

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“NUEVO TIPO DE ESTRUCTURA FOTOVOLTAICA BASADA EN SILICIO
NANOESTRUCTURADO”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. EN C. JAVITT LINARES IBARRA

TUTOR PRINCIPAL:

DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DRA. ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ

INSTITUTO DE FÍSICA

DR. JORGE RICARDO AGUILAR HERNÁNDEZ

ESFM - INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Ciudad de México.

Junio 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco por el apoyo financiero de CONACYT México por la beca otorgada para mis estudios de doctorado para desarrollar este trabajo CVU 592982. Gracias por el apoyo financiero parcial para este trabajo del proyecto PAPIIT DGAPA-UNAM IN107017 y AG100320, proyecto CONACYT PN-4797.

Agradezco el apoyo otorgado por parte de PAEP-UNAM para la compra de materiales y la presentación de mi trabajo en varios congresos nacionales e internacionales durante mis estudios de doctorado.

Agradezco a mi familia por brindarme su amor incondicional, gracias por cada día, por sus consejos, trabajo, sacrificios y por darme ese coraje de seguir creciendo espiritual, material y mentalmente.

Agradezco a mi papá por su apoyo, su amor, sus consejos, enseñanzas y alegrías. Por todo el esfuerzo y apoyo que me has brindado lograron que llegara a cumplir esta meta. Pero sobre todo gracias por tu cariño, motivación y confianza en cada momento.

Agradezco a mi mamá por su amor, su apoyo, su alegría, su confianza y por enseñarme a esforzarme todos los días, gracias por darme consejos y apoyarme en esta etapa de mi vida. Gracias por valorar todo mi trabajo y enseñarme a no rendirme.

Agradezco a mi hermana por las alegrías, las risas, su amistad, amor y principalmente por su comprensión y paciencia, gracias por darme consejos, enseñarme a trabajar duro y enfrentar los miedos sin importar cuales sean.

Agradezco a mi amada Karen por caminar a mi lado, por formar parte de mis días, por ser un pilar muy importante en mi vida, por todo su apoyo y amor incondicional, por las risas y alegrías, por motivarme a seguir creciendo en lo espiritual, personal y laboral.

Agradezco enormemente al Dr. Guillermo Santana Rodríguez por transmitir esa pasión a la investigación de celdas solares, por su guía a lo largo de todo este trabajo. Por sus enseñanzas, sus consejos, sus comentarios, su alegría, sus bromas, su amistad y cariño. Toda mi vida estaré muy agradecido con usted. Gracias por ser uno de mis grandes maestros.

Agradezco a la Dra. Alejandra López Suárez por la confianza, la ayuda, las valiosas enseñanzas y el tiempo que me ha dedicado para realizar este trabajo.

Agradezco al Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández por los comentarios, los consejos, por el apoyo que me brindo para realizar este trabajo.

Agradezco a Dr. Ateet Dutt por su amistad, alegría, enseñanzas, por todo su apoyo, su confianza, sus valiosos comentarios. También agradezco por el tiempo que me ha dado para ayudarme en mi formación de posgrado.

Agradezco a mis grandes amigos que me ayudaron en varias ocasiones, me apoyaron dándome consejos y caminaron en esta etapa de mi vida: Jennifer, Karina, Asael, Aldo, Octavio, Amauri, Andrés, Luis, Miguel, Pamela, Christian, David y Benjamín.

Agradezco al jurado por sus útiles comentarios y consejos para mejorar este trabajo de doctorado.

Agradezco a Carlos Ramos por la asistencia técnica en el laboratorio.

Agradezco a Josué E. Romero-Ibarra por las mediciones de SEM y HRTEM, a Carlos Flores Morales por las mediciones de AFM.

Agradezco al Dr. Enrique Campos y Dr. Enrique Camps por las mediciones realizadas en el ININ.

Agradezco a Caín González Sánchez por ayudarme en varias ocasiones con la reparación y mejora en mi computadora.

Resumen

Se ha demostrado que las películas delgadas de silicio polimorfo (pm-Si:H) presentan ventajas considerables sobre materiales como el silicio cristalino y silicio amorfo en materia de absorción, fotoestabilidad y fotoconductividad. Estas son propiedades atractivas para la industria fotovoltaica, debido a que tiene una estructura cristalina de átomos de Si de tamaño nanométrico embebidos en una matriz amorfa. Esta estructura mejora las propiedades de transporte con respecto al silicio amorfo convencional, aun después de estar en una exposición prolongada de radiación solar. En el presente trabajo se realizó la fabricación y caracterización de celdas solares de tipo HIT (Por sus siglas en inglés Heterojunction with intrinsic thin layer).

