance. En la figura 2.1 se muestra un esquema del arreglo de un material amorfo y un material cristalino [34][40].

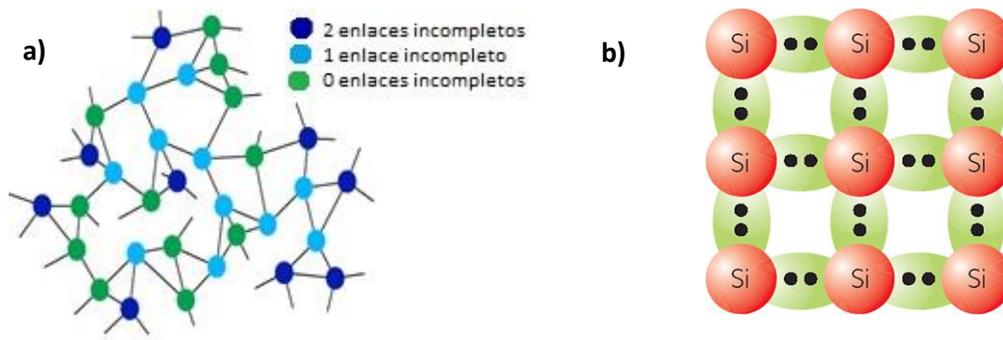


Figura 2.1: a) Esquema simplificado en dos dimensiones del  $\text{a-Si}$ . Se pueden observar los enlaces incompletos originados a partir de la falta de coordinación debida a la amorficidad del material. Los colores denotan la cantidad de enlaces incompletos que posee cada átomo, b) Esquema de enlace covalente del átomo de silicio, ejemplo de estructura cristalina.

La naturaleza de un material amorfo da lugar a la existencia de enlaces incompletos. Los defectos en los materiales amorfos pueden ser: (a) enlaces incompletos, son átomos ( $\text{Si}$ ) con un átomo de coordinación tres, es decir les falta un enlace por completar; (b) enlace flotante, son los átomos ( $\text{Si}$ ) con un número de coordinación cinco, es decir poseen un enlace extra; (c) es el caso en que un átomo de Hidrógeno está enlazado con dos átomos de silicio; y (d) enlace débil, enlaces débiles entre átomos de  $\text{Si-Si}$ , debido a la mayor longitud entre los enlaces. En la figura 2.2 se muestran los defectos descritos anteriormente [21].

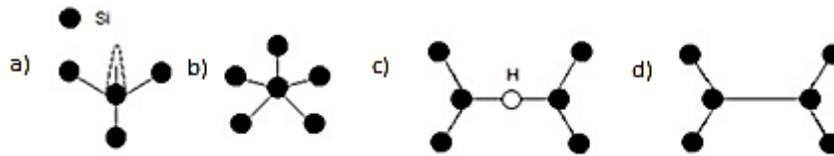


Figura 2.2: Descripción gráfica de los defectos encontrados en materiales amorfos de películas delgadas: a) enlaces incompletos; b) enlaces flotantes; c) enlace de un átomo de H con dos de Si; d) enlace débil.

Este ordenamiento local de corto alcance permite que el diagrama de bandas de energía sea similar al del c-Si. A su vez, el desorden de largo alcance, junto con los enlaces incompletos, introduce ciertas perturbaciones que dan lugar a una mayor banda prohibida y a una elevada densidad de defectos dentro de la banda prohibida. La densidad de defectos del a-Si lo transforma en un material poco útil en términos eléctricos ya que éstos actúan como centros de recombinación entre huecos y electrones. Sin embargo, el a-Si posee la propiedad de que puede pasivarse con átomos de H ligados a los enlaces incompletos, transformándose así en a-Si hidrogenado (a-Si:H). Este material sí es eléctricamente útil y se convierte en un buen fotoconductor, es decir que su interacción con la luz produce cargas libres capaces de conducir la corriente eléctrica [41].

Un material microcristalino consiste de granos cristalinos incorporados en una matriz amorfa. Estas fases son separadas una de otra por fronteras de grano y espacios vacíos. La figura 2.3 da una ilustración de un amplio rango de cristalinidades en materiales, que van desde altamente cristalinos, lado izquierdo, hasta predominantemente amorfos en el lado derecho. Cuando el material está dominado por la fase amorfa, granos cristalinos de unos cuantos nanómetros están incorporados en la masa amorfa del cuerpo del material y en una zona de incubación para la formación de la fase cristalina. Por el contrario, las muestras con alta fracción cristalina presentan estructuras de granos cristalinos apilados donde no se detecta ninguna parte amorfa, excepto en las fronteras de grano. La transición de amorfo a un material con alta fracción cristalina depende de las condiciones de depósito. La concentración de silano e hidrógeno es clave para controlar la fracción cristalina en las películas [42].

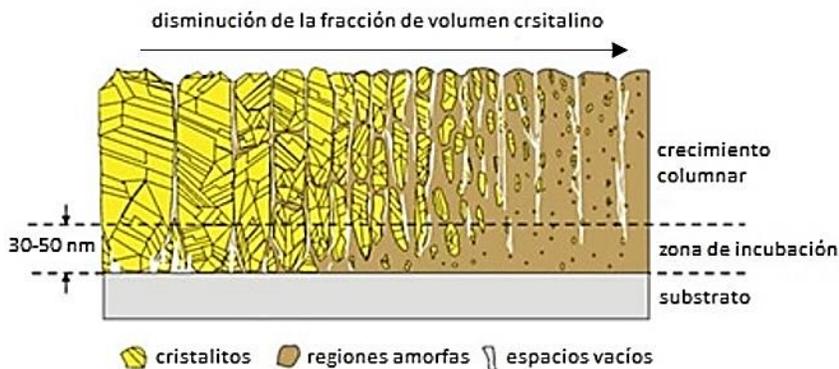


Figura 2.3: Representación esquemática de los diferentes grados de fracción cristalina en películas de materiales microcristalinos [43].

### 2.2.2 Estructura electrónica

En un semiconductor es posible distinguir: La *banda de valencia*, *B.V.*, la *banda de conducción*, *B.C.* y la *banda prohibida de energía*. Sin embargo, cuando se trata de un sólido amorfo, la ausencia de periodicidad de largo alcance produce cambios en la interacción interatómica. 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. Sin embargo, las enormes desviaciones encontradas en la estructura atómica a largo alcance, producen cambios muy importantes en la banda prohibida. De hecho, en el a-Si:H no existe realmente una banda prohibida. El intervalo existente entre la banda de valencia y la de conducción, es denominado *banda prohibida*, y en su interior se pueden diferenciar dos tipos de estructuras electrónicas, las *colas de banda* y los *estados intermedios* (ver figura 2.4) [44-45].

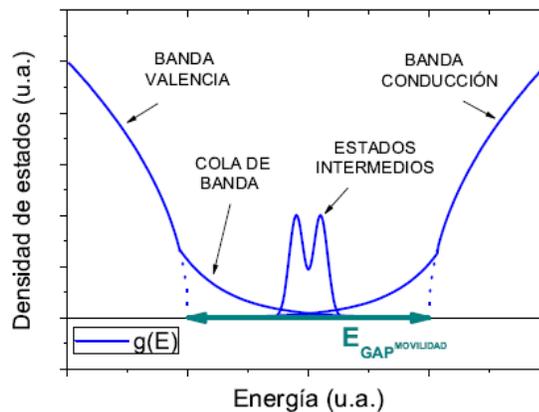


Figura 2.4: Distribución de la densidad de estados para un semiconductor amorfo mostrando las bandas, las colas de banda y estados de defectos en la banda prohibida. Las líneas punteadas son el equivalente de la densidad de estados en un cristal.

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 de la banda prohibida. 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*. Por su parte, los estados intermedios corresponden a estados electrónicos que, como su propio nombre indica, surgen en la zona media de la banda prohibida. 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 [46-47]. Dicha recombinación se puede

traducir en pérdidas no despreciables de corriente en una celda 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 [48].

### 2.2.3 Coeficiente de absorción

El análisis del coeficiente de absorción óptico,  $\alpha(h\nu)$ , constituye la manera más simple de obtener información directa sobre las 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 diferentes. La primera de ellas, en el intervalo 1 conocida como “región de Tauc” corresponde al caso en el que la energía de los fotones es típicamente  $h\nu > 1.8 \text{ eV}$ , y el salto electrónico tiene lugar 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 ( $10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) 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. Tauc et al. obtuvieron la siguiente expresión matemática para la función  $\alpha(h\nu)$  en esta región del espectro (ver figuras 2.5 y 2.6) [49] [21].

$$\alpha(h\nu) h\nu \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

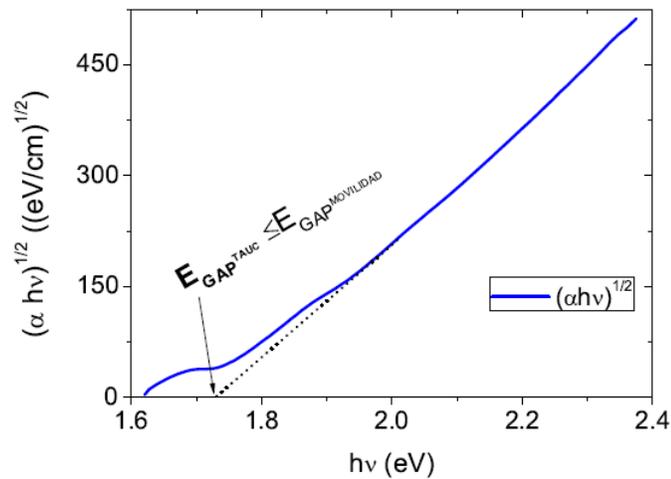


Figura 2.5: Representación de Tauc del coeficiente de absorción en la región UV-VIS para una película de a-Si:H intrínseca. El ajuste en la región lineal permite obtener una estimación de la energía de gap del material.

Donde  $E_g$  corresponde a la banda prohibida 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. Para su obtención basta con efectuar un ajuste en la región lineal de la representación de Tauc del coeficiente de absorción,  $(\alpha/h\nu)^{\frac{1}{2}}$  vs  $h\nu$  (ver figura 2.6).

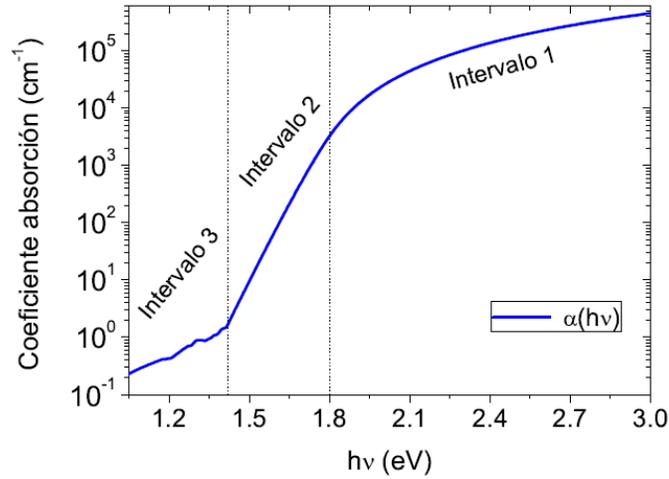


Figura 2.6: Coeficiente de absorción para una película de silicio amorfo intrínseco. El intervalo 1 corresponde a las transiciones entre estados extendidos de la banda de valencia a la banda de conducción, proporcionando parámetros de interés como la  $E_g$ . En el intervalo 2 intervienen transiciones 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 de la banda prohibida. El coeficiente de absorción, pasa entonces a estar controlado por las transiciones entre la cola de banda de la B.V. y la B.C., y entre la cola de banda de la B.C. y la B.V. En este caso, la dependencia funcional  $\alpha/h\nu$ , pasa a estar dominada por el decaimiento exponencial de la distribución de estados localizados, al intervalo 2 se le conoce como la “región de Urbach”, que es descrita por la siguiente ecuación:

$$\alpha(h\nu) h\nu \propto \exp(h\nu - E_{Urbach}) \quad (2)$$

El valor de la *energía de Urbach* ( $E_{Urbach}$ ), está directamente relacionado con la rapidez con la que las colas de banda decaen dentro de la banda prohibida. De esta forma, una baja  $E_{Urbach}$ , se traduce en la existencia de una distribución de estados localizados que penetra poco dentro de la banda prohibida. 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  $h\nu$ . Por último, en el intervalo 3 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 de la banda prohibida 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 proporcional entre el valor del coeficiente de absorción en esta región,  $\alpha(1.2\text{eV})$ , y la densidad de enlaces en la estructura del material [50] [21]. Así pues, su estudio proporciona información sobre la efectividad del efecto pasivante del hidrógeno durante el proceso de crecimiento del a-Si:H.

#### **2.2.4 Efecto Staebler-Wronski**

Poco tiempo después del desarrollo de la primera celda solar de a-Si: H en 1976, Staebler y Wronski informaron de un efecto de degradación inducido por la luz en 1977 [26]. Ellos informaron que la conductividad en oscuridad y la fotoconductividad de a-Si: H se reducía significativamente con una iluminación prolongada. Esto se correlacionó con la creación de defectos metaestables bajo iluminación. Este efecto consiste en el empobrecimiento de las propiedades de transporte del material debido a la creación de defectos metaestables que actuarán como centros de recombinación en una celda solar. Estos enlaces sueltos adicionales se pueden reducir calentando la muestra hasta aproximadamente 200 ° C, convirtiéndose en uno de los fenómenos más investigados en materiales y celdas solares de a-Si: H. Desde el primer informe, de los cambios metaestables inducidos por la luz en las propiedades del silicio amorfo hidrogenado se conocen como el efecto Staebler-Wronski (SWE) [2]. Algunos trabajos han informado la reducción de ese efecto incorporando flúor en la mezcla de gases durante el proceso de depósito por la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD) [51].

### **2.3 Deposito químico en fase vapor asistido por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition -PECVD)**

El método de depósito PECVD ha sido una de las técnicas más utilizadas para la producción de a-Si:H. Presentando las siguientes ventajas en comparación con otras técnicas como lo son depósitos en áreas grandes ( $>1\text{m}^2$ ), temperaturas de depósito bajas ( $<300^\circ\text{C}$ ) y su uso generalizado en el campo de la electrónica, donde ha demostrado su fiabilidad y reproducibilidad. La técnica PECVD permite modificar la microestructura de las películas depositadas, y en consecuencia sus propiedades optoelectrónicas, con la variación de los parámetros del proceso de depósito (presión de la cámara, potencia RF (radiofrecuencia), la distancia entre electrodos, la temperatura del sustrato, etc.) [52-53]. El sistema de depósito por plasma consiste de una cámara que se encuentra en vacío, se introducen los gases reactivos y por medio de una descarga de radiofrecuencia se genera un plasma. Los gases más comúnmente utilizados son: Silano ( $\text{SiH}_4$ ), es la molécula que da origen a los precursores del crecimiento del material semiconductor a-Si:H. Argón (Ar), permite un aumento en la fracción cristalina de las películas de  $\mu\text{c-Si:H}$ . Metano ( $\text{CH}_4$ ), la introducción de carbono en la estructura del silicio amorfo permite ajustar la banda prohibida del material, haciéndolo más transparente y por tanto más apropiado para la fabricación de películas tipo p. Diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), este gas se ha empleado tradicionalmente como gas dopante tipo p, el boro introducido en la red actúa como impureza aceptora. Fosfina ( $\text{PH}_3$ ), este gas se emplea como gas dopante tipo n. El fósforo introducido en la red actúa como impureza donadora. 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. También se utilizan gases como el hidrógeno o argón para el arrastre y dilución de los gases reactivos.

El proceso de depósito químico está determinado por las reacciones que ocurren dentro del plasma y sobre la superficie de la muestra. Las reacciones químicas que ocurren dentro del plasma son: excitación por colisiones de moléculas con electrones, ionización y disociación de moléculas. Por lo tanto, el plasma utilizado durante el depósito PECVD está compuesto por electrones, moléculas ionizadas, moléculas neutras y radicales libres. Durante el proceso de depósito, las moléculas neutras se mueven hacia el sustrato por difusión, los iones positivos bombardean el sustrato y se propicia el crecimiento de la película, los iones negativos son atrapados dentro de la cámara y pueden eventualmente formar pequeñas partículas o polvo. Cuando los productos creados en el plasma llegan a la superficie del sustrato, la película se forma mediante reacciones superficiales y otros procesos. Por ejemplo: absorción, desorción y difusión de hidrógeno, difusión de radicales, bombardeo iónico y electrónico. La propiedad de los sistemas PECVD de generar especies químicamente reactivas a baja temperatura se debe a la naturaleza fuera de equilibrio del plasma generado. Un plasma fuera de equilibrio se refiere a un gas parcialmente ionizado mantenido a baja temperatura, con temperaturas de los electrones libres en el rango de  $10^4$ - $10^5$  K (1-10 eV), mientras que la temperatura de los iones, radicales y moléculas se encuentra en el rango de  $\sim 500$  K ( $\sim 0.04$  eV) [21] [54-55].

En la figura 2.7 se muestra un esquema del sistema PECVD. El sistema RF-PECVD (13.56 MHz) modelo MVSystems, utiliza cuatro cámaras para el depósito de a-Si:H y materiales relacionados. Para minimizar la contaminación cruzada entre las cámaras, tiene una cámara para el depósito de películas intrínsecas de a-Si:H, dos cámaras para el depósito de películas semiconductoras p y n dopadas, y una cámara para el depósito de metales y óxidos conductores transparentes. Las cámaras se mantienen en alto vacío ( $10^{-6}$  torr) mediante bombas turbo moleculares. Por otra parte, la temperatura de depósito usualmente se encuentra en el rango de 150 a 350 °C dependiendo de los parámetros de depósito y del tipo de películas a depositar. La densidad de potencia de depósito debe de estar en el rango de 10 a 100 mW/cm<sup>2</sup>. Debajo de 10 mW/cm<sup>2</sup> es difícil mantener el plasma, por el contrario, arriba de 100 mW/cm<sup>2</sup> se forman polvos, debido a las reacciones por el plasma. La frecuencia estándar adoptada para procesos industriales es la señal RF de 13.56 MHz, sin embargo, existen otras frecuencias de depósito como muy alta frecuencia (VHF por sus siglas en inglés, 20-150 MHz) y microondas (MW por sus siglas en inglés, 2.45 GHz) [56].

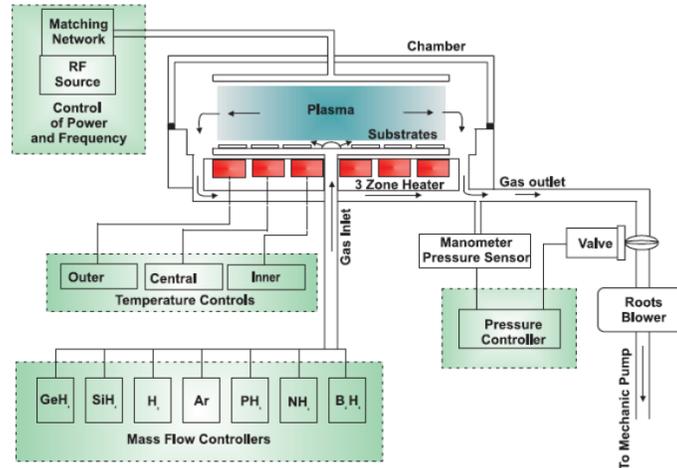


Figura 2.7: Esquema del sistema de depósito de plasma utilizado para fabricar las muestras.

## 2.4 Técnicas de Caracterización

En esta sección se describen las técnicas de caracterización morfológica y estructural (AFM, Perfilometría y Raman, respectivamente), caracterización eléctrica (I-V en función de la temperatura e I-V en oscuridad-iluminación) y óptica (Transmitancia), así como las ecuaciones utilizadas para el cálculo de valores de cada una de ellas.

### 2.4.1 Caracterización Morfológica y Estructural

#### 2.4.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica

La técnica Microscopía de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés) consiste de una punta que explora la superficie de la muestra y el resultado es la obtención de una imagen en dos dimensiones (2D) de la superficie de la muestra analizada. Además de permitir extraer la topografía tridimensional (3D) de la superficie, proporcionando información sobre la profundidad y altura de la topografía. En la figura 2.8 se muestra un esquema básico, el cual consiste en incidir un haz de láser en la superficie de un *cantiléver* (el cual contiene la punta que escanea la muestra) y el haz reflejado debido a la deflexión de la punta de prueba es medido por un fotodiodo. Los modos más comunes de operación en mediciones de AFM son contacto, no-contacto y *tapping*. En el modo contacto, la deflexión del cantiléver es debido a fuerzas adhesivas y capilares al igual que fuerzas de Van der Waals [57]. En modo no-contacto se eliminan las fuerzas de fricción y adhesivas entre la punta y la muestra manteniendo la punta a unos Angstroms de la superficie de la muestra. En este modo se monitorean las fuerzas de Van der Waals entre la punta y la superficie, como es de esperarse las fuerzas atractivas son más

débiles, en contraste con el modo contacto, por lo tanto, se obtiene una menor resolución [58]. Por último, en el modo *tapping*, el cantiléver se hace oscilar verticalmente sobre la muestra y se detectan los cambios en la amplitud, fase ó frecuencia de la oscilación del cantiléver debido a la interacción entre la punta y la muestra [59].

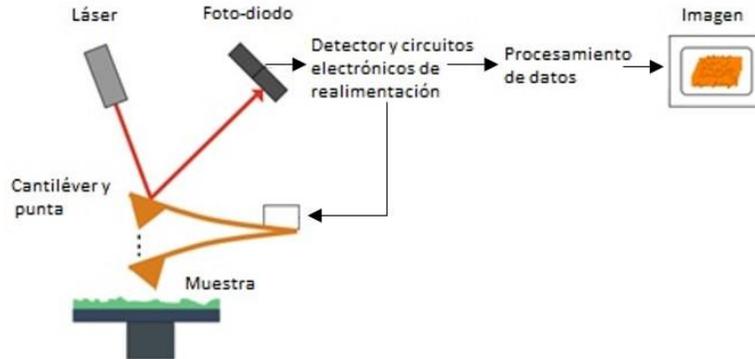


Figura 2.8: Esquema sencillo de un microscopio de fuerza atómica.

#### 2.4.1.1.1 Altura promedio ( $S_a$ ) y Rugosidad RMS ( $S_q$ )

El software analizador de imágenes que se utilizó en este trabajo, SPIP 5.0.6. TM, nos proporcionó información de la altura promedio ( $S_a$ ) y la rugosidad RMS por sus siglas en inglés (valor cuadrático medio) ( $S_q$ ) de la topografía de la película. La  $S_a$ , se define como la desviación del promedio absoluto de las irregularidades medidas desde una línea media, tomando una longitud  $l$ , como se muestra en la figura 2.9, su expresión matemática está dada por la siguiente ecuación [60].

$$S_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (3)$$

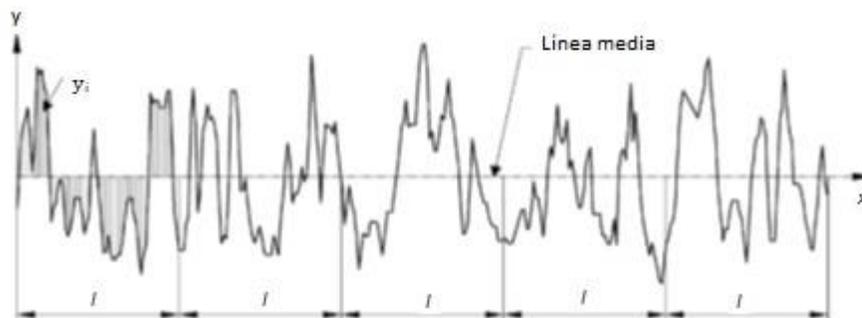


Figura 2.9: Ilustración de la altura promedio  $S_a$ .

Por otra parte, la rugosidad RMS representa la desviación estándar de la distribución de las alturas de las superficies. Este parámetro es más sensitivo que la altura promedio ( $S_q$ ) a

grandes desviaciones medidas desde la línea media. Su expresión matemática está dada por [61]:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx} \quad (4)$$

### 2.4.1.2 Espectroscopía Raman

El proceso de dispersión Raman ocurre cuando un haz al interactuar con el material cambia el estado actual (vibracional o rotacional) del material a otro distinto cambiando su polarizabilidad. El modo vibracional es característico para distintas moléculas o estructuras. Puesto que las vibraciones de la red son muy sensibles a los ambientes locales, la dispersión Raman da información acerca de la estructura del material o dispositivo y/o de su calidad, es decir, la anchura media de la dispersión proporciona información del grado de cristalinidad, la polarización de la luz de excitación y la posición del pico permiten algunas veces determinar la dirección de los planos cristalinos, la estructura cristalina y la composición química [61]. Cuando se analizan áreas muy pequeñas de la muestra, la técnica se denomina espectroscopía micro-Raman. El análisis se basa en el examen del haz dispersado por un material al incidir sobre él un haz monocromático de un láser. Al interactuar con la muestra existen dos tipos básicos de dispersión (ver figura 2.10):

La luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia y longitud de onda mayor) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente (es decir tiene mayor frecuencia y longitud de onda menor) y se le llama dispersión Raman anti-Stokes [62]. La luz dispersada elásticamente a la que se le llama dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente.

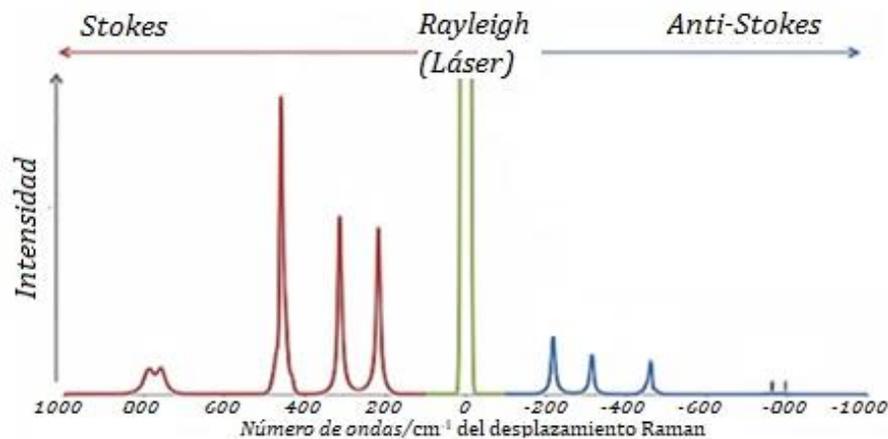


Figura 2.10: Esquema de la dispersión Raman

### 2.4.1.2.1. Fracción de volumen Cristalino ( $X_c$ )

La fracción de volumen cristalino ( $X_c$ ), se obtiene a partir de espectros raman, los cuales pueden descomponerse en tres picos Gaussianos: Para el silicio microcristalino el modo óptico transversal ( $I_c$ ) en  $520\text{ cm}^{-1}$  del Si cristalino, la fase de frontera de grano ( $I_{gb}$ ) en  $510\text{ cm}^{-1}$  y la fase amorfa ( $I_a$ ) en  $480\text{ cm}^{-1}$ , Para las películas de pm-Si:H los picos Gaussianos son los siguientes: modo óptico transversal ( $I_c$ ) en  $520\text{ cm}^{-1}$  del Si cristalino, la fase de nanocristales ( $I_{gb}$ ) en  $514\text{ cm}^{-1}$  y la fase amorfa ( $I_a$ ) en  $480\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a la siguiente ecuación [63] [64] :

$$X_c = \frac{I_c + I_{gb}}{I_c + I_{gb} + I_a} \quad (5)$$

En la figura 2.11 se observa una deconvolución de los tres picos gaussianos que se realizó ajustando un espectro raman de una película de  $\mu\text{c-Si:H}$  de este trabajo de tesis.

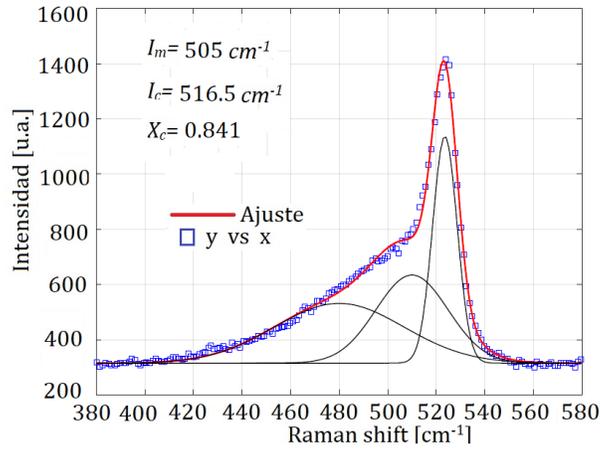


Figura 2.11: Deconvolución en tres picos Gaussianos (líneas negras) correspondientes a la parte amorfa, intermedia y cristalina de una película depositada, la línea roja es el espectro raman y la línea azul es el ajuste obtenido por las deconvoluciones.

### 2.4.1.2 Perfilometría y Velocidad de depósito ( $V_d$ )

Es una técnica de análisis superficial en dos dimensiones basada en un estilete o aguja, el cual se encarga de realizar un desplazamiento vertical mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que esta realiza sobre la superficie de la muestra. Si bien existen diferentes estiletes para distintas aplicaciones, con radios que van desde  $50\text{ nm}$  a  $25\text{ }\mu\text{m}$ , y de alta relación de aspecto para la caracterización de zanjas profundas y estrechas, una de las desventajas de esta técnica es que el contacto con la muestra puede provocar algún tipo de daño o deformación a la misma [65]. Esta técnica nos proporciona el espesor de una película. Una vez obtenido un espesor promedio ( $d$ ) de la película podemos calcular la velocidad de depósito,  $V_d$ , mediante el espesor medido dividido entre el tiempo de depósito ( $t_d$ ).

$$V_d = \frac{d}{t_d} \quad (6)$$

## 2.4.2 Caracterización Eléctrica

### 2.4.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) variando temperatura

Es una técnica que consiste en un barrido I-V en oscuridad y vacío con una variación de la temperatura en una muestra: sustrato/película/contactos. Con esta técnica se obtiene la conductividad en oscuridad y la energía de activación. En las películas amorfas la conductividad en oscuridad ( $\sigma_D$ ) se debe sólo a los portadores excitados térmicamente. La conductividad puede ser determinada por [66]:

$$\sigma_D = \frac{I_D}{V} \frac{l}{wt_h} \quad (7)$$

donde  $V$  es el voltaje aplicado,  $I_D$  la corriente medida en oscuridad,  $l$  la distancia entre los electrodos,  $w$  la longitud de los electrodos y  $t_h$  el espesor de la película como se muestra en la figura 2.12.

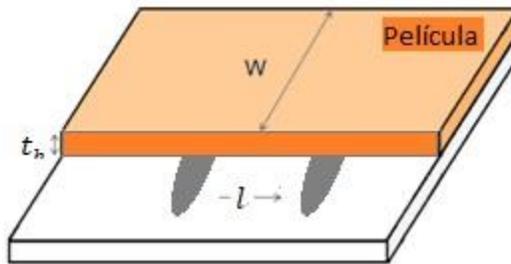


Figura 2.12: Patrones geométricos de las películas depositadas [67].

Al realizar mediciones de conductividad en oscuridad a diferentes temperaturas se obtiene la energía de activación ( $E_a$ ). La  $E_a$  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. Así pues, combinado con la energía de la banda prohibida de la muestra bajo análisis,  $E_g$ , el valor de  $E_a$  será un buen indicador de la presencia o ausencia de impurezas (para un material intrínseco ideal,  $E_a = E_g/2$ ) (8). La conductividad en oscuridad en función de la temperatura y la energía de activación se relacionan por medio de la ecuación tipo Arrhenius:

$$\sigma_D = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (9)$$

donde  $\sigma_D$  es la conductividad en oscuridad,  $\sigma_0$  es una constante,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $E_a$  la energía de activación. La ecuación (9) puede ser expresada con la forma de la ecuación de una línea recta ( $y = mx+b$ ). Experimentalmente la energía de activación se obtiene de la pendiente de la gráfica de  $\ln(\sigma_D)$  vs.  $1/KT$ .

$$\ln(\sigma_D) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{kT} \quad (10)$$

### 2.4.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación

Consiste en un barrido de I-V en oscuridad y bajo iluminación a temperatura ambiente en una película. Con esta técnica se obtiene el valor de la fotoconductividad  $\sigma_{ph}$ . Por definición la fotoconductividad es el cambio que se da al pasar de la conductividad en oscuridad a la conductividad con iluminación [68]. La fotoconductividad ocurre cuando los portadores son ópticamente excitados de estados no conductores a conductores. La absorción de energía por el material puede liberar portadores de corriente en la forma de pares electrón-hueco, por lo tanto, la conductividad del material se incrementará. La fotoconductividad de un material puede ser calculada por medio de la ecuación [69]:

$$\sigma_{ph} = \frac{I_{ph}}{V} \frac{l}{wt_h} \quad (11)$$

donde  $V$  es el voltaje aplicado,  $I_{ph}$  la corriente medida bajo iluminación,  $l$ ,  $w$  y  $t_h$  son los patrones geométricos descritos en la figura 2.12.

## 2.4.3 Caracterización Óptica

### 2.4.3.1 Transmitancia

La técnica de espectroscopía UV-Visible es muy utilizada para medir la transmitancia, reflectancia y absorbancia en materiales. La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo, según su transmitancia. Parámetros como el coeficiente de absorción y la energía de la banda prohibida son derivados de expresiones de transmisión [70]. Si se tiene una película delgada de un material cualquiera de espesor  $d$  en la que incide una onda electromagnética de intensidad  $I_0(\lambda)$  parte de esa energía  $I_R(\lambda)$  será reflejada en la película. Sin embargo, una parte de la intensidad de la radiación electromagnética será absorbida por la película y otra, atravesará totalmente la muestra y la intensidad de la onda transmitida será  $I_T(\lambda)$ . En la figura 2.13 se muestra un esquema del proceso que ocurre al incidir una radiación a un material.

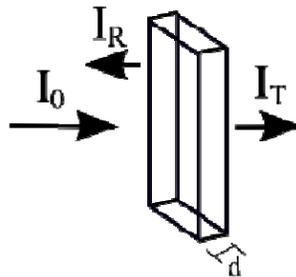


Figura 2.13: Fenómeno de transmisión en una muestra.

En este contexto la transmitancia óptica vendrá definida por  $T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \times 100$  (12). Los espectrofotómetros, están a menudo, equipados con un dispositivo que tiene una escala lineal que se extiende de 0 a 100%. De manera que el instrumento da una lectura directa en porcentaje de transmitancia [71].

#### 2.4.3.1.1 Ley de Bouguer-Lambert

Cuando un haz de luz monocromática incide perpendicularmente sobre un material, fracciones del haz incidente ( $I_0$ ) serán reflejadas (R), transmitidas (T) o absorbidas por el material. La absorción óptica es un proceso donde un fotón de la luz puede ser absorbido y su energía es transferida a un electrón de la banda de valencia, excitándolo hacia la banda de conducción, si su energía es mayor que la banda prohibida del material ( $E_g$ ). La intensidad del haz después de atravesar el material es:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (13)$$

En donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $x$  el grosor de la muestra e  $I_0$  es el haz incidente. El espectrofotómetro determina la relación  $I/I_0$ , la fracción de radiación incidente que consigue atravesar la muestra que se define como la transmitancia (T). Las medidas de transmitancia son posibles, si la muestra en forma de película sobre un sustrato es suficientemente translúcida, permitiendo el paso de la luz incidente. La absorbancia se define como:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (14)$$

$$A = \alpha * x \quad (15)$$

La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción utilizando la ecuación de Bouguer-Lambert [72]:

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = -\frac{\ln(T)}{x} \quad (16)$$

#### 2.4.3.1.2 Método propuesto por Swanepoel

Este método [73], basado en el modelo teórico para el Silicio amorfo a-Si: H de Clark (1980) [74], toma como referente inicial una película delgada sobre un sustrato transparente; dicha película tiene un espesor  $d$  y un índice de refracción complejo  $n = n - ik$ , en el que  $n$  corresponde al índice de refracción y  $k$  al coeficiente de extinción (figura 2.14). Sin embargo, cuando  $k=0$ , implica que la solución obtenida para el índice de refracción está en el plano de los números reales. Este índice puede ser expresado en términos del coeficiente de absorción  $\alpha$  a través de la siguiente ecuación, donde  $\lambda$ , es la longitud de onda:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (17)$$

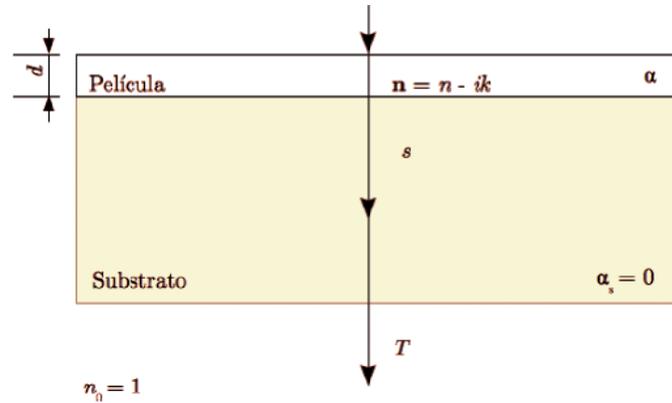


Figura 2.14: Sustrato compuesto por una película absorbente sobre un sustrato transparente finito [75].

Por otra parte, el sustrato transparente posee un espesor que resulta varias veces más grande que  $d$ , un índice de refracción  $s$  y un coeficiente de absorción  $\alpha_s = 0$ . El índice de refracción del aire circundante se aproximará a  $n_0 = 1$  y se deben tener en cuenta, con el propósito de presentar un análisis riguroso en las múltiples reflexiones que se generan en las tres interfaces, al momento de determinar la magnitud de  $T$ .

El espectro puede ser dividido en cuatro regiones (figura 2.15). En la región transparente  $\alpha = 0$  y la transmisión se encuentra determinada por  $n$  y  $s$  a través de las reflexiones múltiples. En la región de absorción débil  $\alpha$  es pequeño pero la transmisión empieza a reducirse; en la región de absorción media  $\alpha$  es grande y la transmisión disminuye debido al efecto de  $\alpha$ . En la región de fuerte absorción, la transmisión disminuye drásticamente debido, casi exclusivamente, a la influencia de  $\alpha$ .

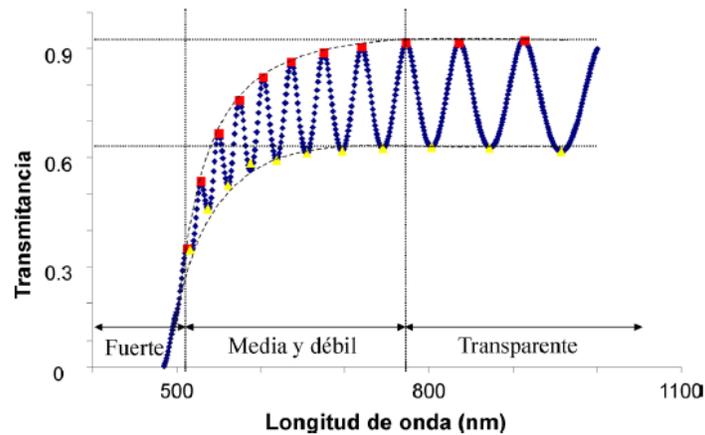


Figura 2.15: Espectro de transmitancia definido en las regiones de alta, media-baja y fuerte absorción, delimitando en sus envolventes los puntos de transmitancia máximos ( $T_M$ ) y mínimos ( $T_m$ ) [75].

## 2.5 Fundamentos de las Celdas solares

### 2.5.1 Radiación y espectro solar

La irradiancia solar, potencia total incidente sobre una superficie por unidad área, que llega al exterior de la atmósfera de la Tierra tiene un valor aproximado de 1365 W/m<sup>2</sup> y es conocida como constante solar. En términos de distribución espectral es referida como masa de aire cero (AM0). Donde Masa de Aire (AM) es la medición de como la absorción, que se lleva a cabo en la atmósfera, afecta al contenido espectral y a la intensidad de la radiación incidente [2]. No toda la radiación alcanza la superficie terrestre, ya que al pasar a través de la atmósfera varias porciones del espectro solar son reflejadas o absorbidas, principalmente por moléculas de agua, carbono y oxígeno [76]. Por tal motivo el pico de la irradiancia disminuye hasta un valor promedio de 1000 W/m<sup>2</sup> o espectro AM1.5 (ver figura 2.16).

Los términos AM0 y AM1.5 son definiciones para condiciones específicas de la radiación. El número de Masa de Aire está dado por la siguiente expresión:

$$\text{Air Mass} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (18)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia, y es igual a cero cuando los rayos del sol caen de forma perpendicular a la Tierra. Los términos para los diferentes tipos de (AM) se muestran a continuación [2]:

- AM0: es la radiación extraterrestre, aplicable a satélites en el espacio.
- AM1: es la incidencia vertical de los rayos del sol sobre el Ecuador a nivel del mar.
- AM1.5: es la radiación solar a una latitud de 45°.

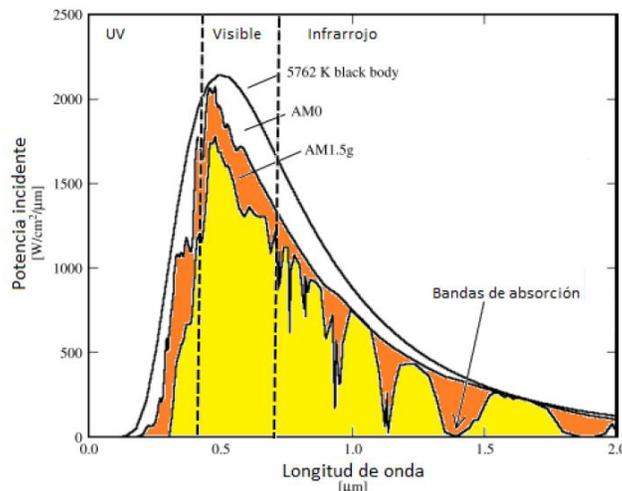


Figura 2.16: Distribución espectral de la intensidad de radiación [2].

Debido a que las celdas solares y módulos fotovoltaicos son producidos por diferentes empresas que utilizan tecnologías distintas, se han definido condiciones de medida estándar

(STC por sus siglas en inglés) que se definen por  $1000 \text{ W/m}^2$  de irradiancia, con una distribución espectral AM1.5 y  $25^\circ\text{C}$  de temperatura. Estas permiten la comparación entre los diferentes dispositivos fotovoltaicos.

### 2.5.2 Funcionamiento de una celda solar ideal: la estructura p-n

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 movimiento, 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 2.17) [77][2]. Una vez alcanzada la situación de equilibrio, es posible dividir la celda solar en dos tipos de regiones.

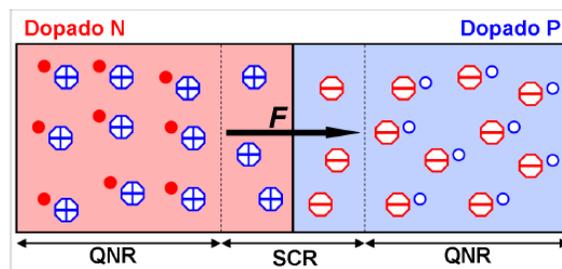


Figura 2.17: Dopado y concentración de distribución de una unión p-n [63].

Regiones cuasineutras (QNR por sus siglas en inglés *Quasi Neutral Región*): corresponden 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 Región*): 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 de la banda prohibida del semiconductor libera 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. De esta manera se podrán generar portadores de carga, los cuales son separados por el campo eléctrico ( $F$ ), formado dentro de la SCR. En este caso, los electrones son arrastrados hacia el lado n mientras que los huecos hacia el lado p produciendo la fotocorriente ( $I_{ph}$ ). Sin embargo, no sólo los portadores de carga generados dentro de la región de carga espacial contribuyen a la fotocorriente total. Los electrones fotogenerados a una longitud de difusión ( $L_e$ ) de la orilla de la SCR en el lado p, pueden difundirse dentro de la región de agotamiento para ser arrastrados por el campo eléctrico hacia el lado n y poder contribuir a la generación de la  $I_{ph}$ . De forma

análoga, contribuyen a la fotocorriente los huecos en la región n que son fotogenerados a una longitud de difusión ( $L_h$ ) de la orilla de la SCR, (ver figura 2.18) [78]. Por otra parte, los portadores fotogenerados más allá de esta longitud de difusión, con respecto a la orilla de la SCR, no contribuyen a la  $I_{ph}$  ya que se recombinan en el sustrato. Éste es en esencia el fundamento físico en el que se basa el funcionamiento de una *celda solar dominada por un mecanismo de difusión*.

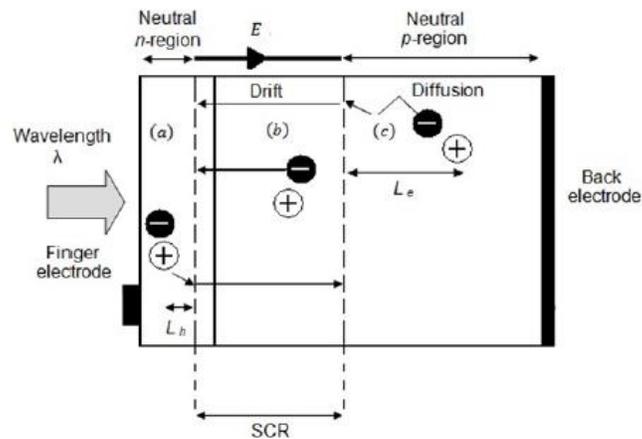


Figura 2.18: Principio de operación de una celda solar [64].

### 2.5.3 Estructura PIN

La estructura PIN se observa en la figura 18, 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 película i se produce la absorción de la radiación solar, y por tanto la fotogeneración de los portadores de carga (ver figura 2.19) [45].

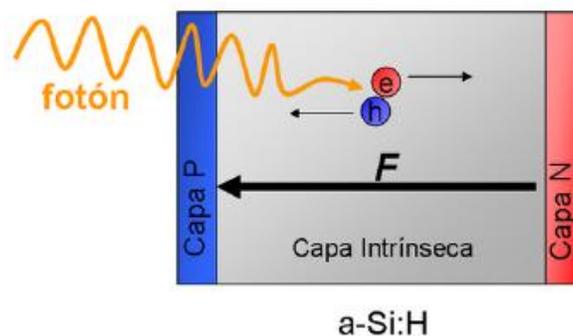


Figura 2.19: Esquema de una unión PIN. El campo eléctrico se extiende ahora a lo largo de la mayor parte del dispositivo. Los pares electrón/huecos fotogenerados son instantáneamente arrastrados hacia los extremos de la celda solar, minimizando así la probabilidad de que se recombinen.