El trabajo se divide en dos etapas: en la primera parte, se utilizó la técnica de PECVD para sintetizar películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco con compuestos clorados como el diclorosilano, a bajas temperaturas de depósito de 400 °C y sin necesidad de tratamiento térmico posterior. Se sintetizaron las películas delgadas con diferentes parámetros de depósito como: la presión, potencia, diluciones de hidrógeno y diclorosilano. Se analizó la estabilidad del hidrógeno, así como la configuración y entorno de los enlaces de la matriz amorfa. Se determinó cuales muestras pueden ser utilizadas como capa pasivadora entre la unión *pn*.

Dado los resultados obtenidos en la primera etapa, en la segunda parte de este trabajo, se variaron los parámetros de depósito como: dilución de hidrógeno y fosfina, potencia, presión y tiempo. Se depositaron estructuras multicapas como c-Si/pm-Si:H/pm-Si:H tipo n^+ , se logró impurificar las películas de silicio polimorfo con gas fosfina y como gas precursor se utilizó diclorosilano. Se colocaron contactos de plata y se analizaron sus propiedades optoelectrónicas para determinar que parámetros son los adecuados para la fabricación de dispositivos en base a este material. Finalmente, se analizó la estabilidad química, la rugosidad superficial de las muestras. Se realizaron pruebas con el simulador solar y se observó una mejora en sus propiedades optoelectrónicas, en las curvas I-V se muestra el efecto fotovoltaico de algunos dispositivos tipo HIT.

Contenido

1	Introducción	1
1.1	Propiedades del Silicio	2
1.2	Materiales semiconductores en usos fotovoltaicos	3
1.3	Ancho de banda prohibida	4
1.4	El gap y la estructura cristalina del silicio	4
1.5	El gap y la estructura amorfa del silicio	5
1.6	El efecto Staebler Wronski	7
1.7	Propiedades ópticas de los semiconductores	7
1.8	Modelo para transiciones intrínsecas	8
1.9	Impurificación de Silicio	9
1.10	Funcionamiento de una celda solar	10
1.11	Aplicación de una diferencia de potencial a la unión <i>pn</i>	13
1.12	Unión <i>pn</i> bajo iluminación	14
1.13	Característica voltampérica de una celda solar	15
1.14	Corriente de cortocircuito	16
1.15	Voltaje a circuito abierto	17
1.16	Factor de llenado	17
2	Técnicas experimentales	19
2.1	Depósito químico en fase vapor asistido por plasma directo (PECVD)	19
2.2	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	20
2.3	Espectroscopía Raman	22
2.4	Espectrofotometría a ultravioleta-visible (UV-visible)	23
2.5	Perfilometría	26
2.6	Microscopía de Fuerza Atómica	26
2.7	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	27
2.8	Evaporadora térmica	29
2.9	Técnica de 2 puntas	30
2.10	Resistencias parásitas	30
2.11	Corriente en un semiconductor	33

2.12 Mediciones de corriente oscura y fotocorriente.....	34
2.13 Ecuación de transporte en semiconductores.....	34
2.14 Tiempo de vida de corrientes minoritarias.....	35
2.15 Producto $\mu\tau$ y longitud de difusión de los portadores minoritarios.....	37
3 Objetivos.....	39
3.1 Objetivo General.....	39
3.2 Objetivos Particulares.....	39
4. Resultados y discusión.....	40
4.1 Estudio del pm-Si:H intrínseco como posible capa pasivadora.....	40
4.2 Análisis de FTIR.....	42
4.3 Factor estructura.....	47
4.4 Análisis de espectroscopía Raman.....	48
4.5 Espesores e índices de refracción de las películas delgadas pm-Si:H.....	54
4.6 Gap óptico.....	56
4.7 Propiedades eléctricas.....	59
4.8 Conductividad bajo iluminación y en oscuro.....	60
4.9 Fotoconductividad.....	62
4.10 Fotosensitividad.....	63
4.11 Impurificación de películas delgadas de silicio polimorfo.....	66
4.12 Análisis de FTIR.....	68
4.13 Análisis de AFM.....	72
4.14 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	76
4.15 Mediciones de curvas I-V bajo iluminación y en oscuro.....	78
4.16 Imágenes HRTEM de las películas delgadas pm-Si:H.....	85
5. Conclusiones.....	88
6. Referencias.....	91
7 Anexo.....	101
7.1 Resultados de deconvolución de FTIR.....	101
7.2 Resultados RAMAN para las muestras de silicio polimorfo intrínseco.....	102
7.3 Resultados del Gap óptico de las muestras de pm-Si:H intrínseco.....	103
7.4 Resultados de las medidas eléctricas de las muestras de pm-Si:H intrínseco.....	103
7.5 Resultados de AFM.....	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Modelo de bandas, a la derecha Gap directo por ejemplo: InP, GaAs, y a la izquierda Gap indirecto para el silicio Si y Ge ^[7]	5
Figura 2.- Se observa el esquema del Gap de movilidad de un semiconductor amorfo.	6
Figura 3.- Coeficiente de absorción de diferentes semiconductores ^[12]	8
Figura 4.- Cuando se une un semiconductor tipo <i>p</i> con un tipo <i>n</i> aparece una zona de carga espacial denominada “Zona de agotamiento” que actúa como una barrera que impide el paso de los portadores mayoritarios.	11
Figura 5.- a) La zona de transición se hace más pequeña y en consecuencia los portadores de carga pueden circular generando una corriente. b) Con polarización inversa la zona de transición se hace más grande y por lo tanto no hay una circulación de corriente.....	12
Figura 6.- Se observa la curva <i>I-V</i> de un diodo con diferentes polarizaciones.	14
Figura 7.- Curva <i>I-V</i> de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación. Se observan los circuitos correspondientes para cada caso ^[17]	16
Figura 8.- Por convención se utiliza la curva <i>I-V</i> en el primer cuadrante. La línea roja es la curva <i>I-V</i> y la curva de potencia contra voltaje la línea azul. El área A es el producto de $I_{mp} \cdot V_{mp}$ (área roja) en tanto el área B es el producto de $I_{sc} \cdot V_{oc}$ ^[17]	18
Figura 9.- Se muestra un esquema del sistema de depósito PECVD.	19
Figura 10.- Esquema del funcionamiento de un microscopio AFM ^[29]	27
Figura 11.- a) Esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión, regularmente se utiliza en los TEM una lente C3 (objetiva superior) su función es colectar el haz de electrones, cuando se apaga C2 se obtiene una mayor área iluminada en la muestra. Los aumentos mínimos en la imagen del crossover del cañón esta dado por d_o/d_i . b) TEM del Instituto de Investigación en Materiales.	29
Figura 12.- Curvas de una celda solar <i>I-V</i> de una resistencia en serie ^[36]	31
Figura 13. Comportamiento de curva <i>I-V</i> de una resistencia en paralelo para una celda solar.	32