Los portadores de carga, 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 siguiente expresión:

$$L_{arrastre} = \mu\tau * F \quad (19)$$

donde  $\mu$  es la movilidad de los portadores,  $\tau$  es su tiempo de vida, y  $F$  define la intensidad del campo eléctrico en el *absorbedor*. Para un silicio amorfo intrínseco de calidad ( $\mu\tau \sim 1 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}$ ), el valor de  $L_{arrastre}$  será mayor que el espesor del absorbedor garantizando así la colección de los portadores de carga [79][2]. Otra de las ventajas de la *estructura PIN*, es que permite reducir drásticamente el espesor de las películas p y n hasta valores del orden de 20 nm. De esta forma, se minimiza la fotogeneración de portadores en regiones del dispositivo con una elevada densidad de defectos, donde la recombinación ocurriría inmediatamente.

## 2.5.4 Configuración de la celda solar PIN

Las celdas *solares dominadas por un mecanismo de arrastre* pueden presentarse en configuraciones diversas: estructura PIN ó NIP, 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 (ver figura 2.20). Su funcionamiento es que la luz que es capaz de atravesar el sustrato y el óxido conductor transparente, es dispersada por este último dentro de la estructura PIN de silicio amorfo. Aquellos fotones que no han sido capturados en la película intrínseca, son reflejados en el contacto metálico posterior, y devueltos al absorbedor de la estructura de silicio amorfo. Las partes que componen esta celda solar son las siguientes [2][78] [80] [81] [82]:

- **Sustrato:** En la configuración de superestrato, la luz deberá atravesar el sustrato para llegar a la celda solar (ver figura 2.20). 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.
- **Oxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés):** Uno de los problemas que se presenta a la hora de fabricar una celda solar, es la necesidad de 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 objetivo se emplean habitualmente TCO's.
- **Emisor frontal:** Denominamos *emisor frontal* de la estructura PIN, a la película 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.
- **Película intrínseca:** La capa intrínseca o *absorbedor*, constituye el corazón de la celda solar. Esta película 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.

- **Emisor posterior:** La capa n o *emisor posterior* tiene por objeto contribuir a la formación del campo eléctrico de arrastre. Esta película deberá garantizar la correcta colección de los electrones fotogenerados.
- **Contacto metálico posterior:** Para extraer los portadores de carga que alcanzan la película n, la estructura de la celda solar es terminada con un electrodo posterior metálico que asegura un contacto óhmico.

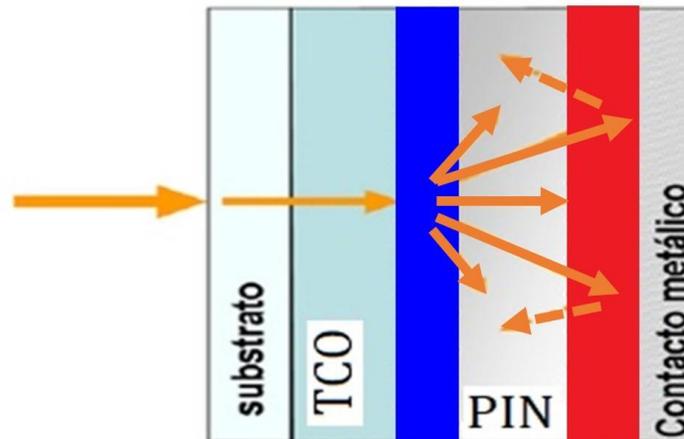


Figura 2.20: Estructura básica de una celda solar PIN en configuración de superestrato.

### 2.5.5 Características de desempeño de las celdas solares.

En la figura 2.21 se muestran las curvas I-V características de una celda solar ideal. La primera curva corresponde a la del diodo y es la medición de la celda solar en oscuridad. Mientras que la segunda pertenece a la celda solar bajo iluminación. De forma gráfica la corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ), que es la corriente máxima producida por una celda solar cuando sus terminales están cortocircuitadas, se obtiene cuando el voltaje es cero. Así encontramos que  $I_{sc}=I_{ph}$  [2] [83] [84].

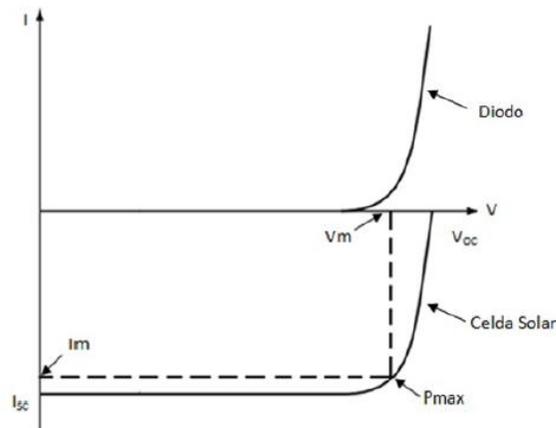


Figura 2.21 Curvas I-V características de una celda solar ideal.

El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es el voltaje máximo que puede tener la celda cuando sus terminales están abiertas. Está dado por el punto en el cual la curva característica I-V de la celda solar bajo iluminación corta el eje de V, es decir cuando  $I_{sc}$  es igual a cero. Se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$V_{OC} = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (20)$$

La máxima potencia liberada ( $P_{max}$ ) por la celda solar se obtiene cuando  $I=I_m$  y  $V=V_m$ , es decir, la corriente y el voltaje están en el punto máximo de funcionamiento de la celda. Como la corriente y voltaje máximo que se pueden obtener son  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$ , se puede definir al Factor de llenado (FF) de la siguiente manera:

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (21)$$

Finalmente, la eficiencia ( $\eta$ ) de una celda solar se define como la razón de la potencia máxima de salida del dispositivo entre la potencia de la luz incidente, y se puede expresar de la siguiente forma:

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{light}} = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{light}} \quad (22)$$

Por otro lado, se define la densidad de corriente eléctrica como la intensidad de corriente (I) por unidad de área (A), su expresión matemática es la siguiente:

$$J = \frac{I}{A} \quad (23)$$

## Capítulo 3

# Detalles experimentales

En esta sección se muestran los detalles experimentales de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de tesis. La caracterización morfológica y estructural de las películas, consistió en la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Perfilometría y Raman, respectivamente. Por otra parte, la caracterización eléctrica correspondió a mediciones I-V en función de la temperatura, así como a temperatura ambiente en oscuridad e iluminación. Por último, la caracterización óptica se realizó en un espectrofotómetro UV-VIS. Así mismo se describen las condiciones de depósito de las películas de  $\mu\text{-Si:H}$ ,  $\text{pm-Si:H}$ ,  $\text{a-Si:H}$  (p y n), en el sistema PECVD.

### 3.1 Caracterización Morfológica y Estructural

#### 3.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El equipo utilizado fue un Microscopio de Fuerza Atómica EasyScan marca nano surf, utilizando punta de contacto en modo dinámico, utilizando una frecuencia dinámica de 190 KHz. El área de exploración de escaneo fue de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ , se realizaron dos mediciones (puntos) por cada muestra. Para iniciar con la medición se procedió a colocar la muestra en el equipo, donde de manera manual se aproximó a la punta del equipo, posteriormente, se configuro el software del equipo para acercar la punta a la muestra, una vez hecho esto, se calibró el equipo y se procedió a realizar la micrografía en el punto deseado, en la figura 3.1 se muestra el equipo utilizado.

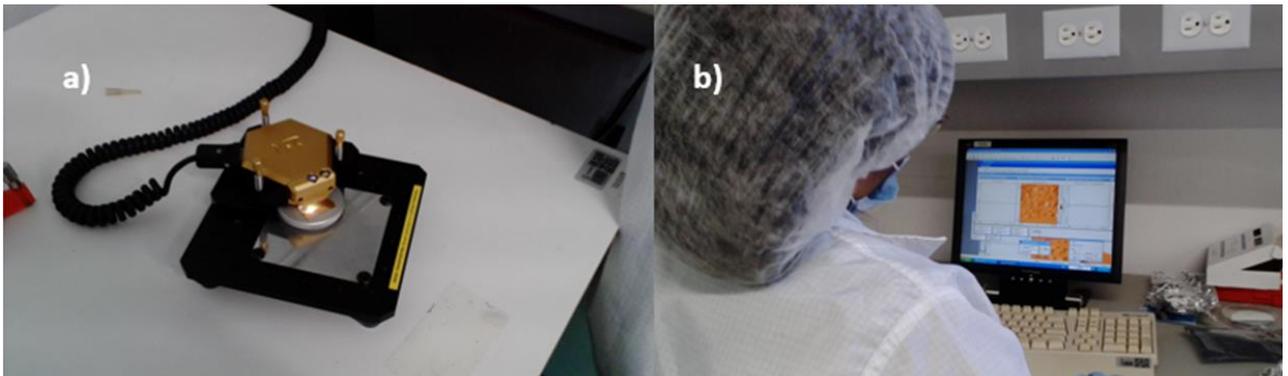


Figura 3.1: a) Microscopio de Fuerza Atómica, b) Obtención de Micrografía.

### 3.1.2 Perfilometría

La obtención de los perfiles se realizó en el perfilómetro P-7 KLA-Tencor, la medición consistió en un barrido con una aguja de diamante sin contacto sobre la superficie de la película. La aguja está acoplada mecánicamente al núcleo de un transformador diferencial de variable lineal, este transformador produce una señal analógica proporcional al cambio de posición vertical de la aguja.

Se midieron tres puntos en cada muestra, la medición consistió en un barrido tomando como referencia el sustrato (vidrio) de la muestra, a lo largo de 1500  $\mu\text{m}$  lineales entre la película y el sustrato, fuerza de 2mg, velocidad de 100  $\mu\text{m/s}$ , y una frecuencia de 200Hz. En la figura 3.2 se muestra el equipo utilizado. El procedimiento consiste en colocar la muestra sobre la base de medición del equipo, aproximar la punta, colocarla en el área de medición y realizar la medición, posteriormente el procedimiento se repite para los diferentes puntos medidos sobre la muestra.

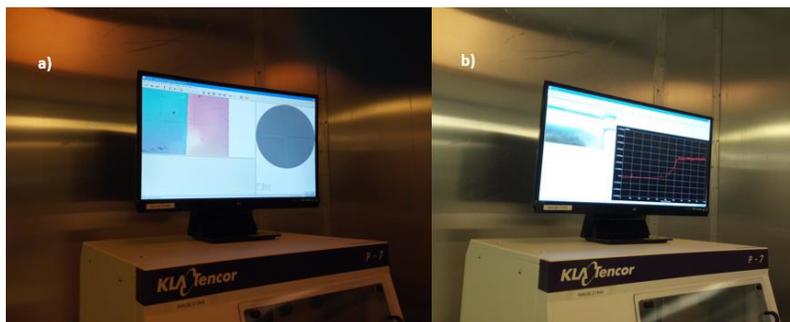


Figura 3.2: a) Equipo de Perfilometría, b) Medición de espesor.

### 3.1.3 Espectroscopía Raman

Se utilizó un equipo labRAM HR de HORIBA JYVON, el cual presenta las siguientes características técnicas, un láser de He-Ne (632.8 nm), resoluciones máximas espacial y espectral de 6  $\mu\text{m}$  y 0.5  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico (10, 50 y 100X) y una videocámara para enfoque, como se muestra en la figura 3.3. Se utilizó el microscopio óptico en 100X, una red de 600, un hole/slit de 400/400, un tiempo de integración de 3 segundos, 5 ciclos, y un intervalo de medición de 100  $\text{cm}^{-1}$  a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Se inició realizando la calibración del equipo, donde se utilizó una muestra de silicio monocristalino. Una vez calibrado el equipo se procedió a realizar la caracterización de las películas. El procedimiento consistió en activar en modo video el sistema, activar la cámara y encender la lámpara, con el objetivo de observar la superficie de la muestra y con ello seleccionar el área de medición, se enfocó con las perillas de aumento y el desplazamiento

es por medio de una palanca de mano. Una vez seleccionada el área de medición se procedió a detener la cámara, apagar la luz, colocar el sistema en modo Raman, dar nombre a nuestro espectro y medir la muestra.

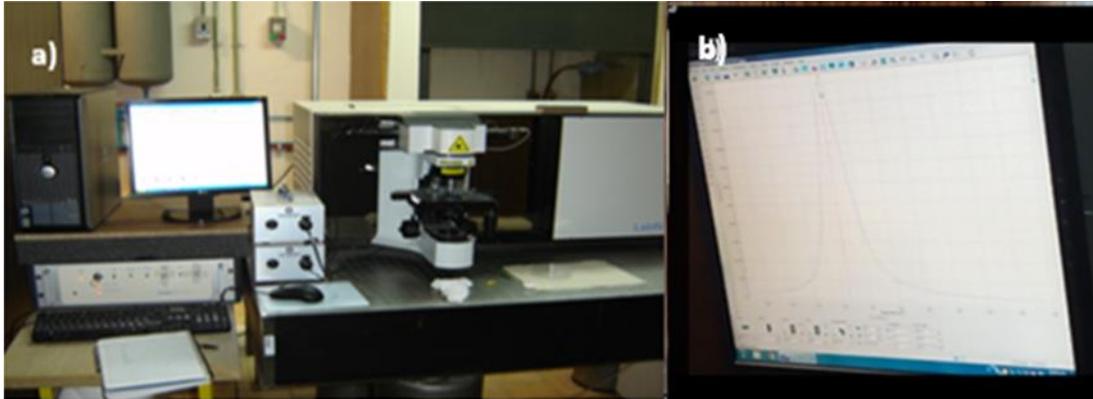


Figura 3.3: a) Equipo Raman, b) Obtención de Espectro.

## 3.2 Caracterización Eléctrica

### 3.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) variando temperatura

La caracterización I-V dependiente de la temperatura se realizó en películas sobre Corning glass 2947 con contactos de aluminio. Cada muestra se colocó dentro de un criostato, se fijaron las muestras a un soporte y se soldaron los contactos a una terminal positiva y negativa, esta posteriormente se introduce en el criostato y se sella. Una vez sellado el equipo se procede a realizar vacío en el sistema hasta alcanzar una presión de 90 mTorr. Se utilizó una fuente Keithley 6517A configurado como fuente de voltaje y medidor de corriente, se aplicó un barrido de voltaje de -11 V a 11 V, se aplicó una rampa de temperatura empezando de 300K a 400K (subida) y de 400K a 300K (bajada), en intervalos de 10K, en la figura 3.4 se muestra el equipo de medición.

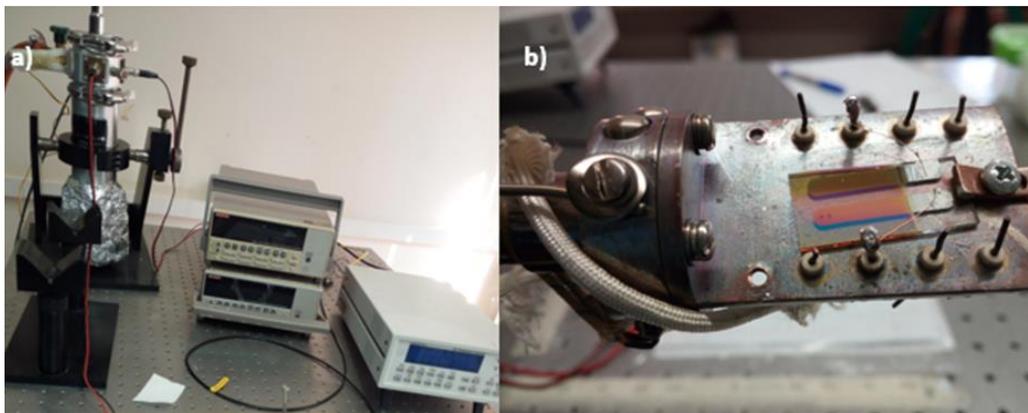


Figura 3.4: a) Equipo para medir I-V dependiente de la temperatura, b) Muestra fijada al criostato.

### 3.2.2 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación

Se realizaron mediciones I-V a temperatura ambiente en oscuridad y bajo iluminación, en películas depositadas sobre Corning glass 2947 con contactos de aluminio. Las mediciones con iluminación se realizaron utilizando el simulador solar ORIEL SOL 2A, el cual provee iluminación con un espectro estándar AM 1.5 y una densidad de potencia de 100 mW/cm<sup>2</sup>. En ambas mediciones se utilizó el electrómetro Keithley 6517A configurado como fuente de voltaje y medidor de corriente. Cada muestra se colocó en el soporte del simulador solar, se realizaron las conexiones pertinentes y se aplicó un voltaje en oscuridad y posteriormente bajo iluminación, en un rango de 40 a -40 volts, en la figura 3.5 se muestra el equipo de medición.



Figura 3.5: a) Simulador solar ORIEL SOL 2 con condiciones estándar AM 1.5.

## 3.3 Caracterización Óptica

### 3.3.1 Espectroscopía UV-Vis

Por medio de un espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer Lambda Series se obtuvieron los datos de transmitancia en la región (190 nm - 900 nm) en películas depositadas sobre Corning 1737. Para iniciar la medición se estableció la línea base midiendo el Corning 1737, una vez hecho esto se midieron las películas. En la figura 3.6 se muestra el equipo de medición.



Figura 3.6: Espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer Lambda Series.

### 3.4 Caracterización I-V de Celdas PIN

Se realizaron mediciones I-V en oscuridad e iluminación de las celdas solares PIN. Se midieron dos celdas con película intrínseca de  $\mu\text{c} - \text{Si: H}$  y  $\text{pm} - \text{Si: H}$ . El equipo que se utilizó fue un simulador solar Oriel New Port Sol-2A, el cual presenta una lámpara con una potencia de  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  y una iluminación estándar AM 1.5. El barrido que se realizó para las celdas microcristalinas fue de  $-0.7$  a  $1.3$  Volts, con un paso de  $0.2$ . Para la celda polimorfa el barrido realizado fue de  $-0.5$  a  $1$  Volt, con un paso de  $0.2$ . Para la caracterización de las celdas se montaron tres micro-manipuladores, los cuales nos permitieron fijar la celda y las conexiones correspondientes, como se muestra en la figura 3.7.

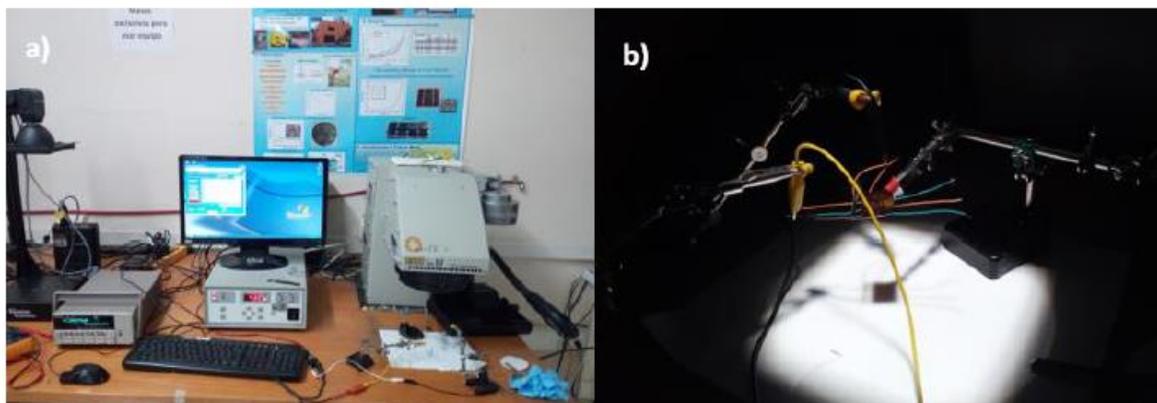


Figura 3.7: a) Simulador solar, b) Montaje de muestra.

### 3.5 RF-PECVD (13.56 MHz)

El sistema de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (RF-PECVD) marca MVS systems el cual trabaja a una frecuencia de 13.56MHz., consiste de cuatro cámaras, de las cuales tres son utilizadas para el depósito de películas tipo p, n e intrínsecas y la restante para el depósito por medio de la técnica de Sputtering. El depósito de las películas intrínsecas ( $\mu\text{-Si:H}$  y  $\text{pm-Si:H}$ ) se realizó en la cámara intrínseca y las películas dopadas se depositaron en las cámaras n y p respectivamente. Las disoluciones de gases utilizados en el equipo RF-PECVD se muestran en el apéndice B. Previamente a los depósitos se realizó un tratamiento de plasma de argón durante 5 minutos con una presión de 300 mTorr, con el objetivo de limpiar la cámara, posteriormente se colocaron los sustratos para realizar el depósito (limpieza de sustratos en apéndice A1). El sistema se muestra en la figura 3.8. En este capítulo se muestran los parámetros de depósito, resultados y discusión de la caracterización realizada en las películas intrínsecas y dopadas.



Figura 3.8: a) Sistema RF-PECVD (13.56 MHz), b) Se fija soporte de muestras en la cámara y c) Proceso de depósito por medio de plasma.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1 Silicio Microcristalino ( $\mu\text{c} - \text{Si:H}$ )

Se realizaron 3 procesos de películas delgadas de  $\mu\text{c-Si:H}$ . En los procesos se varió la potencia de depósito ( $W$ ), manteniendo las mismas condiciones de presión, tiempo y flujo de gases, como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de depósito de las películas de  $\mu\text{c-Si:H}$  depositadas por RF-PECVD.

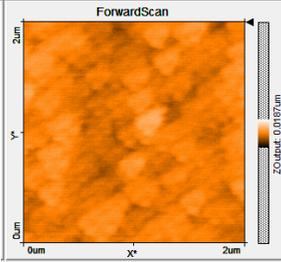
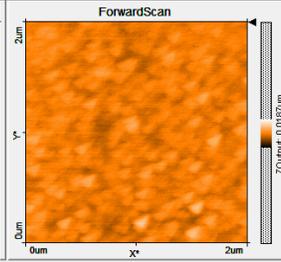
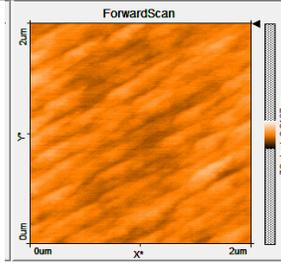
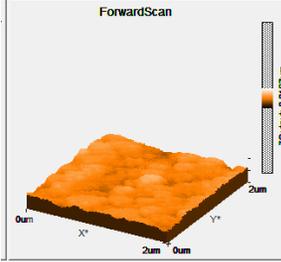
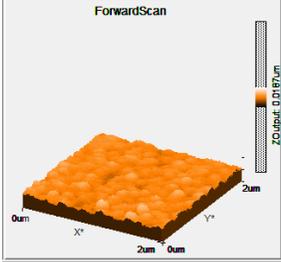
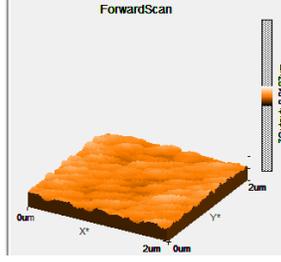
Procesos	Potencia (W)	Flujo de $\text{SiH}_4$ (sccm)	Flujo de Hidrógeno (sccm)	Flujo de Argón (sccm)	Presión (Torr)	Tiempo de depósito (minutos)
MVSucSi1	10	5	20	5	1.5	40
MVSucSi2	15	5	20	5	1.5	40
MVSucSi3	20	5	20	5	1.5	40

#### 4.1.1 Caracterización Morfológica y Estructural

##### 4.1.1.1- AFM y Perfilometría

En la tabla 3, se muestran los datos de  $S_a$ ,  $S_q$ ,  $V_d$ , espesor y las imágenes en 2D y 3D de las películas de  $\mu\text{c-Si:H}$  variando la potencia de depósito de 10 W a 20 W. La rugosidad promedio ( $S_a$ ) y RMS ( $S_q$ ) de las películas se obtuvieron a partir del programa procesador de imágenes SPIP 5.0.6 y la velocidad de depósito,  $V_d$ , mediante la ecuación (6). En las imágenes de AFM se puede apreciar un cambio en la morfología de las películas además de mantener la misma orientación de crecimiento con el incremento de la potencia de depósito. Se observa una disminución en el tamaño de grano de 10W a 15W, mientras que en 20 W se observa una morfología columnar, esto puede deberse a una fusión de las fronteras de grano, lo cual estaría relacionado con la disminución en el espesor de las películas, la velocidad de depósito ( $V_d$ ) y el aumento de la rugosidad. En la película MVSucSi2, tenemos la mayor  $V_d$ , espesor y rugosidad (ver figura 4.1), esto se debe a una transición entre la fase amorfa y cristalina de nuestro material a 15 W. Algunos autores reportan que los granos en la superficie están constituidos por una mezcla de las dos fases (amorfo y cristalino) [86].

Tabla 3. Imágenes de las películas de  $\mu\text{-Si:H}$  variando la potencia de depósito.

<b>Películas</b>			
	MVSucSi1	MVSucSi2	MVSucSi3
<b>Potencia (W)</b>	10	15	20
<b>2D</b>			
<b>3D</b>			
<b>Rugosidad <math>S_a</math> (nm)</b>	1.59	1.77	1.74
<b><math>S_q</math></b>	1.85	2.08	2.07
<b>Espesor (nm)</b>	134.7	137.2	116.7
<b><math>V_d</math> (<math>\text{\AA}/\text{s}</math>)</b>	0.49	0.51	0.43

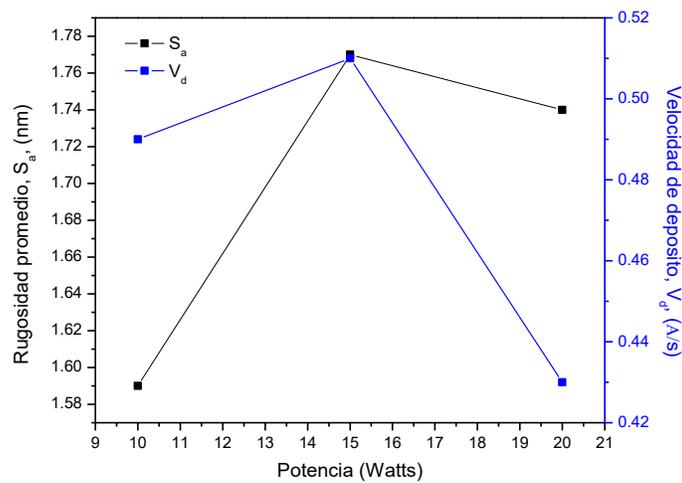


Figura 4.1: Rugosidad promedio ( $S_a$ ) y velocidad de depósito ( $V_d$ ) de películas de  $\mu\text{-Si:H}$  en función de la potencia de depósito.

### 4.1.1.2 Espectroscopia Raman

En la figura 4.2a y 4.2b se observan los espectros Raman de las películas de  $\mu\text{c-Si:H}$  y una gráfica de la variación de  $X_c$  en función de la potencia de depósito. En la figura 4.2, el pico de la película depositada a 20 W presenta la mayor intensidad y una alta cristalinidad, sin embargo, el pico de la película depositada a 15 W presenta una menor intensidad junto con el pico de la película depositada a 10 W, sin embargo, presenta una buena cristalinidad.

Se realizó una deconvolución en los espectros Raman en tres bandas: modo óptico transversal en  $520\text{ cm}^{-1}$  del Si cristalino, la banda de frontera de grano en  $510\text{ cm}^{-1}$  y la banda de la fase amorfa en  $480\text{ cm}^{-1}$ . En consecuencia,  $X_c$  puede ser determinada mediante la ec. 5 [64-65] y MATLAB, con un margen de error de  $\pm 5\text{ cm}^{-1}$  (tabla 4). De acuerdo a los resultados, la película depositada a 10 W, puede atribuirse a un material con una matriz mayormente amorfa con la incorporación de granos cristalinos, la película depositada a 15 W, puede atribuirse a un material con granos cristalinos apilados donde se detecta la fase amorfa y por último la película depositada a 20W, puede atribuirse a un material que presenta estructuras de granos cristalinos apilados donde no se detecta ninguna parte amorfa, excepto en las fronteras de grano [43].

Por otro lado, el aumento de la potencia de depósito incrementa el volumen de fracción cristalina de 0.45 a 0.92, propiciando el crecimiento columnar de los granos cristalinos del  $\mu\text{c-Si:H}$ , reduciendo de esta forma las zonas amorfas excepto en las fronteras de grano, corroborando los resultados obtenidos de la deconvolución. Esto se debe a que el aumento de la potencia incrementa la densidad de radicales responsables del crecimiento de las películas, junto con los átomos neutros y especies iónicas, que a su vez aumentan el bombardeo iónico sobre la superficie en crecimiento [87] y, por lo tanto, se realza su temperatura, beneficiando el crecimiento cristalino en la matriz de silicio amorfo. Sin embargo, algunos autores han reportado que un exceso en la potencia incrementa el bombardeo iónico originando un efecto adverso, produciendo defectos que hacen decrecer la cristalinidad del material [88].

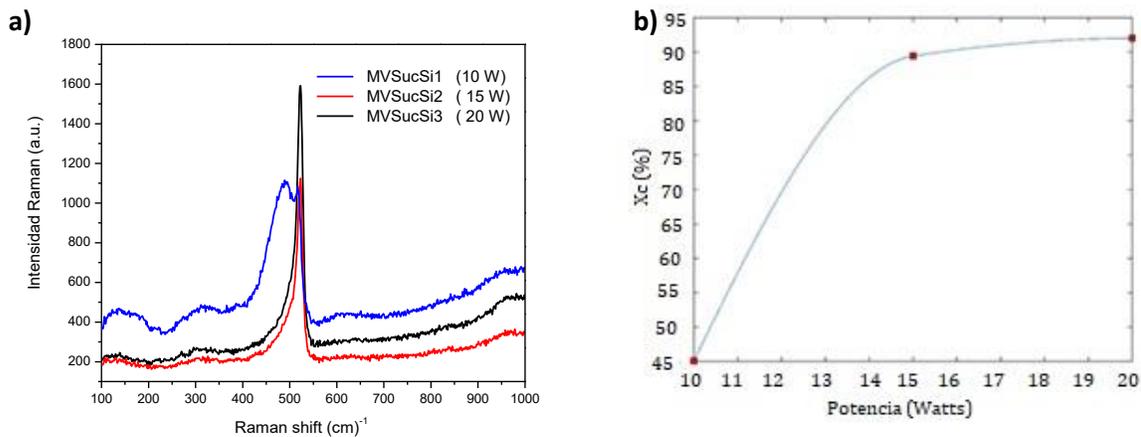


Figura 4.2: a) Espectro raman y b) Gráfica de fracción cristalina ( $X_c$ ) en función de la potencia de depósito (W) para películas  $\mu\text{c-Si:H}$ .

Tabla 4. Deconvolución de las películas de  $\mu\text{c} - \text{Si:H}$  para la determinación de la fracción cristalina, variando la potencia de depósito.

		Fracción cristalina		
Películas		MVSucSi1	MVSucSi2	MVSucSi3
Potencia (W)		10	15	20
Deconvolución				
Xc		0.451	0.894	0.92

## 4.1.2 Caracterización Eléctrica

### 4.1.2.1- Medición corriente -voltaje (I-V) en oscuridad variando temperatura

En la figura 4.3 se muestran curvas de Arrhenius del logaritmo ( $\text{Ln}$ ) de la conductividad en oscuridad ( $\sigma_D$ ) en función de la temperatura ( $1/KT$ ), la cual está dada por las ecs. 9 y 10. La conductividad es un proceso que se activa térmicamente para el silicio amorfo y microcristalino, la energía de activación para una película intrínseca de  $\mu\text{c} - \text{Si:H}$  es típicamente 0.5 eV [90], la cual es menor a la  $E_a$  del a-Si:H con más de 0.7 eV. En la tabla 5 se observan los datos de la  $E_a$  para cada una de las películas de  $\mu\text{c} - \text{Si:H}$ . Los datos de la  $E_a$  están en un rango de 0.28-0.09 eV, los cuales disminuyen con la potencia de depósito. De acuerdo a los resultados Raman, entre mayor es la cristalinidad de las películas disminuye la  $E_a$  y la conductividad aumenta. Lo que nos indica que el aumento de la cristalinidad modifica las propiedades optoelectrónicas de nuestro material [85]. De acuerdo a la literatura, la conductividad del  $\mu\text{c} - \text{Si:H}$  es varios órdenes de magnitud mayor que la de a-Si:H ( $10^{-9}$ ). Sin embargo, la  $\sigma_D$  de nuestras películas está por debajo de los valores reportados ( $10^{-3}$ ) para el  $\mu\text{c} - \text{Si:H}$  [89] y con valores pequeños en la energía de activación, lo que nos indica que las películas están dopadas de una forma no intencional, muy probablemente de oxígeno, el cual se incorpora durante el proceso de depósito y cuando la película entra en contacto con el ambiente. A este efecto se le conoce como “post-oxidación” que induce cambios en el nivel de Fermi, el cual es desplazado hacia el borde de banda de conducción generando cambios tanto en la  $\sigma_D$  como en la fotoconductividad del material, lo cual debe verificarse mediante un espectro de absorción FTIR [92].

Tabla 5. Energía de activación de películas de  $\mu\text{-Si:H}$  variando la potencia de depósito.

Muestra	Potencia (W)	$\sigma_D$ ( $\Omega/\text{cm}$ )	$X_c$	$E_a$ (eV)
MVSucSi1	10	6.27E-08	0.451	0.28
MVSucSi2	15	1.82E-07	0.894	0.11
MVSucSi3	20	1.77E-07	0.92	0.09

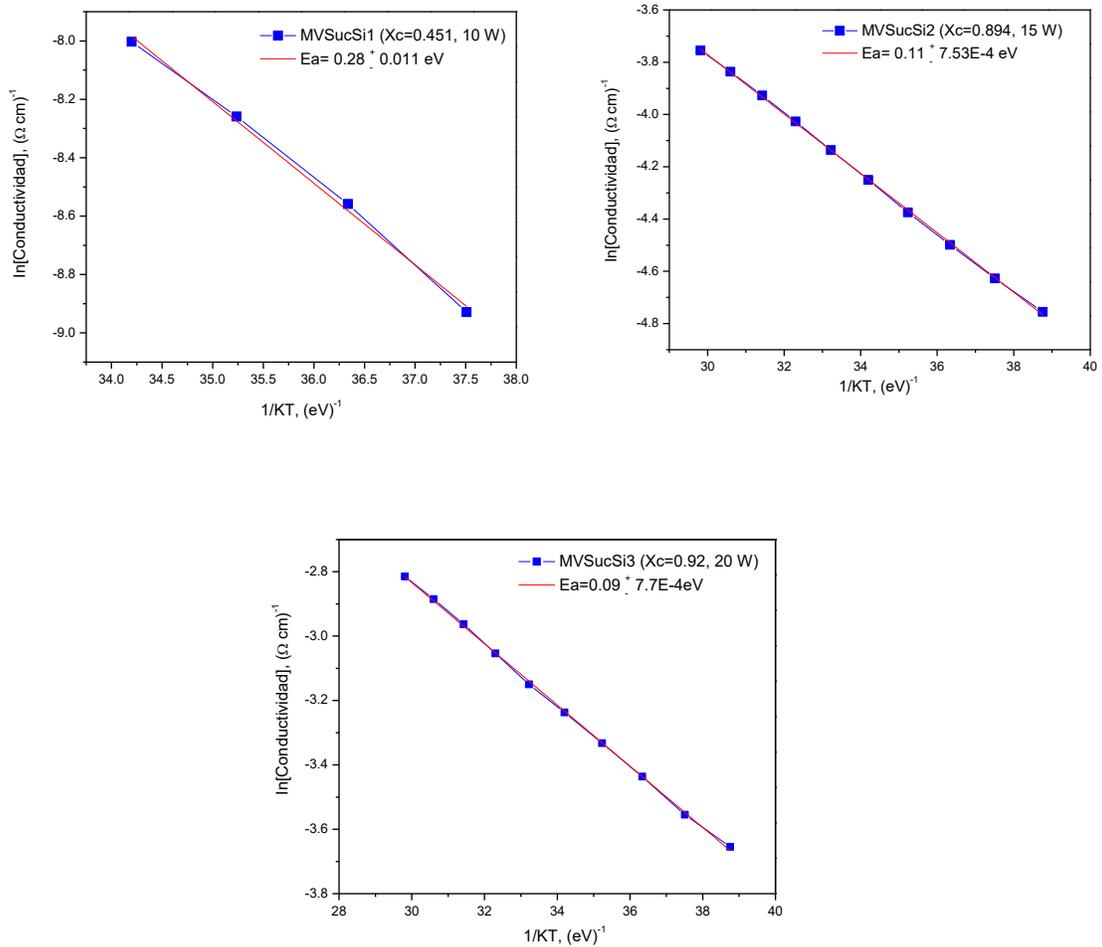


Figura 4.3: Graficas de Arrhenius para películas  $\mu\text{c} - \text{Si:H}$  variando la potencia de depósito.

#### 4.1.2.2- Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación.

En la tabla 6 se muestran los datos de  $\sigma_D$ ,  $\sigma_{ph}$  y  $\sigma_D/\sigma_{ph}$  de las películas de  $\mu c - Si: H$ . Se determino el incremento de corriente ( $\Delta I$ ) definido como  $I_D - I_{ph}$ , la conductividad en oscuridad ( $\sigma_D$ ) se determinó mediante la ec. 7 y la conductividad bajo iluminación ( $\sigma_{ph}$ ) por la ec. 11, por último, se determinó la foto-respuesta ( $\sigma_D/\sigma_{ph}$ ). Se observa que al incrementar la potencia de depósito y  $X_c$  incrementa la conductividad en oscuridad, sin embargo, bajo iluminación se observa el caso contrario al disminuir la fotoconductividad y por ende la foto-respuesta, presentando la película depositada a 10 W la mayor foto-respuesta (2.79E5), esto puede deberse a que ésta película presenta una baja cristalinidad y una presencia de granos cristalinos de acuerdo a los resultados Raman, en donde la frontera de grano controla el transporte electrónico e indica que la película con estas características favorece la transición de portadores entre colas de bandas [93].

Sin embargo las películas MVSucSi2 y MVSucSi3 que presentan una mayor  $X_c$ , no presentan un cambio significativo en su  $\sigma_D/\sigma_{ph}$ , lo que se debe principalmente a su alta cristalinidad, como se reporta en la literatura [94] y al proceso de post-oxidación que afecta a este material.

En la figura 4.4 se muestran las curvas I-V en oscuridad e iluminación para las películas de  $\mu c-Si:H$ . Se comprueba la naturaleza óhmica de los contactos aplicando un barrido en tensión de -40-40 V verificándose en la curva I-V, sin embargo, el cambio en la pendiente de las curvas de las películas depositadas a 15 W y 20W, puede deberse a un mal contacto óhmico con la película. Como el material  $\mu c-Si:H$  es propenso a la oxidación, todos estos pasos se realizaron tan rápido como fue posible.

Tabla 6. Valores de las corrientes en oscuridad ( $I_D$ ) y bajo iluminación ( $I_{ph}$ ),  $\Delta I$ , conductividad ( $\sigma_D$ ), fotoconductividad ( $\sigma_{ph}$ ) y fotorespuesta ( $\sigma_{ph} / \sigma_D$ ) de las películas de  $\mu c-Si:H$  variando la potencia de depósito.

Películas	$I_{ph}$	$I_D$	$\Delta I(A)$	$\sigma_{ph}$	$\sigma_D$	$\sigma_{ph}/\sigma_D$
MVSucSi1	7.36E-05	2.63E-10	7.36E-05	1.75E-02	6.27E-08	2.79E5
MVSucSi2	4.21E-10	3.41E-10	7.97E-11	2.25E-07	1.82E-07	1.23
MVSucSi3	7.45E-10	5.16E-10	2.29E-10	2.55E-07	1.77E-07	1.44

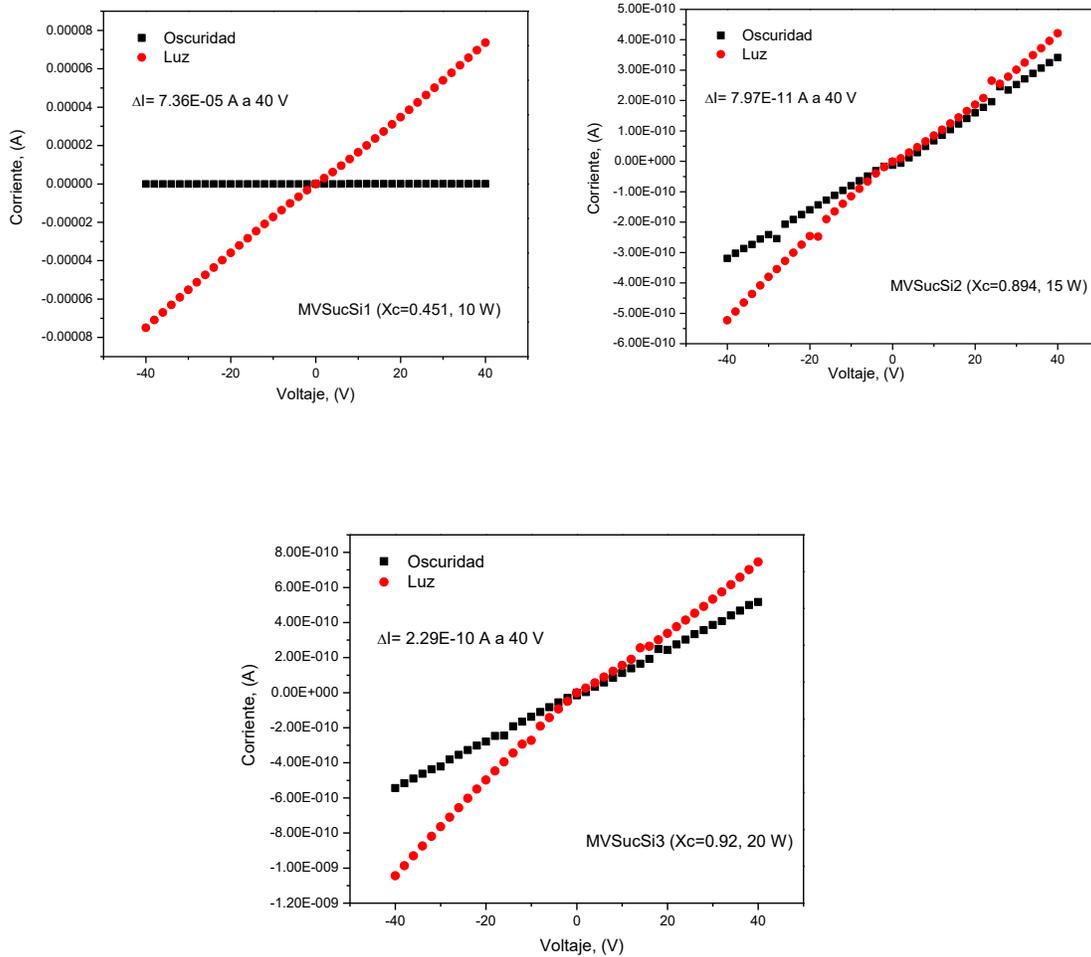


Figura 4.4: Graficas I-V obtenidas en oscuridad y bajo iluminación de las películas  $\mu c - Si: H$  variando la potencia de depósito.

## 4.1.3 Caracterización Óptica

### 4.1.3.1- Transmitancia

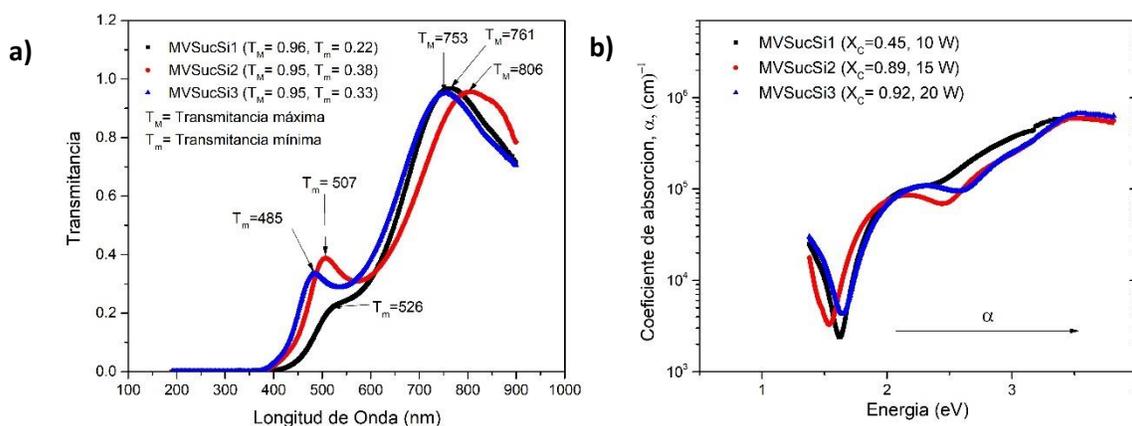
Es bien sabido que el intervalo de la banda óptica está relacionado con el coeficiente de absorción como lo muestra la ec.16. Por lo que  $E_g$  se puede calcular a partir de la fórmula de Tauc, mediante la ec.1, realizando una extrapolación de la curva  $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$  versus  $h\nu$  [95].

En la figura 4.5 se muestran las curvas de transmitancia, coeficiente de absorción y Tauc, características de un material amorfo con interferencias constructivas en sus curvas, por lo que su comportamiento lo analizamos bajo la propuesta de Swanepoel [73].

En la figura 4.5a y 4.5b, se observa la región de transparencia ( $T_M=753-806$  nm), media-debil absorción (485-526 nm) y fuerte absorción (<480 nm) de nuestras películas, a medida que aumenta  $X_c$  hay un corrimiento hacia valores mayores de energía cuando se aumenta la potencia de depósito, esto se traduce en un aumento de  $E_g$  [96], por lo que la absorción del uc-Si:H es más alta que la del c-Si [97]. Sin embargo, algunos estudios muestran que para una alta  $X_c$ , el espectro de absorción del uc-Si:H es similar al del c-Si particularmente para energías menores a 1.7 eV y  $E_g=1.1$  eV, lo que demuestra que la variación de los parámetros de depósito juega un papel importante en las características optoelectrónicas del uc-Si:H, obteniendo materiales que son únicos de acuerdo a las condiciones de depósito. Se han reportado valores de la banda prohibida en un rango de 1.1 eV a 3 eV [98]. En la figura 4.5c se observan las curvas de Tauc, en donde se tiene la formación de dos pendientes en cada curva de nuestras películas, que puede atribuirse de acuerdo a los resultados Raman a la presencia de la fase amorfa y cristalina. En la región de alta absorción ( $E_{g1}$ ) hay un incremento de  $E_g$  (2.41 eV a 2.61 eV) conforme aumenta la potencia de depósito y la  $X_c$ , características de un material microcristalino [98], por otro lado, en la región de media-débil absorción ( $E_{g2}$ ) la banda prohibida esta en un rango de 1.64 eV a 1.67 eV, esto puede atribuirse a la fase amorfa. Sin embargo, se realizará un análisis posterior, para corroborar esto.

Tabla 7.  $E_g$  de películas  $\mu\text{c-Si:H}$  variando la potencia de depósito.

Películas	Potencia (W)	$X_c$	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
MVSucSi1	10	0.451	2.41	1.64
MVSucSi2	15	0.894	2.46	1.55
MVSucSi3	20	0.92	2.61	1.67



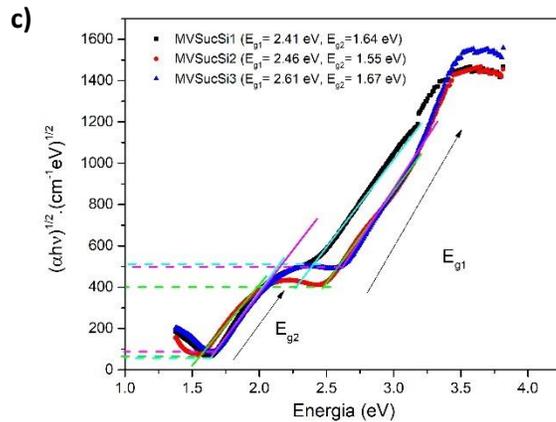


Figura 4.5: Gráficas de a) transmitancia, b) coeficiente de absorción y c) Obtención de  $E_g$  por el método de Tauc de las películas de  $\mu c$ -Si:H.

## 4.2 Silicio Polimorfo (pm – Si: H)

Se realizaron tres procesos de películas delgadas de pm-Si:H. En todos los procesos se mantuvieron las mismas condiciones de presión, tiempo, y flujo de gases, variando únicamente la potencia de depósito como se muestra en la tabla 3.

Tabla 8. Parámetros de depósito de las películas de pm-Si:H.

Procesos	Potencia (W)	Flujo de SiH <sub>4</sub> (sccm)	Flujo de Hidrógeno (sccm)	Flujo de Argón (sccm)	Presión (Torr)	Tiempo de depósito (minutos)
MVSpmSi1	10	5	5.5	NO	1	40
MVSpmSi2	15	5	5.5	NO	1	40
MVSpmSi3	20	5	5.5	NO	1	40

### 4.2.1 Caracterización Morfológica y Estructural

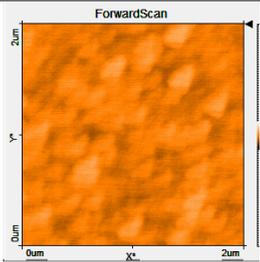
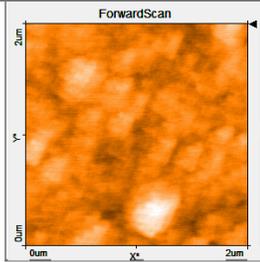
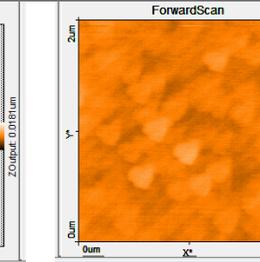
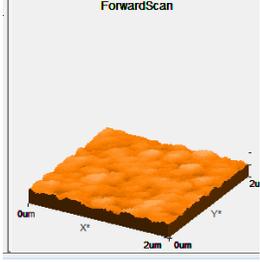
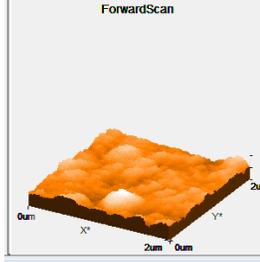
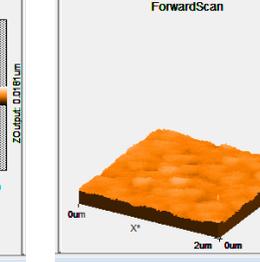
#### 4.2.1.1 AFM y Perfilometría

En la tabla 9, se muestran los datos de  $S_a$ ,  $S_q$ ,  $V_d$ , espesor y las imágenes en 2D y 3D de las películas de pm-Si:H variando la potencia de depósito de 10 W a 20 W. La rugosidad promedio ( $S_a$ ) y RMS ( $S_q$ ) de las películas se obtuvieron a partir del programa procesador de imágenes SPIP 5.0.6. y la velocidad de depósito,  $V_d$ , mediante la (6).

En las imágenes de AFM se puede apreciar un incremento en el tamaño del grano de 10 W a 15 W, lo que implica una mayor rugosidad, el incremento de la rugosidad está relacionada con una producción de nanocristales y una mayor microcristalinidad en el bulto de las películas [37], sin embargo, a 20 W disminuye (ver tabla 4.5). Esto implica que exista una mayor cantidad de nanocristales embebidos en la red amorfa a 15 W y disminuya a 20 W, aunque se debe cuidar el hecho de que la rugosidad puede estar vinculada a defectos en la calidad de la película, por lo que caracterizaciones complementarias como SEM, TEM y HRTEM (por sus siglas en inglés), nos ayudaran a identificar adecuadamente la formación de nanocristales en nuestro material. Por lo tanto, la disminución de  $V_d$  a 20 W puede estar relacionado a una película con menor calidad de depósito [99].

Así mismo con el aumento de la potencia de depósito disminuye el grosor de las películas de 110.72 nm a 42.51 nm. De acuerdo a la literatura, la microestructura de pm-Si:H no depende del espesor de la película o de la naturaleza del sustrato, ya que su mecanismo de depósito depende principalmente de los nanocristales de silicio sintetizados en el plasma, por lo que los nanocristales se distribuyen por todo el espesor de la película [100].

Tabla 9. Imágenes de las películas de pm-Si:H en función de la potencia de depósito.

Películas			
	MVSpmSi1	MVSpmSi2	MVSpmSi3
Potencia (W)	10	15	20
Vista			
2D			
3D			
Rugosidad $S_a$ (nm)	1.69	1.78	1.55
$S_q$	1.95	2.05	1.79
Espesor (nm)	110.72	56.86	44.51
$V_d$ (Å/s)	0.44	0.48	0.42

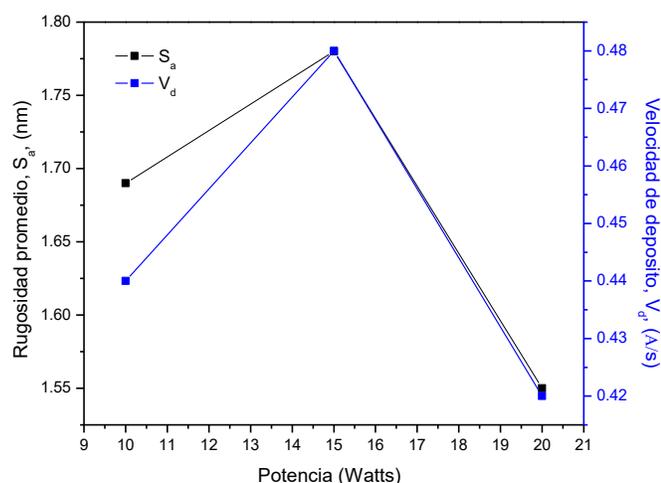


Figura 4.6: Rugosidad promedio ( $S_a$ ) y velocidad de depósito ( $V_d$ ) de películas de  $\mu\text{-Si:H}$  en función de la potencia de depósito.

#### 4.2.1.2 Espectroscopia Raman

En la figura 4.7a y 4.7b se observan los espectros Raman de las películas de  $\mu\text{-Si:H}$ , así como la dependencia de  $X_c$  de las películas con la potencia de depósito. La deconvolución de la fase amorfa, nanocristales de grano y cristalina se realizó ajustando los espectros Raman de nuestro experimento mediante MATLAB, con un margen de error para cada fase de  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , como se muestra en la tabla 10. De acuerdo a la literatura, la fase de nanocristales se encuentra en  $514 \text{ cm}^{-1}$  [103], sin embargo, obtuvimos películas con características mayormente cristalinas, cuyos picos se encuentran ubicados en  $520 \text{ cm}^{-1}$ , con un aumento en  $X_c$  (0.73 - 0.84) al incrementar la potencia de depósito. De acuerdo a los resultados, las películas depositadas a 10 W, 15W y 20W, puede atribuirse a materiales con granos cristalinos apilados donde se detecta la fase amorfa [43]. La cantidad de granos cristalinos apilados en las películas causa la variación en su cristalinidad conforme aumenta la potencia de depósito.

Las características microcristalinas de las películas, está relacionado con la introducción de flujo de Ar que ayuda a la formación adecuada del microcristal y así aumentar su  $X_c$  en películas  $\mu\text{-Si:H}$  [67]. Por lo tanto, durante el depósito se incorporó Ar de manera accidentada, lo cual debe verificarse mediante FTIR por sus siglas en inglés (Espectrometría Infrarroja). A pesar de esto, las películas obtenidas presentan una morfología diferente con respecto de las películas microcristalinas, de acuerdo a los resultados por AFM, como consecuencia de condiciones de depósito distintas a las del  $\mu\text{-Si:H}$

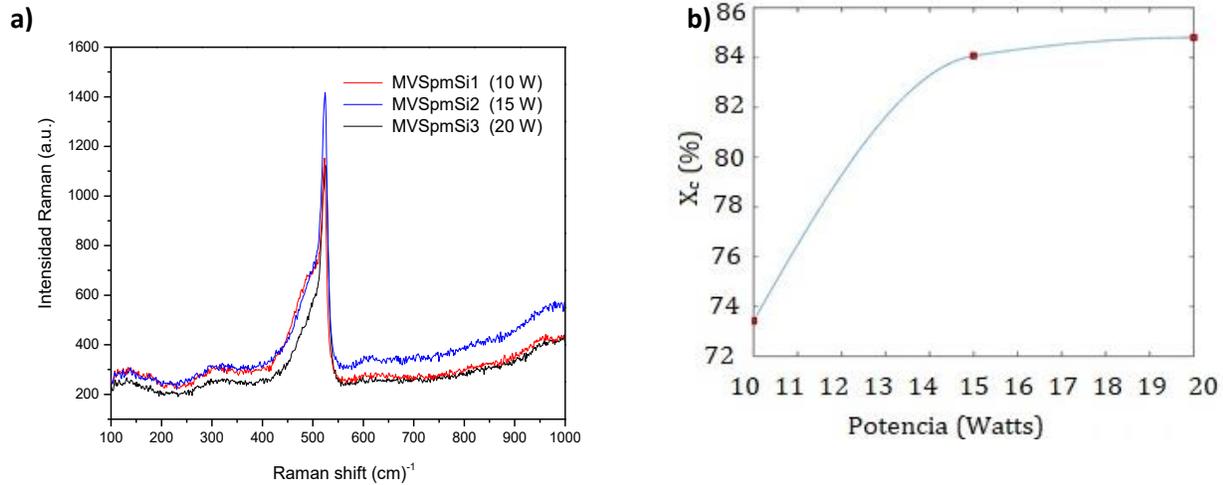


Figura 4.7: a) Espectro Raman y b) Gráfica de fracción cristalina ( $X_c$ ) en función de la potencia de depósito ( $W$ ) para películas pm – Si: H.

Tabla 10. Deconvolución de las películas de pm – Si: H para la determinación de la fracción cristalina.

Fracción cristalina			
Películas	MVSpSi1	MVSpSi2	MVSpSi3
Potencia (W)	10	15	20
Deconvolución			
$X_c$	0.734	0.841	0.848

## 4.2.2 Caracterización Eléctrica

### 4.2.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad variando temperatura

En la tabla 11 se observan los datos de  $E_a$  para cada una de las películas de pm-Si: H. El incremento de la potencia de depósito aumenta el valor de  $X_c$ ,  $\sigma_D$  y disminuye el valor de la  $E_a$  (0.34 eV-0.15 eV), estos resultados se asemejan a los valores de una película de silicio microcristalino y con valores más altos a los reportados en este trabajo de tesis. De acuerdo a la literatura, la energía de activación para una buena película intrínseca de pm-Si:H se encuentra típicamente en el rango de 0.72-0.94 eV [104]. Los valores de  $E_a$  de las películas

corroboran los resultados obtenidos en AFM y Raman. En la figura 4.8 se muestran curvas de Arrhenius del logaritmo ( $\ln$ ) de la conductividad en oscuridad ( $\sigma_D$ ) en función de la temperatura ( $1/KT$ ), la cual está dada por las ecs. 9 y 10. La pendiente es la  $E_a$ . La  $\sigma_D$  se determinó mediante la ec.7 utilizando los datos I-V variando la temperatura. De acuerdo a los resultados, la disminución de la  $E_a$  se debe a una posible post-oxidación características de una película microcristalina [92]. Esto es contrario a las características de una película polimorfa, donde el contenido de oxígeno mejora la conductividad e incrementa la fotoconductividad, de acuerdo [105].

Tabla 11. Energía de activación de películas de pm-Si:H.

Muestra	Potencia (W)	$\sigma_D$ ( $\Omega/cm$ )	$X_c$ (%)	$E_a$ (eV)
MVSpmsi1	10	2.62E-07	0.734	0.34
MVSpmsi2	15	2.39E-07	0.841	0.14
MVSpmsi3	20	4.36E-07	0.848	0.15

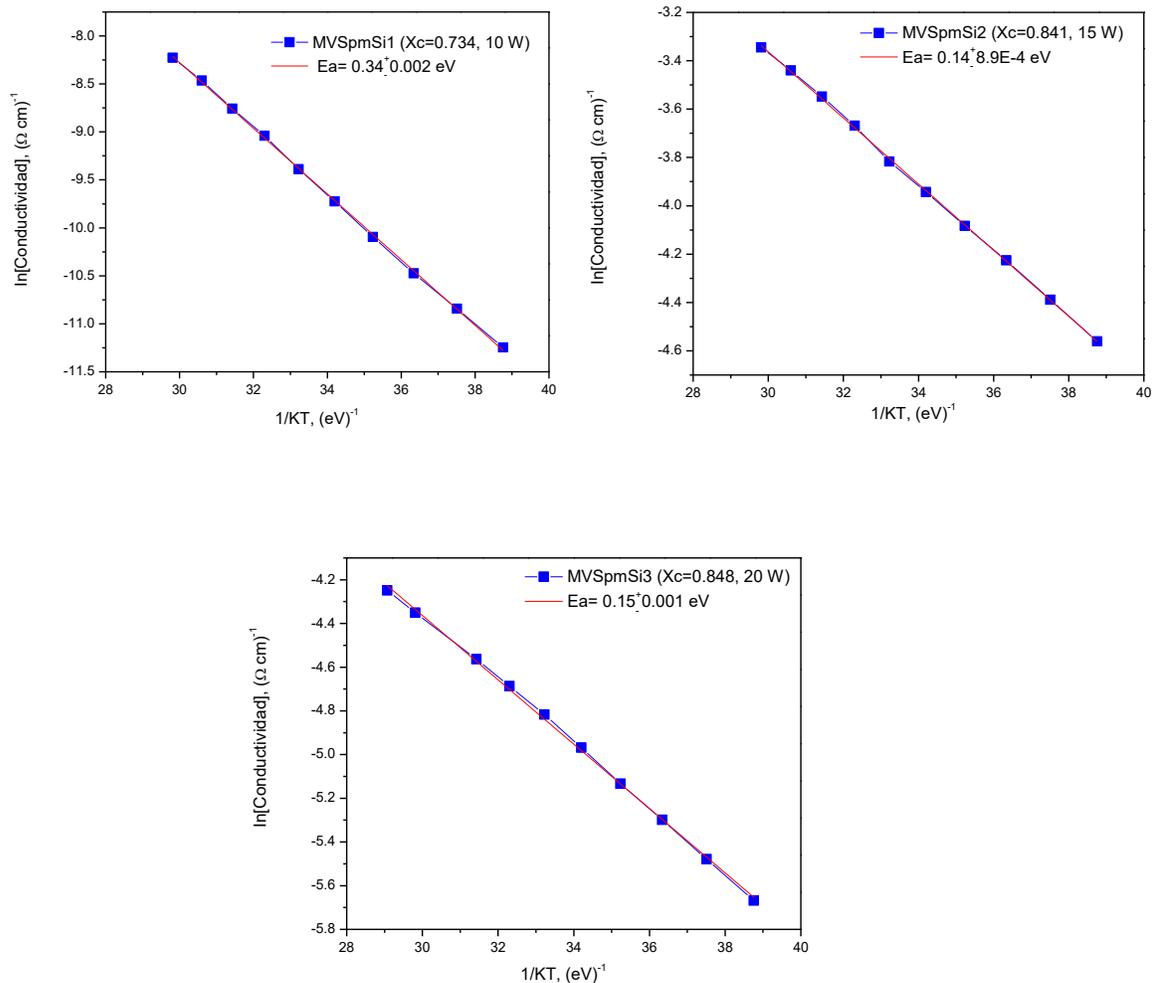
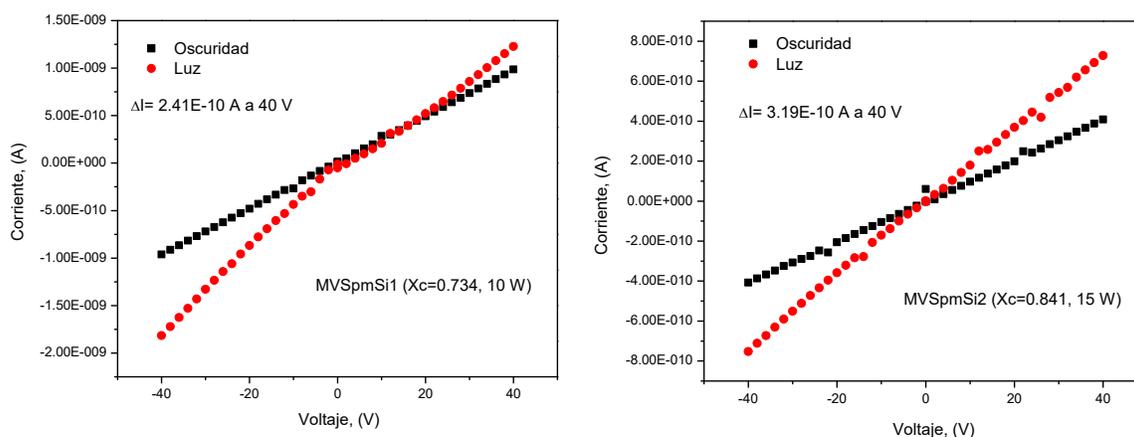


Figura 4.8: Gráficas de Arrhenius de películas pm – Si: H.

#### 4.2.2.2 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación.

En la figura 4.9 se muestran las curvas I-V en oscuridad e iluminación para las películas de pm-Si: H. Se comprueba la naturaleza óhmica de los contactos aplicando un barrido de voltaje de -40-40 V verificando la curva I-V, sin embargo, el cambio en la pendiente de las curvas de las películas depositadas a 10 W y 20W, puede deberse a un mal contacto óhmico con la película. El rango de voltaje aplicado en estas mediciones para películas intrínsecas se eligió de acuerdo a trabajos previos realizados en INAOE, donde se observa que en este rango de voltajes se obtiene una mayor foto-respuesta sin llegar al rompimiento del dispositivo.

Se determino el incremento de corriente ( $\Delta I$ ) definido como  $I_D - I_{ph}$ , la conductividad en oscuridad ( $\sigma_D$ ) se determinó mediante la ec.7 y la fotoconductividad ( $\sigma_{ph}$ ) por la ec. 11, por último, la foto-respuesta ( $\sigma_D/\sigma_{ph}$ ). La  $\sigma_{ph}$  y  $\sigma_D$  incrementan conforme aumenta la potencia de depósito y disminuye la  $\sigma_D/\sigma_{ph}$ , en el caso de la película MVSpSi3 y MVSpSi1 no hay una  $\sigma_D/\sigma_{ph}$ , significativa bajo iluminación, sin embargo, para la película MVSpSi2 se observa una ligera  $\sigma_D/\sigma_{ph}$ , (tabla 12 y figura 4.9). Este comportamiento no es característico de un material de silicio polimorfo, ya que al tener una baja conductividad presenta una alta foto-respuesta, lo cual no se presenta en nuestras películas. Lo anterior se atribuye a que presentan características microcristalinas, más que de tipo polimorfo. A pesar de esto, los valores de conductividad y foto-respuesta observados en las muestras depositadas no concuerdan con los valores reportados para películas de  $\mu\text{-Si:H}$ , las cuales muestran relativamente una gran conductividad y una relativa baja foto-respuesta. Este comportamiento no es claro y puede atribuirse a defectos en la fase amorfa de nuestro material, sin embargo, debe ser analizado posteriormente.



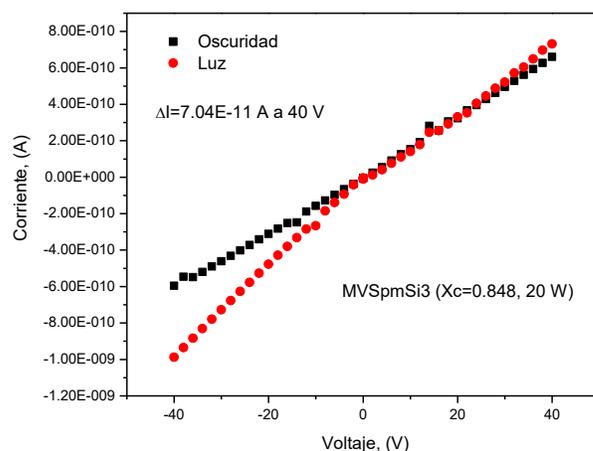


Figura4.9: Gráficas de corriente-voltaje obtenidas en oscuridad y bajo iluminación de las películas *pm-Si:H*.

Tabla 12. Valores de las corrientes en oscuridad ( $I_D$ ) y bajo iluminación ( $I_{ph}$ ),  $\Delta I$ , conductividad ( $\sigma_D$ ), fotoconductividad ( $\sigma_D$ ) y fotorespuesta ( $\sigma_{ph} / \sigma_D$ ) de las películas de *pm-Si:H*.

Muestras	$I_{ph}$	$I_D$	$\Delta I(A)$	$\sigma_{ph}$	$\sigma_D$	$\sigma_{ph}/\sigma_D$
MVSpmSi1	1.23E-09	9.87E-10	2.4E-10	3.26E-07	2.62E-07	1.24
MVSpmSi2	7.27E-10	4.08E-10	3.19E-10	4.26E-07	2.39E-07	1.78
MVSpmSi3	7.30E-10	6.60E-10	7.04E-11	4.82E-07	4.36E-07	1.11

## 4.2.3 Caracterización Óptica

### 4.2.3.1 Transmitancia

El intervalo de  $E_g$  está relacionado con el coeficiente de absorción mediante la ec. 16. Por lo que  $E_g$  se puede calcular a partir de la fórmula de Tauc, mediante la ec.1, realizando una extrapolación de la curva  $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$  versus  $h\nu$  [95]. En la figura 4.10 se muestran las curvas de transmitancia, coeficiente de absorción y Tauc, características de propias de un material amorfo con interferencias constructivas en sus curvas, por lo que su comportamiento lo analizamos bajo la propuesta de Swanepoel [73].

En la figura 4.10 a y 4.10b a se muestran las curvas de transmitancia de las películas de *pm-Si:H*, se observa la zona de mayor transparencia para las películas ( $T_M = 806-819$  nm), la zona media-débil ( $T_m = 509-532$  nm) y la zona de fuerte absorción ( $<490$  nm), con una mayor absorción en altas energías ( $>1.5$  eV) al incrementar la potencia de depósito y aumentar  $X_c$ , de acuerdo a la literatura esto se traduce en un aumento de  $E_g$  [96]. Esto ocurre solo para la región  $E_{g1}$  (2.41-2.47 eV) característico de un material microcristalino, mientras

que para la región  $E_{g2}$  (1.55 eV) la banda prohibida se mantiene constante (ver figura 4.10c y tabla 13), estos valores pueden deberse a la formación de una fase amorfa. Sin embargo, su análisis posterior ayudará a entender que tipo de fase es la que se formó en nuestras películas.

Tabla 13.  $E_g$  para películas pm-Si:H.

Películas	Potencia (W)	$X_c$	$E_{g1}$ (eV)	$E_{g2}$ (eV)
MVSpmSi1	10	0.734	2.41	1.55
MVSpmSi2	15	0.841	2.46	1.55
MVSpmSi3	20	0.848	2.47	1.55

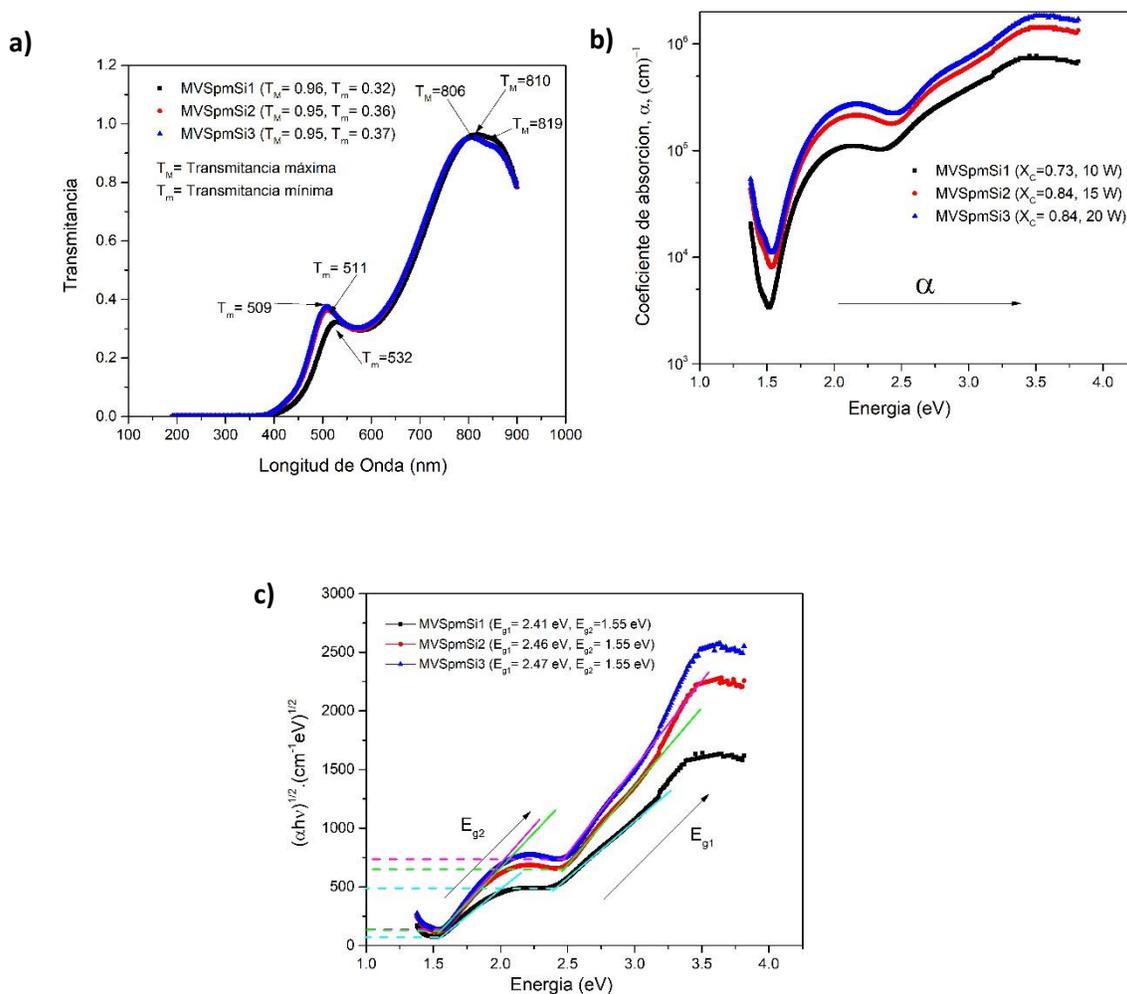


Figura 4.10: Gráficas de a) transmitancia, b) coeficiente de absorción y c) Obtención de  $E_g$  por el método de Tauc de las películas de pm-Si:H.

### 4.3 Silicio amorfo dopado tipo P (a-Si:H,B)

Se realizaron 5 procesos de películas delgadas de a-Si:H,B. En todos los procesos se mantuvieron las mismas condiciones de presión, tiempo, y potencia, variando únicamente el flujo de gas de diborano ( $B_2H_6$ ) de 1 a 15 sccm, como se muestra en la tabla 14.

Tabla 14. Parámetros de depósito de las películas de a-Si:H p.

Procesos	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Tiempo de depósito (minutos)	Flujo de $SiH_4$ (sccm)	Flujo de $B_2H_6$ (sccm)	Flujo de $CH_4$ (sccm)	$B_2H_6/SiH_4$
MVS aSiHP1	550	3	200	10	50	1	7.5	8.00E-04
MVS aSiHP2	550	3	200	10	50	2	7.5	1.60E-03
MVS aSiHP3	550	3	200	10	50	5	7.5	4.00E-03
MVS aSiHP4	550	3	200	10	50	10	7.5	8.00E-03
MVS aSiHP5	550	3	200	10	50	15	7.5	1.20E-02

#### 4.3.1 Caracterización Morfológica

##### 4.3.1.1 AFM y Perfilometría

En la tabla 15 se muestran las imágenes AFM, rugosidad, espesor y velocidad de depósito de las películas dopadas p variando el flujo de  $B_2H_6$  de 1 a 15 sccm. La rugosidad promedio ( $S_a$ ) y RMS ( $S_q$ ) de las películas se obtuvieron a partir del programa procesador de imágenes SPIP 5.0.6. La velocidad de depósito,  $V_d$ , mediante la ecuación (6).

De acuerdo a las imágenes AFM en el rango de 1 a 5 sccm, hay una topografía de menor tamaño de grano sin embargo de 10 a 15 sccm hay un incremento del tamaño de grano, un comportamiento similar se observa con la rugosidad y la  $V_d$ , donde hay una disminución de 1 a 5 sccm y posteriormente un aumento abrupto de 10 a 15 sccm para la  $V_d$  y una disminución de la rugosidad manteniéndose constante (ver figura 4.11) con el aumento del flujo de  $B_2H_6$ . Esto podría deberse a un aumento en la adherencia de boro en la superficie a mayor flujo de boro ó porque el átomo de boro tiende a eliminar los átomos de hidrógeno de la superficie de la película, evitando la nucleación y el crecimiento de la fase cristalina [106]. Sin embargo, no hay una tendencia clara en el espesor de las películas al existir una disminución y aumento de las mismas.

Tabla 15. Imágenes de las películas de a-Si:H tipo p.

		Películas				
		MVS aSiHP1	MVS aSiHP2	MVS aSiHP3	MVS aSiHP4	MVS aSiHP5
Flujo de B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (sccm)		1	2	5	10	15
Vista						
2D						
Rugosidad S <sub>a</sub> (nm)	1.95	1.80	1.45	1.65	1.65	
S <sub>q</sub>	2.28	2.12	1.66	1.93	1.92	
Espesor (nm)	26.3	18.2	53.39	97.9	51.6	
V <sub>d</sub> (Å/s)	1.2	1.16	0.56	1.39	1.42	

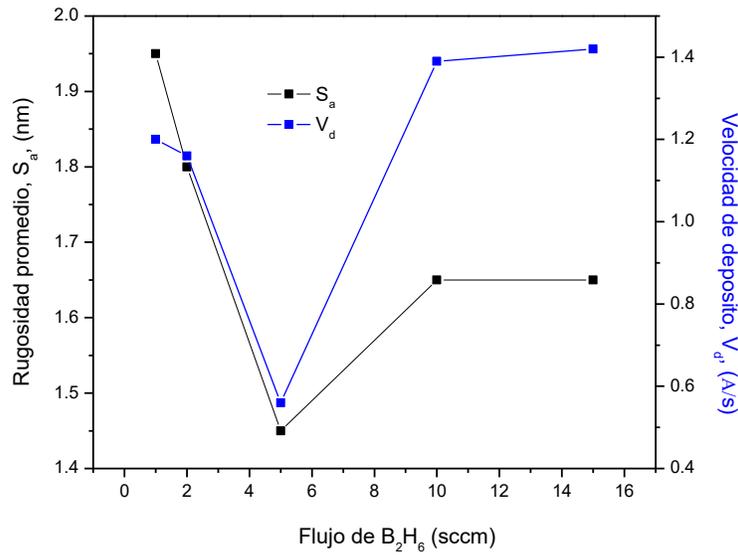


Figura 4.11: Rugosidad promedio ( $S_a$ ) y velocidad de depósito ( $V_d$ ) de las películas de a-Si:H tipo P variando el flujo de diborano.

## 4.3.2 Caracterización Eléctrica

### 4.3.2.1- Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad variando temperatura

En la tabla 16 se observan los datos de la energía de activación ( $E_a$ ) y conductividad en oscuridad a temperatura ambiente ( $\sigma_D$ ) para cada una de las películas de a-Si:H tipo p. En la muestra MVSaSiHP2 se obtuvo un *error de medición en el equipo (-)* para el valor de  $\sigma_D$ . La energía de activación para una película de a-Si:H tipo p es típicamente mayor a 0.7 eV y una  $\sigma_D$  en el intervalo  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  [90]. Los datos de  $E_a$  están en un rango de 0.61-0.27 eV, estos valores corresponden a los reportados para el silicio amorfo dopado, en donde a mayor dopado la  $E_a$  disminuye [21]. En la figura 4.12 a y b, se observa como la energía de activación disminuye conforme aumenta el flujo de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> hasta que se alcanza un punto de saturación, lo que significa una mayor cantidad de defectos en el material sin un incremento de  $\sigma_D$ . Lo anterior indica que hay una óptima incorporación de átomos de boro, con lo cual se producen películas con la mayor conductividad posible. Sin embargo, una incorporación mayor de átomos dopantes resulta en la generación de un mayor número de defectos en la película [21]. El objetivo de dopar es incrementar la  $\sigma_D$  de las películas, dicho incremento va acompañado con una reducción de  $E_a$ . Esto se atribuye a un desplazamiento del nivel de Fermi hacia la banda de valencia o el borde de la banda de conducción, como se reporta en la literatura [21]. Por lo tanto, la película depositada con un flujo de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> de 15 sccm tiene la mayor  $\sigma_D$ .

En la figura 4.13 se observan las curvas de Arrhenius ( $\ln \sigma_D$  vs  $1/KT$ ) de las películas de a-Si:H tipo p. La  $\sigma_D$  se determinó mediante la ec.7 utilizando los datos I-V a temperatura ambiente.

Cabe aclarar que estas películas se usarán como la película tipo p de una celda solar, por lo que el objetivo es que tengan la mayor conductividad posible sin una gran cantidad de defectos.

Tabla 16. Energía de activación y  $\sigma_D$  de películas de a – Si: H tipo P depositadas por RF-PECVD.

Muestra	Flujo de B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (sccm)	$\sigma_D$ ( $\Omega/cm$ )	E <sub>a</sub> (eV)
MVSaSiHP1	1	5.45E-07	0.61
MVSaSiHP2	2	-----	0.37
MVSaSiHP3	5	1.39E-04	0.27
MVSaSiHP4	10	7.67E-05	0.27
MVSaSiHP5	15	1.39E-04	0.3

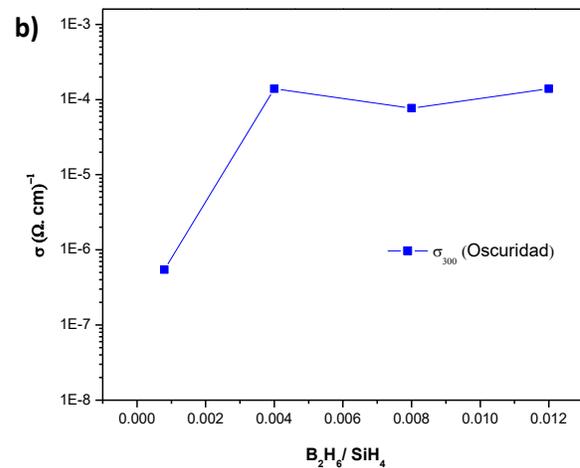
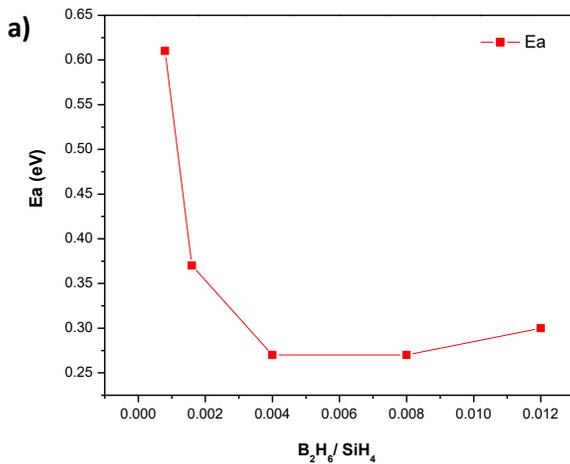


Figura 4.12: a) Gráfica de E<sub>a</sub> vs B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/ SiH<sub>4</sub>, b) Gráfica de conductividad a temperatura ambiente  $\sigma_D$  Vs B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/ SiH<sub>4</sub>, para películas a-Si:H tipo p.

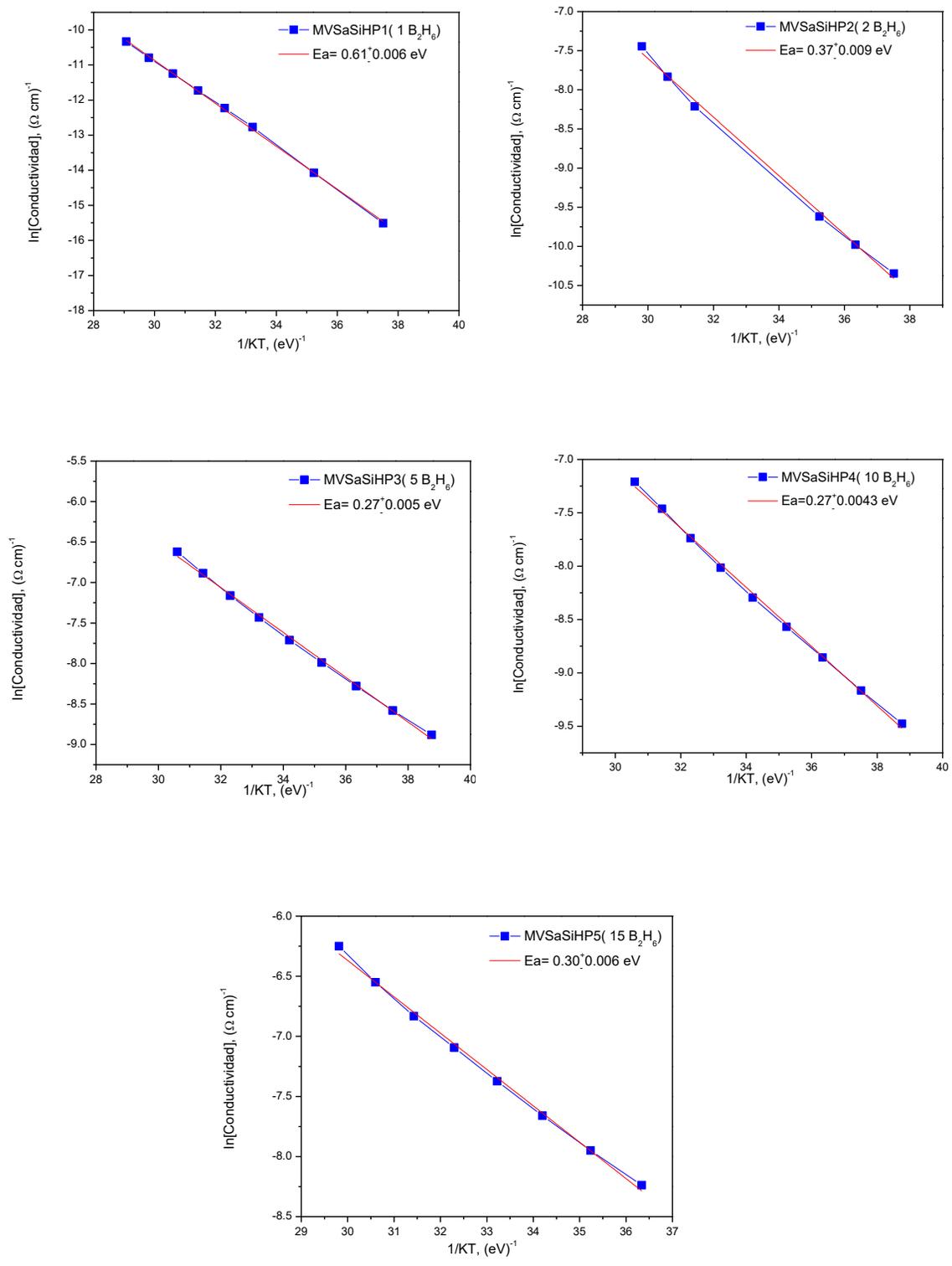


Figura 4.13: Gráficas de Arrhenius para películas a – Si: H tipo p.

## 4.4 Silicio amorfo dopado tipo N (a-Si:H,P)

Se realizaron 5 procesos de películas delgadas de a-Si:H, P. En todos los procesos se mantuvieron las mismas condiciones de presión, tiempo, y potencia, variando únicamente el flujo de gas de Fosfina de 0.1 a 10 sccm, como se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. Parámetros de depósito de las películas de a-Si:H tipo N.

Procesos	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Tiempo de depósito (minutos)	Flujo de SiH <sub>4</sub> (sccm)	Flujo de PH <sub>3</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub>
MVS aSiHN1	550	3	200	10	50	0.1	2.00E-04
MVS aSiHN2	550	3	200	10	50	0.5	1.00E-03
MVS aSiHN3	550	3	200	10	50	2	4.00E-03
MVS aSiHN4	550	3	200	10	50	5	1.00E-02
MVS aSiHN5	550	3	200	10	50	10	2.00E-02

### 4.4.1 Caracterización Morfológica

#### 4.4.1.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La rugosidad promedio ( $S_a$ ) y RMS ( $S_q$ ) de las películas se obtuvieron a partir del programa procesador de imágenes SPIP 5.0.6. La velocidad de depósito,  $V_d$ , mediante la ecuación (6). En la figura 4.14, se observa que el aumento del flujo de PH<sub>3</sub> favorece la disminución e incremento de la  $V_d$  y rugosidad hasta el flujo de 5 sccm, sin embargo, en 10 sccm hay una abrupta disminución de estos valores. Esto puede deberse a una mayor cantidad de defectos en la película provocando una reducción en su  $V_d$  y rugosidad, obteniendo una película de mala calidad, sin embargo, esto debe verificarse en estudios posteriores. En la tabla 18, se muestran los datos de  $S_a$ ,  $S_q$ ,  $V_d$ , espesor y las imágenes en 2D y 3D de las películas de a-Si:H tipo n. En las imágenes de AFM se aprecia un incremento en el tamaño de grano conforme aumenta el flujo de fosfina. Sin embargo, no hay una tendencia clara con el espesor de las películas.

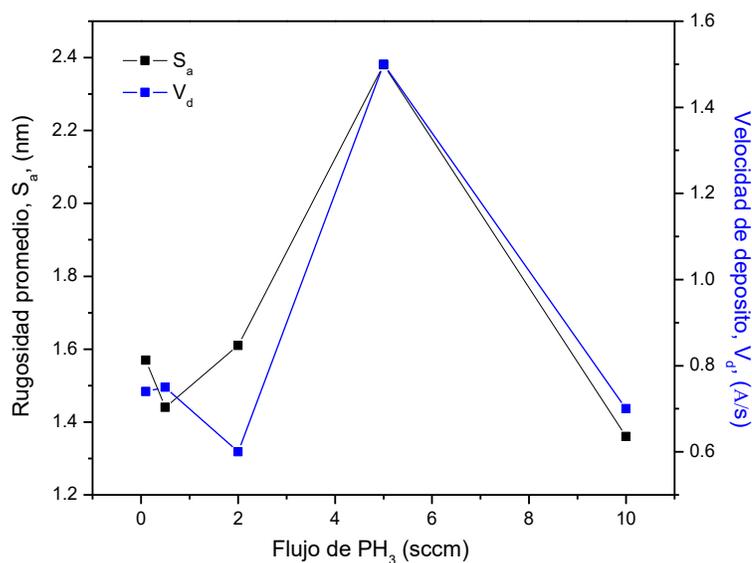


Figura 4.14: Rugosidad promedio ( $S_a$ ) y velocidad de depósito ( $V_d$ ) de películas de a-Si:H tipo n variando el flujo de fosfina.

## 4.4.2 Caracterización Eléctrica

### 4.4.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad variando temperatura

En la tabla 19 se observan los datos de la energía de activación ( $E_a$ ) para cada una de las películas de a-Si:H tipo N. Con el incremento del flujo de fosfina se observa una disminución de la  $E_a$  y un aumento de la  $\sigma_D$ , este comportamiento es acorde a lo reportado en la literatura [21]. La energía de activación para una película de a-Si:H tipo n es típicamente mayor a 0.7 eV y una  $\sigma_D$  en el intervalo  $10^{-3}$  [90]. Las películas depositadas en este trabajo muestran una  $E_a$  (0.63-0.34 eV) y una  $\sigma_D$  ( $10^{-7}$ - $10^{-3}$ ). En la figura 4.15 a y b, se observa como la energía de activación disminuye conforme aumenta el flujo de PH<sub>3</sub> hasta que se alcanza un punto de saturación, lo que significa una mayor cantidad de defectos en el material. Lo anterior indica que hay una óptima incorporación de átomos de fósforo lo cual produce películas con la mayor conductividad posible [21]. Como se mencionó previamente, el objetivo de dopar es incrementar la  $\sigma_D$  de las películas, dicho incremento va acompañado con una reducción de  $E_a$ . Esto se atribuye a un desplazamiento del nivel de Fermi hacia la banda de valencia o el borde de la banda de conducción, como se reporta en la literatura [21]. Por lo tanto, la película depositada con un flujo de PH<sub>3</sub> de 10 sccm tiene la mayor  $\sigma_D$ .

En la figura 4.13 se observan las curvas de Arrhenius ( $\ln \sigma_D$  vs  $1/KT$ ) de las películas de a-Si:H tipo n. La  $\sigma_D$  se determinó mediante la ec.7 utilizando los datos I-V a temperatura ambiente. Cabe aclarar que estas películas se usarán como la película tipo n de una celda solar, por lo que el objetivo es que tengan la mayor conductividad posible sin una gran cantidad de defectos.

Tabla 18. Imágenes de depósito de las películas de a-Si:H tipo n variando el flujo de fosfina.

		Películas				
		MVS aSiHN1	MVS aSiHN2	MVS aSiHN3	MVS aSiHN4	MVS aSiHN5
Flujo de PH <sub>3</sub> (sccm)		0.1	0.5	2	5	10
Vista						
2D						
Rugosidad		1.57	1.44	1.61	2.38	1.36
S <sub>a</sub> (nm)		1.80	1.70	1.88	3.08	1.59
Espeor (nm)		27.7	30.1	19.5	27.3	21.8
V <sub>d</sub> (Å/s)		0.74	0.75	0.6	1.5	0.7

Tabla 19.  $E_a$  de películas de a – Si: H tipo n variando el flujo de fosfina.

Muestra	Flujo de PH <sub>3</sub> (sccm)	$\sigma_D$ ( $\Omega/cm$ )	$E_a$ (eV)
MVSaSiHN1	0.1	2.47E-07	0.63
MVSaSiHN2	0.5	7.92E-07	0.42
MVSaSiHN3	2	1.73E-04	0.39
MVSaSiHN4	5	1.03E-03	0.38
MVSaSiHN5	10	2.01E-03	0.34

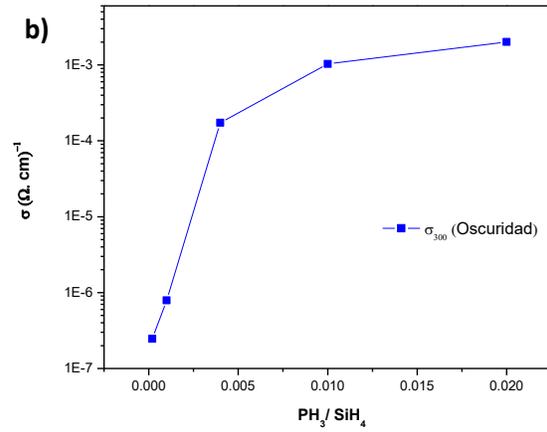
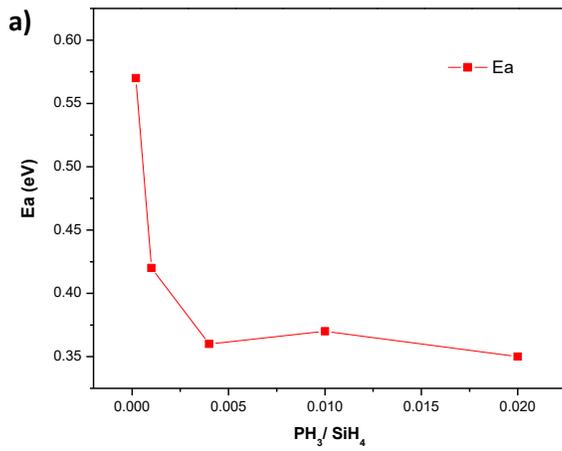


Figura 4.15: a) Gráfica de  $E_a$  vs PH<sub>3</sub>/ SiH<sub>4</sub>, b) Grafica de  $\sigma_D$  vs PH<sub>3</sub>/ SiH<sub>4</sub>, para películas a-Si:H tipo n variando el flujo de fosfina.

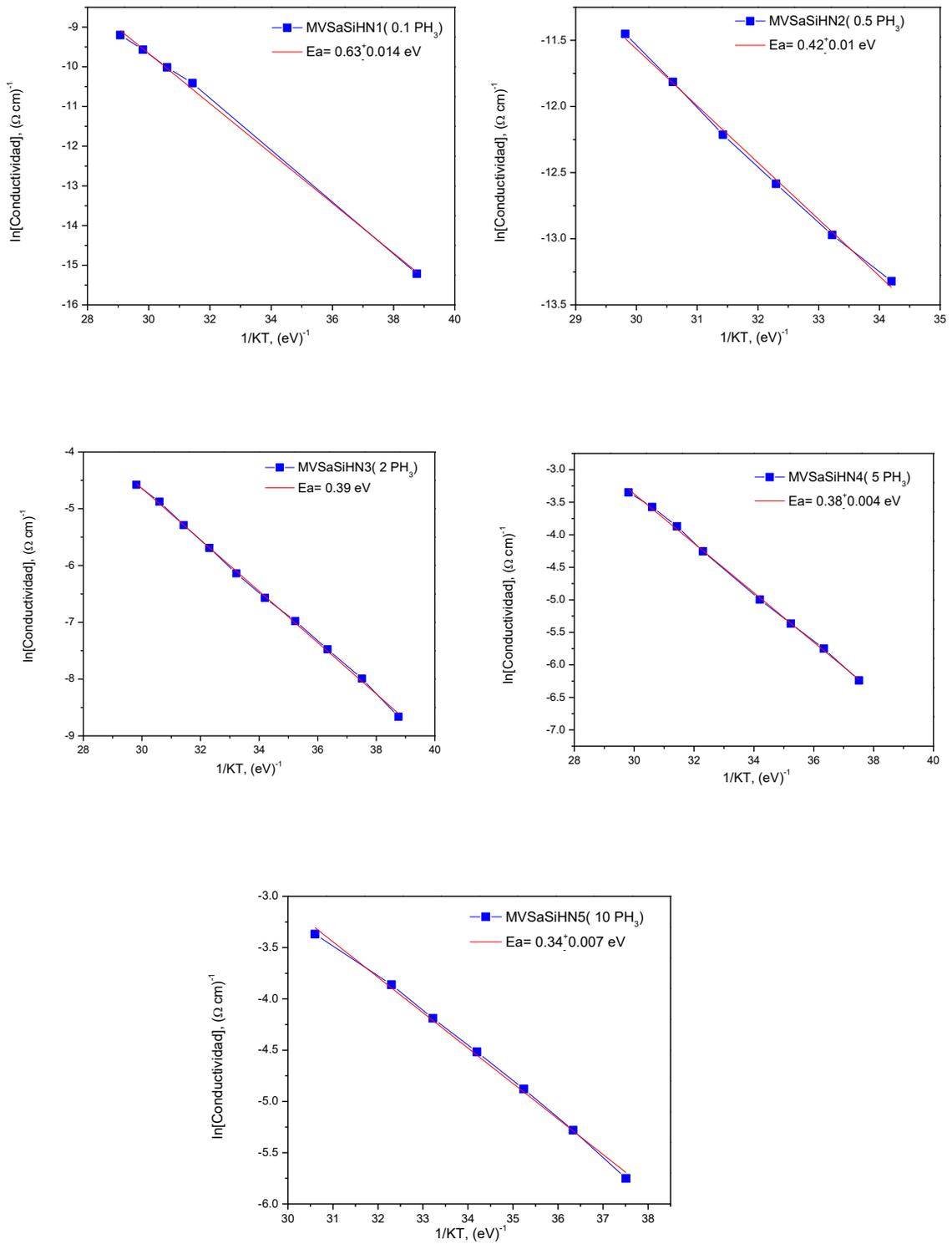


Figura 4.16 Gráficas de Arrhenius para películas  $a - \text{Si} : \text{H}$  tipo n.

## 4.5 Celdas Solares PIN

De acuerdo a los resultados y el análisis de las películas depositadas, se seleccionaron las películas con características óptimas para la fabricación de celdas solares PIN, como lo es alta fotoconductividad en el caso de las películas intrínsecas y alta conductividad eléctrica para las películas dopadas. Se realizaron dos procesos de celdas solares PIN, una con película intrínseca de silicio microcristalino ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) y otra de silicio polimorfo ( $\text{pm-Si:H}$ ). La película depositada con 10 W de potencia RF, la película dopada p con un flujo de diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) de 15 sccm y la película dopada n con un flujo de fosfina ( $\text{PH}_3$ ) de 10 sccm. Cabe aclarar que las condiciones de depósito se mantuvieron, aumentando únicamente el tiempo de depósito, con la finalidad de obtener un grosor para la película p de 20 nm, intrínseca de 300 nm y n 20 nm, de acuerdo a lo recomendado en la literatura [19]. Estos espesores se obtuvieron dividiendo el espesor requerido con la  $V_d$ , obteniendo de esta forma el tiempo de depósito. Esto se realizó únicamente en la fabricación del dispositivo, ya que como veremos más adelante es un resultado preliminar, y el objetivo era comprobar que las películas optimizadas pudieran ser utilizadas en celdas solares PIN. Por otro lado, tiempos largos de depósito podrían provocar un daño al sistema PECVD si se realizara una serie de procesos como los mostrados para las películas intrínsecas. El sustrato utilizado para las celdas fue vidrio recubierto con ITO (ITO Coated Glass) de un espesor de 150 nm - 200nm, resistividad de  $\sim 10$  ohms/sq de la marca TECHINSTRO con código TIXZ 001.

Las películas intrínsecas se depositaron en la cámara intrínseca, mientras que para las dopadas se depositaron en las cámaras n y p respectivamente. Previamente a los sustratos se les realizó un grabado en seco con  $\text{CF}_4$  en micro RIE (ver limpieza de sustratos en anexo A2) y posteriormente en el sistema RF-PECVD se realizó un tratamiento de plasma de argón durante 10 minutos con una presión de 300 mTorr - 400mTorr, con el objetivo de eliminar cualquier contaminante sobre la película de ITO, una vez depositada la celda PIN se depositaron los contactos de plata (Ag) en la cámara de Sputtering, en la figura 4.17 se muestra el diseño de la celda.



Figura 4.17 Diseño de celda PIN.

### 4.5.1 Celda con película intrínseca de $\mu\text{c-Si:H}$

En la tabla 20 se muestran los parámetros de depósito de las películas tipo p, intrínseca y tipo n de la celda PIN, cuya película intrínseca es de silicio microcristalino depositada a una potencia de 10 W sobre un sustrato de vidrio recubierto de ITO. En la figura 4.18 se muestran las celdas depositadas.

Tabla 20. Parámetros de depósito para celda PIN con película intrínseca de silicio microcristalino.

Celda PIN												
Película	Proceso	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Tiempo de depósito (minutos)	Temperatura (°C)	Espesor (nm)	Flujo de $\text{SiH}_4$ (sccm)	Flujo de $\text{B}_2\text{H}_6$ (sccm)	Flujo de $\text{PH}_3$ (sccm)	Flujo de $\text{CH}_4$ (sccm)	Flujo de Hidrógeno (sccm)	Flujo de Argón (sccm)
P	MVSaSiHP5	550	3	2.35	200	20	50	15	NO	7.5	-	NO
I	MVSucSi1	1500	10	100	200	300	5	NO	NO	NO	20	5
N	MVSaSiHN5	550	3	4.75	200	20	50	NO	10	NO	-	NO

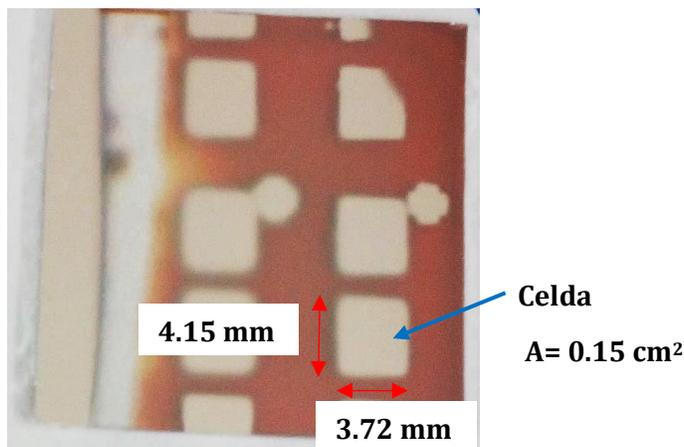


Figura 4.18: Imagen de celdas depositadas sobre sustrato de vidrio / ITO.

#### 4.5.1.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación de la celda solar de silicio microcristalino ( $\mu\text{c-Si:H}$ )

En la figura 4.19 se muestran las curvas I-V características de un diodo en luz y oscuridad, medidas en el simulador solar bajo condiciones estándar AM1.5. En un rango de voltajes de (-0.7 V a 0.7 V), que es el voltaje límite de ruptura de nuestro dispositivo. Cabe aclarar que nos importa la zona de voltajes positivos, sin embargo, extendimos a los negativos para observar su comportamiento. En oscuridad se observa el comportamiento característico del diodo, y bajo iluminación hay un ligero desplazamiento de la curva al cuarto cuadrante, lo que nos indica que nuestro dispositivo está generando energía eléctrica, por lo tanto, funciona como celda solar. Sin embargo, la  $I_{sc} = 0.83 \text{ mA}$ ,  $J_{sc} = 5.40 \text{ mA/cm}^2$  y  $V_{oc} = 0.57 \text{ V}$ , son valores bajos a los ya reportados [107], excepto por  $V_{oc}$  ( $J_{sc} = 22 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_c = 0.603 \text{ V}$ ). El valor de  $V_{oc}$  está relacionado con la pasivación de las fronteras de grano en

la película de  $\mu\text{c-Si:H}$  y  $X_c$  [108], de acuerdo a los resultados obtenidos, la película de 10 W presenta una  $X_c = 0.45$  y una alta foto-respuesta, por lo que mejorar la pasivación de los defectos en las fronteras de grano es importante para mejorar el factor de llenado y la eficiencia de nuestra celda. Sin embargo, la parte tecnológica de nuestro dispositivo juega un papel importante en el rendimiento de la celda, empezando por los contactos, que en la figura 4.19 la curva bajo iluminación presenta una resistencia en serie, lo cual afecta la eficiencia de la celda solar. A pesar de esto, se logró obtener una eficiencia de 1.47 %. Esto demuestra que las películas analizadas pueden aplicarse para la fabricación de celdas solares, cabe destacar que a pesar de que se obtuvo una eficiencia baja, este resultado es preliminar y es necesario realizar mayor trabajo en la fabricación de celdas PIN, investigando la influencia del espesor de las películas, además de mejorar los contactos y la parte de diseño de nuestra celda.

Tabla 21. Datos de rendimiento de celda solar PIN microcristalina depositadas a 10W RF-PECVD.

Rendimiento de Celda PIN									
Dispositivo	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (V)	Area ( $\text{cm}^2$ )	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$I_{Pmax}$ (mA)	$V_{Pmas}$ (V)	$J_{Pmax}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF %	Eficiencia %
3	0.83	0.57	0.15	5.40	0.46	0.50	2.95	48	1.47

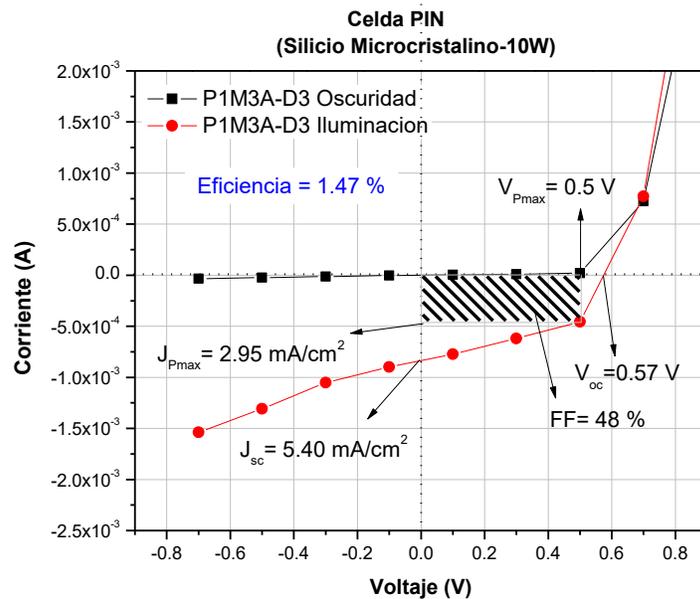


Figura 4.19: Curvas I-V de las celdas tipo PIN con película intrínseca de silicio microcristalino.

## 4.5.2 Celda con película intrínseca de pm-Si:H

En la tabla 22 se muestran los parámetros de depósito de la celda PIN con película intrínseca de silicio polimorfo depositada a una potencia de 10W sobre un sustrato de vidrio recubierto de ITO.

Tabla 22. Parámetros de depósito para celda PIN con película intrínseca de silicio polimorfo.

Película	Proceso	Celda PIN										
		Presión (mTorr)	Potencia (W)	Tiempo de depósito (minutos)	Temperatura (°C)	Espesor (nm)	Flujo de SiH <sub>4</sub> (sccm)	Flujo de B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (sccm)	Flujo de PH <sub>3</sub> (sccm)	Flujo de CH <sub>4</sub> (sccm)	Flujo de Hidrógeno (sccm)	Flujo de Argón (sccm)
P	MVSaSiHP5	550	3	2.35	200	20	50	15	NO	7.5	-	NO
I	MVSpmSi1	1000	10	115	200	300	5	NO	NO	NO	5.5	NO
N	MVSaSiHN5	550	3	4.75	200	20	50	NO	10	NO	-	NO

### 4.5.2.1 Medición corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación de la celda solar de silicio polimorfo (pm-Si:H)

En la figura 4.20 se muestran las curvas I-V, sin embargo, se observa un comportamiento óhmico, bajo luz y oscuridad, medidas en el simulador solar bajo condiciones estándar AM1.5 y un barrido de voltaje de -0.5 V a 0.5 V, que es el voltaje límite de ruptura del dispositivo, se tomó este rango de voltajes para observar el comportamiento de la curva, sin embargo, cabe aclarar que solo nos interesa la región de voltajes positivos. En oscuridad y bajo iluminación la curva presenta un comportamiento resistivo, sin embargo, la curva iluminada presenta un ligero desplazamiento al cuarto cuadrante, con una  $I_{sc} = 1.18 \text{ mA}$ ,  $J_{sc} = 7.64 \text{ mA/cm}^2$  y  $V_{oc}=0.3 \text{ V}$ , valores bajos a los ya reportados [109]. De acuerdo a los resultados obtenidos, la película de 10 W presenta una  $X_c = 0.73$  y una baja foto-respuesta, por lo que éstas características pueden estar afectando la eficiencia de la celda, generando un aumento en los defectos en la fase amorfa. Sin embargo, como previamente se mencionó la parte tecnológica de nuestro dispositivo juega un papel importante en el rendimiento de la celda, que posiblemente puede deberse a una resistencia en serie en los contactos, lo que puede estar provocando este tipo de curva resistiva en el dispositivo, obteniendo una eficiencia de 0.62 %.

Tabla 23. Parámetros de rendimiento de la celda solar PIN polimorfa depositada a 10W por RF-PECVD.

Dispositivo	Rendimiento de celda PIN								
	Isc (mA)	Voc (V)	Area (cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Imp (mA)	Vmp (V)	Jmp (mA/cm <sup>2</sup> )	FF %	Eficiencia %
6	1.18	0.30	0.15	7.64	0.48	0.20	3.11	27	0.62

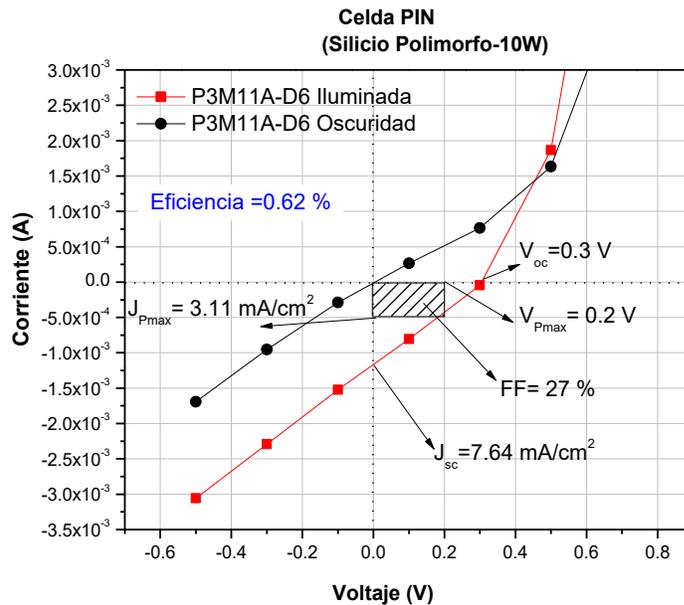


Figura 4.20: Curvas I-V de la celda tipo PIN con película intrínseca de silicio polimorfo.

## Conclusiones

En la presente tesis se cumplieron los objetivos planteados al inicio de este trabajo que fueron la optimización de parámetros de depósito, caracterización y estudio de películas delgadas de  $\mu\text{-Si:H}$ ,  $\text{pm-Si:H}$  y  $\text{a-Si:H}$  (tipo p y n) utilizando la técnica PECVD a bajas temperaturas ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La caracterización estructural, morfológica, eléctrica y óptica fue determinante para seleccionar la mejor película intrínseca y dopada para la fabricación de celdas solares tipo PIN. Las principales conclusiones de este trabajo son las siguientes:

- **Películas depositadas por RF-PECVD**
  - Se depositaron películas de silicio microcristalino variando la potencia de depósito de 10 W a 20 W. De acuerdo a la caracterización estructural, eléctrica y óptica sí fue posible obtener películas microcristalinas. Sin embargo, la película depositada a 10 W presentó una alta fotoconductividad y fotorespuesta ( $\sigma_{ph} = 1.75\text{E-}02$ ,  $\sigma_{ph}/\sigma_d = 2.79\text{E}5$ ).

- Se depositaron películas de silicio polimorfo variando la potencia de depósito de 10 W a 20 W, sin embargo, de acuerdo a la caracterización estructural, eléctrica y óptica, las características fueron de películas microcristalinas, que puede estar relacionado a la exposición de flujo de Argón durante el depósito.
- Se depositaron las películas de silicio amorfo tipo P variando el flujo de  $B_2H_6$  de 1 sccm a 15 sccm. De acuerdo a las caracterizaciones eléctricas con un flujo de 15 sccm de  $B_2H_6$  las películas presentan una alta conductividad ( $\sigma_D$ ), y una baja  $E_a$ , la cual es característica de películas de a-Si:H eficientemente dopadas.
- Se depositaron las películas de silicio amorfo tipo N variando el flujo de  $PH_3$  de 0.1 sccm a 10 sccm, de acuerdo a la caracterización eléctrica las películas con un flujo de 10 sccm de  $PH_3$  presentan una alta conductividad ( $\sigma_D$ ), así como una baja  $E_a$ , propias de películas de a-Si:H eficientemente dopadas.

- **Celdas solares PIN**

- Se fabricaron celdas solares PIN con película intrínseca de silicio microcristalino, que presentó una eficiencia de 1.47 %. Por otro lado, la celda solar PIN con película intrínseca de silicio polimorfo, presentó una eficiencia de 0.62 %. Cabe aclarar que este es un resultado preliminar y es necesario realizar un mayor trabajo de investigación en la fabricación de celdas solares tipo PIN, con el objetivo de incrementar la eficiencia.

## Trabajo a futuro

Como trabajo futuro queda un estudio sistemático en la fabricación de estructuras PIN, particularmente el análisis de la  $X_c$  de las películas polimorfas y el efecto del nivel de dopado de las películas de a-Si:H tipo P y tipo N, sobre los parámetros de desempeño de las celdas solares PIN, al igual que el estudio de tecnológico y de diseño, como lo son los contactos. Así mismo el efecto del espesor tanto de las películas dopadas como intrínsecas también debe ser estudiado.

# Apéndice A

## 1. Limpieza de vidrios para el depósito de películas.

Para el depósito de las películas en el equipo RF-PECVD, previamente se realizó limpieza a los sustratos, se utilizaron sustratos Corning 2947 para las mediciones AFM, Raman y mediciones eléctricas, por otra parte, se utilizaron sustratos de vidrio Corning 1737 para las mediciones de transmitancia (espectroscopía UV-VIS). Los pasos realizados en la limpieza fueron los siguientes:

Sustratos (2947 y 1737):

- Etiquetado:

Se marcó cada uno de los sustratos de acuerdo al nombre predeterminado en cada procedimiento.

- Desengrasado:

1. Sumersión por 10 minutos en Tricloroetileno en sistema ultrasónico.

2. Sumersión por 10 minutos en acetona en sistema ultrasónico.

3. Enjuague con agua desionizada (DI) y secado.

- Limpieza RCA1:

Inmersión por 17 minutos a 70 °C en una solución con 706 ml. de agua DI, 118 ml. de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y 176.5 ml. de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y enjuague con agua DI. Se usa para eliminar residuos orgánicos.

- Limpieza RCA2:

Sumersión por 17 minutos a 70 °C en una solución con 737 ml. de agua DI, 158 ml. de peróxido de hidrogeno y 103 ml. con ácido clorhídrico (HCl). Enjuague con agua DI y secado. Se usa para quitar metales pesados.

Posteriormente, para las mediciones eléctricas se depositaron contactos de aluminio con un grosor de 3000 Å sobre Corning 2947. En la figura A.1 se muestra el área de limpieza RCA y la evaporadora para el depósito de contactos.

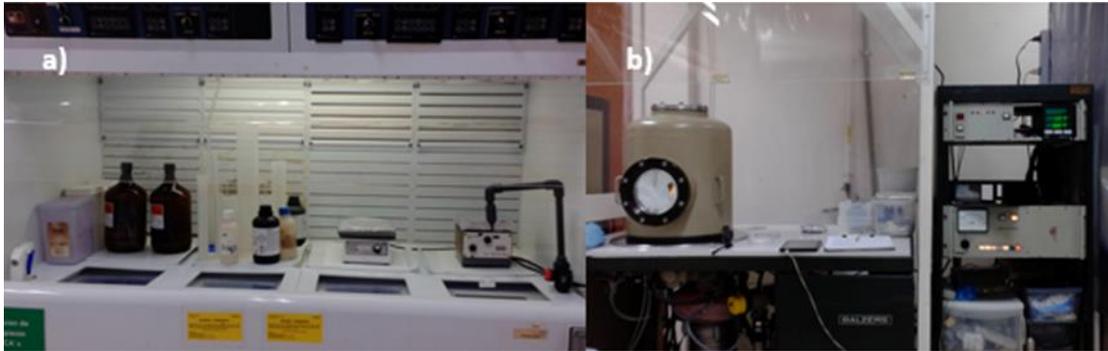


Figura A.1: a) Área de limpieza para el procedimiento RCA, b) Evaporadora para el depósito de contactos de aluminio.

## 2. Limpieza de vidrios para el depósito de celdas PIN

Para el depósito de las celdas, previamente se realizó limpieza a los sustratos con ITO, que consistió en lo siguiente (ver figura 68a):

Sustratos de vidrio recubiertos con ITO:

- Etiquetado:

Se marcó cada uno de los sustratos de acuerdo al nombre predeterminado en cada procedimiento.

- Desengrasado:

1. Sumersión por 10 minutos en Tricloroetileno en sistema ultrasónico.
2. Sumersión por 10 minutos en acetona en sistema ultrasónico.
3. Enjuague con agua desionizada (DI) y secado.

# Apéndice B

## Disolución de gases en el depósito PECVD

La disolución de gases para el equipo RF-PECVD se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. Disolución de gases en equipos-PECVD.

Gases	concentración en H (%)
SiH <sub>4</sub>	10
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1
PH <sub>3</sub>	1
CH <sub>4</sub>	100

# Bibliografía

- [1] *Renewables Global Status Report 2016, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2016, 2016.*
- [2] Hegedus, A. Luque and S., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [3] *Gaëtan Masson (iCARES Consulting), Sinead Orlandi, Manoël Rekinger, Global Market Outlook For Photovoltaics 2014-2018EPIA (European Photovoltaic Industry Association ), 2014.*
- [4] *Network, Biomass Users, Manuales sobre energia renovable: Solar Fotovoltaica, Biomass Users Network (BUN-CA), 2002.*
- [5] [En línea]. Available: <http://www.chemistryexplained.com/Ru-Sp/Solar-Cells.html>.
- [6] [En línea]. Available: <http://galt.mx/celdas-solares/>.
- [7] *Gangopadhyay, Utpal, Sukhendu Jana, and Sayan Das. State of art of solar photovoltaic technology. Conference Papers in Science. Vol. 2013. pp 1-9. Hindawi Publishing Corporation, 2013..*
- [8] *Bagher, Askari Mohammad, Mirzaei Mahmoud Abadi Vahid, and Mirhabibi Mohsen. Types of solar cells and application American Journal of Optics and Photonics 3(5). pp: 94-113, 2015..*
- [9] *Swami, Rashmi. Solar cell. International Journal of Scientific and Research Publications 2(7), pp: 1-5, 2012..*
- [10] *Internacional Energy Agency (IEA), SOLAR PHOTOVOLTAIC ROADMAP, 2015.*
- [11] *International Energy Agency "Snapshot of Global PV", 1992-2014.*
- [12] [En línea]. Available: <http://www.nerl.gov/ncpv>.
- [13] *Jesús Martínez; Mario Moreno; Pedro Rosales, Alfonso Torres, Roberto Ambrosio, Dulce Murias. Study of the spin on dopant technique as alternative for the fabrication of c-Si solar cells. IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), pp. 2483-2486, 2016.*
- [14] *Roca i Cabarrocas P., Fontcuberta i Morral A., Lebib S., Poissant Y., Plasma production of nanocrystalline silicon thin films for large area electronic and devices, Pure Appl. Chemicals, 74 (3), pp. 359-367, 2002.*

- [15] Brinza M., Adriaenssens G.J., Abramov A., Roca i Cabarrocas P., *Influence of deposition parameters on hole mobility in polymorphous silicon*, *Thin Solid Films* 515, pp. 7504-7507, 2007.
- [16] Roca i Cabarrocas P., Fontcuberta i Morral A., Poissant Y., *Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films*, *Thin Solid Films*, pp. 403-404, 2002.
- [17] Fontcuberta i Morral A., Brenot R., Hamers E.A.G., Vanderhaghen R., *In situ investigation of polymorphous silicon deposition*, *J. Non Cryst. Solids*, pp. 266-269, 2000.
- [18] «Mario Moreno, Roberto Ambrosio, Arturo Torres, Alfonso Torres, Pedro Rosales, Adrián Itzmoyotl and Miguel D., Amorphous, Polymorphous, and Microcrystalline Silicon Thin Films Deposited by Plasma at Low Temperatures, Crystalline and Non-crystalline Solids,» *Ed. InTech*, 2016.
- [19] «Cashmore J.S., Apolloni M., Braga A., Caglar O., Cervetto V., Fenner Y., Goldbach-Aschemann S., Goury C., Hötzel J.E., Iwahashi T., Kalas J., Kitamura M., Klindworth M., Kupich M., Leu G.-F., Lin J., Lindic M.-H., Losio P.A., Mates T., Matsunaga D.,» *Mereu B., Nguyen X.-V., Psimoulis I., Ristau S., Roschek T., Salabas A., Salabas E.L., Sinicco I. Improved conversion efficiencies of thin-film silicon tandem (MICROMORPH™) photovoltaic modules*, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 144, pp. 84-95, 2016.
- [20] P. Roca i Cabarrocas, *Mater. Res. Symp. Proc. 507.*, p. 855, 1990.
- [21] K. Tanaka, E. Maruyama, T. Shimada, H. Okamoto. *Amorphous Silicon.*, 1999.
- [22] R. C. CHITTICK, ALEXANDE.JH, and H. F. STERLING. *Preparation and properties of amorphous silicon. Journal of the Electrochemical Society*, 116(1):77-&, 1969..
- [23] 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..
- [24] Huang T.-C., Huang J.-L., ChengTim K.-T., *Robust circuit design for flexible electronics*, *IEEE Des. Test Comput.*, 28, (2011) 8-15. .
- [25] «Stutzmann M., Defect density in amorphous silicon, *Philos. Mag. B: Phys. Condens. Matter* 60, (1989) 531-546».
- [26] D. E. Carlson and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 28, 671 (1976)..
- [27] S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hötzel, J. Bailat, J. Steinhauser, M. Marmelo, G. Monteduro, and L. Castens, *Proc. 24th European PVSEC, Hamburg 2009*, pp. 21-25.
- [28] B. Yan, G. Yue, L. Sivec, J. Yang, S. Guha, and C-S. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 99, 113512 (2011)..

- [29] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma, G. Viera, E. Bertran, and J. Costa, *J. Non-Cryst. Solids* 227-230, 871 (1998)..
- [30] C. Bohm and J. Perrin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24, 865 (1991)..
- [31] S. Thomson, C.R. Perrey y T.J. Belich, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 034310..
- [32] R. Butte et al., *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 263..
- [33] M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butte, S. Vignoli, C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 86, 946 (1999)..
- [34] Syllaios A.J., Schimert T.R., Gooch R.W., McCardel W.L., Ritchey B.A, Tregilas J.H., *Amorphous silicon microbolometer technology, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 609, A14.4.1-A14.4.6, 2000..
- [35] S. Veprek and V. Macerek, "The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport," *sol. st. elec.*, vol. 11, p. 683, 1968..
- [36] W. E. Spears and L. P.G., "Substitutional doping of amorphous silicon," *Sol. state comm.*, vol. 17, p. 1193, 1975..
- [37] Shah A., VallatSauvain E., Torres P., Meier J., Kroll U., *Intrinsic microcrystalline silicon (mc-Si:H) deposited by VHF GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics, Mater. Sci. Eng. B* 69–70 (2000) 219–226..
- [38] «Moreno M., Boubekri R., Roca P., Cabarrocas I.,» *Study of the effect of different fraction of large grains  $\mu$ c-Si:H:F films on the infrared absorption on thin film solar cells, Sol.Energ. Mater. Sol. Cells* 100 (2012) 16..
- [39] J. Ni, Q. Liu, J. Zhang, J. Ma, H. Wang, X. Zhang, and Y. Zhao, "Microcrystalline silicon–germanium solar cells with spectral sensitivities extending into 1300nm," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 126, pp. 6–10, 2014..
- [40] D. E. Polk. *Structural model for amorphous silicon and germanium. J. Non-Cryst. Solids*,5:365, 1971..
- [41] N. Budini, *Silicio policristalino para dispositivos fotovoltaicos*, PhD, Tesis, Universidad Nacional del Litoral, Grupo de Semiconductores y Energías no Convencionales, Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, 2012.
- [42] L. Houben M. Luysberg P. Hapke R. Cari, "Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth," *Philos. Mag. A*, vol. 77, no. 6, pp. 1447–1460, 1998..
- [43] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, and H. Wagner, *Sol. Energy Mater.* 62 (2000) 97..

- [44] R. A. Street "Hydrogenated amorphous silicon"; Cambridge University Press, (1991)..
- [45] A.V. Shah. *Thin-Film silicon solar Cells (Engineering science: Micro- and Nanotechnology)*. EPFL Press, 2010..
- [46] J. J. Gandía. *CÉLULAS SOLARES BASADAS EN ALEACIONES DE SILICIO AMORFO Y MICROCRISTALINO*. PhD thesis, Universidad Complutense Madrid, 2007..
- [47] Wilfried G.J.H.M. van Sark. *Thin Films and Nanostructures*. Academic Press, San Diego, 2002..
- [48] 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..
- [49] J. TAUC, GRIGOROV.R, and A. VANCU. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*, 15(2):627–&, 1966..
- [50] 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..
- [51] Matsumura H., Nakagome Y., Furukawa S., Conductivity and p–n type control of fluorinated amorphous silicon ( $\alpha$ -Si:F) without incorporating hydrogen, *J. Appl. Phys.*, 52, (1981), 291. .
- [52] W. Bronner et al., *J. Non-Cryst. Solids* 299–302 (2002) 551..
- [53] C. Longeaud et al., *J. Non-Cryst. Solids* 227-230 (1998) 96..
- [54] W.G.J.H.M. van Sark. *Methods of deposition of hydrogenated amorphous silicon for device applications*. In: Francombe, M.H. (ed.) *Thin Films and Nanostructures. Advances in Plasma-Grown Hydrogenated Films*, ch. 1, vol. 30, pp.1-215, 2002.
- [55] G. Bruno, P. Capezzuto, A. Madan. *Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials*. pp. 4-5, 1995..
- [56] *Cluster Tool for Prototyping [internet]* 2016. Available from: <http://www.mvsystemsinc.com/products/cluster-tool-for-prototyping/>[Accessed: 2016-05-01].
- [57] A. Engel, "Analytical Imaging Techniques for Soft Matter Characterization," *Microsc.Microanal.*, vol. 19, no. 03, p. 775, 2013..
- [58] M. Waves, "Chapter 7," *Integr. Vlsi J.*, pp. 147–174, 2003..
- [59] J. Rose, M. Auffan, O. Proux, V. Niviere, and J. Y. Bottero, *Encyclopedia of Nanotechnology*. 2012..

- [60] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. a Maksoud, I. M. Elewa, and H. H. Soliman, "Roughness parameters," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 123, no. 1, pp. 133–145, 2002..
- [61] F.H. Pollak. (1985). *Princeton Applied Research. Brooklyn College, New York. P.2.*
- [62] R. Chang, *Principios básicos de espectroscopia*, ed. A.C. Madrid, España, 1984..
- [63] S. Mukhopadhyay, C. Das, and S. Ray, *Structural analysis of undoped microcrystalline silicon thin films deposited by PECVD technique*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, nº 13, pp. 1736-1741, 2004..
- [64] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, *Ion bombardment effects on microcrystalline silicon growth mechanisms and on the film properties*, *Journal of Applied Physics*, vol. 93, nº 2, pp. 1262-1273, 2003..
- [65] «Teslar instruments, Perfilometria mecanica,» [En línea]. Available: <http://www.telstar-instrument.com/productos/metrologia%20de%20superficies/perfilometria%20mecanica.htm>.
- [66] B. Yan, L. Zhao, B. Zhao, J. Chen, G. Wang, H. Diao, Y. Mao, and W. Wang, "Hydrogenated amorphous silicon germanium alloy with enhanced photosensitivity prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition at high temperature," *Vacuum*, vol. 89, no. 1, , p. 46, 2013..
- [67] Torres S. Arturo, "Depósito, caracterización y estudio de películas delgadas de silicio, germanio y silicio-germanio microcristalinos", *Tesis de Maestría, Departamento de Electronica, INAOE, 2015..*
- [68] S. O. Kasap "Principles of electronic materials and devices", *Second edition, Mc Graw Hill (2000)..*
- [69] J. H. Mcelroy, "Photoconductivity An Instructive Exercise," no. 1, pp. 12–18, 1968..
- [70] Pankove, J.I. *Optical processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Inc. New Jersey. (1971). .
- [71] Fernández- Merino María J. *Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. Universidad de Oviedo, (2013).*
- [72] F. Basanni and G. Pastori Parravivini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Germany, pp. 149. 1975..
- [73] R. Swanepoel, *J. Phys. E* 16 (1983), 1214..
- [74] Clark AH, *Policrystalline and Amorphous Thin Film Devices (ed) LL Kazmerski, New York, USA, pp 135-152,1980..*
- [75] F. Mesa, V. Ballesteros, A. Dussan, *Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> a través del método de Wolfe*, *Universitas Scientiarum* 19(2): p.123-13,2014.1.

- [76] J Knobloch A Goetzberger and B. Voss. *Crystalline Silicon Solar Cells*. John Wiley & Sons, 1 edition, 1998..
- [77] M.A. Green. *Solar Cells - Operating Principles, Technology and System Applications*. University of New South Wales, 1998..
- [78] S. O. Kasap. *Principles of electronic, materials and devices*. McGraw Hill, 2006..
- [79] R.E.I. Schropp and Miro Zeman. *Amorphous and Mycrocrystalline Silicon Solar Cells (Modeling, Materials and Device Technology)*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998..
- [80] J. Muller, B. Rech, J. Springer, and M. Vanecsek. *Tco and light trapping in silicon thin film solar cells*. *Solar Energy*, 77(6):917–930, 2004..
- [81] 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..
- [82] 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..
- [83] S. O. Kasap. *Principles of electronic, materials and devices*. McGraw Hill, 2006..
- [84] «PVEDUCATION.ORG,» [En línea]. Available: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/iv-curve>.
- [85] S.B. Concari, et al., *Un estudio con Espectroscopía Raman de las películas delgadas de silicio microcristalino dopado tipo P*, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, ANALES AFA, Vol.11, p.246-250, 1999..
- [86] E. Vallat-Sauvain et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269, p. 125-130, 2000..
- [87] ZEMAN, M. *Advanced amorphous silicon solar cell technologies*. En *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*, ed, POORTMANS, J. y ARKHIPOV, V., Wiley, Chichester p.173-236, 2006. .
- [88] MUKHOPADHYAY, S., CHOWDHURY, A. y RAY, S. *Nanocrystalline silicon: A material for thin film solar cells with better stability*. *Thin Solid Films*, Vol 516, p. 6824 – 6828, 2008..
- [89] Shanglong Peng, Desheng Wang, Fuhua Yang, Zhanguo Wang, and Fei Ma., *Grown Low-Temperature Microcrystalline Silicon Thin Film by VHF PECVD for Thin Films Solar Cell*, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, n° ID 327596, p. 5, 2015.
- [90] J. Kocka et al, *Proc. of the 2nd World Conf, Photovoltaic Solar Energy Conversion*, vol. 785, 1998.

- [91] T. Toyama \*, W. Yoshida, Y. Sobajima, H. Okamoto, *Influence of boron doping on roughness microcrystalline silicon*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, p. 2204–2207, 2008.
- [92] Wyrsch, N; Torres, P, et al, *Hydrogenated Microcrystalline Silicon for Photovoltaic Applications*, ICAMS18, Snowbird, UT, 1999..
- [93] D. Das, M. Jana, and a. K. Barua, *Heterogeneity in microcrystalline-transition state: Origin of Si-nucleation and microcrystallization at higher rf power from Ar-diluted SiH4 plasma*, *J. Appl. Phys*, vol. 89, nº 5, p. 3041–3048, 2001.
- [94] A. Parashar, S. Kumar, J. Gope, C. M. S. Rauthan, P. N. Dixit, and S. a. Hashmi, *Influence of argon dilution on growth and properties of hydrogenated nanocrystalline silicon films*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, nº 5, p. 892–899, 2010.
- [95] A. Nakajima, Y. Sugita, K. Kawamura, H. Tomita, and N. Yokoyama, *Microstructure and optical absorption properties of Si nanocrystals fabricated with low-pressure chemical-vapor deposition*, *Journal of Applied Physics*, vol. 80, nº 7, p. 4006–4011, 1996.
- [96] S. Y. Myong, K. Sriprapha, Y. Yashiki, S. Miyajima, A. Yamada, and M. Konagai, *Silicon-based thin-film solar cells fabricated near the phase boundary by VHF PECVD technique*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, nº 6, p. 639–645, 2008.
- [97] HOUBEN, L., LUYSBERG, M., et al. *Morphological and crystallographic defect properties of microcrystalline silicon: comparison between different growth modes*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 227 -230, p.896-900, 1998..
- [98] AMBROSONE, G., COSCIA, U., MURRI, R., PINTO, N., FICCADENTI, M. y MORRESI, L. *Structural, optical and electrical characterizations of  $\mu\text{c-Si:H}$  films deposited by PECVD*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol 87(1-4), p. 375 – 386, 2005..
- [99] Suendo, V. & Roca i Cabarrocas, P. *Plasma diagnostics in silane–methane–hydrogen plasmas under pm-Si1–xCx:H deposition conditions: Correlation with film properties*. *J. Non-Cryst. Solids*, p. 352, 959, 2006..
- [100] Y.M. Soro, A. Abramov, M.E. Gueunier-Farret, E.V. Johnson, C. Longeaud, P. Roca i Cabarrocas, J.P. Kleider, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.354, p.2092, 2008..
- [101] S. Mukhopadhyay, C. Das, and S. Ray, *Structural analysis of undoped microcrystalline silicon thin films deposited by PECVD technique*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, nº 13, pp. 1736-1741, 2004.
- [102] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, *Ion bombardment effects on microcrystalline silicon growth mechanisms and on the film properties*, *Journal of Applied Physics*, vol. 93, nº 2, pp. 1262-1273, 2003.

- [103] A. Remolina, L. Hamui, B. M. Monroy, M. F. García-Sánchez, A. Ponce, M. Picquart, and G. Santana, *Variation in the structure and optical properties of polymorphous silicon thin films using dichlorosilane as silicon precursor*, *Phys. Status Solidi C*, vol. 8, nº 3, p. 850–853, 2011.
- [104] Roca i Cabarrocas P., Kim K.H., Cariou R., Labrune M., Johnson E.V., Moreno M., Torres Rios A., Abolmasov S., Kasoui S., *Low temperature plasma synthesis of nanocrystals and their application to the growth of crystalline silicon and ge*, *Mater. Res. Soc. Symp*, vol. Proc. 1426, 2012.
- [105] J.D. Escobar-Carrasquilla, C. Álvarez-Macías, A. Dutt, E. Mon-Pérez, L. Huerta, G. Santana, *Influence of oxygen concentration on the optoelectronic properties of hydrogenated polymorphous silicon thin films*, *Thin Solid Films*, Elsevier, Vol. 638, p. 384-395, 2017..
- [106] Perrin J, Takeda Y, Hirano N, Takeuchi Y, Matsuda A. *Sticking and recombination of the SiH<sub>3</sub> radical on hydrogenated amorphous silicon: The catalytic effect of diborane*. *Surf. Sci.* 1989;210(1-2):114-28..
- [107] J. H. Werner, R. Dassow, T. J. Rinke, J. R. Köhler, and R. B. Bergman, *Thin Solid Films*, 383, 2001..
- [108] Y. Mai, S. Klein, R. Carius, H. Stiebig, X. Geng, F. Finger, *Appl. Phys. Lett.* 87, 073503, 2005..
- [109] K.H. Kim, E.V. Johnson, A. Abramov and P. Roca i Cabarrocas, *EPJ Photovolt.*, 3, 30301, 2012..