Figura 14.- a) Dimensiones de los contactos de plata depositados en la película de pm-Si:H tipo n. b) Configuración del dispositivo de una celda solar tipo HIT utilizado para pruebas de conductividad y fotoconductividad.....	32
Figura 15.- Arreglo experimental para medir la conductividad en oscuro y bajo iluminación.	37
Figura 16.- Espectros de FTIR de la muestra M39 la primera medición fue realizada inmediatamente después de su depósito y 6 meses después.....	43
Figura 17.- Se observa los espectros de FTIR de la muestra M40, se indican las posiciones específicas de las bandas correspondientes a los modos de vibración.....	44
Figura 18.- Espectros obtenidos de FTIR de la muestra M48, el espectro de color azul fue la medición realizada enseguida de su síntesis y el espectro de color verde representa la medición realizada 6 meses después de su síntesis.	45
Figura 19.- Espectro de la muestra M39 medida 6 meses después de su síntesis. Representación del análisis deconvolutivo del espectro FTIR de todo el grupo de muestras.	46
Figura 20.-Se muestra el factor estructura en función de la potencia para las muestras de silicio polimorfo intrínseco.	48
Figura 21.- Espectros Raman de las películas de silicio polimorfo, se indica dónde está localizadas cada una de las fases.....	49
Figura 22.- Deconvolución de un espectro Raman para la muestra M39, representa el análisis realizado a todas las series.	50
Figura 23.- Micrografías de HRTEM correspondientes a la película delgada de silicio polimorfo intrínseco (muestra M39), a) nc-Si observados en una escala de 10 nm, b) nc-Si observados a una escala de 5 nm.....	52
Figura 24.- a)Imagen HRTEM de la película delgada de silicio polimorfo intrínseco (muestra M40), b) amplificación de un nanocrystal.	53
Figura 25.- a) Micrografía HRTEM para la película de silicio polimorfo intrínseco (muestra M48). Figura b) amplificación de los nanocristales.....	54
Figura 26.- Se observa una representación del cálculo obtenido para el gap óptico para la muestra M40, se realizó un ajuste lineal en la región de máxima absorción.....	57
Figura 27.- Se observa para las diferentes muestras el espectro de absorción.....	58

Figura 28.- Se observa la medición bajo iluminación de corriente contra voltaje y la pendiente obtenida para la muestra M40.....	60
Figura 29.- Se observa los valores calculados de conductividad en obscuro y bajo iluminación obtenidos para las muestras de silicio polimorfo intrínseco.....	61
Figura 30.- Fotoconductividad en función de la dilución de hidrógeno de las muestras depositadas de silicio polimorfo.	62
Figura 31.- Fotosensitividad en función de la dilución de hidrógeno de las muestras de silicio polimorfo intrínseco.	64
Figura 32.- Espectros de FTIR de la muestra a) M56.8 y b) M56.9, respectivamente. Recién sintetizada y 1 mes después de su síntesis. Depositada con una dilución de 15 sccm y 20 sccm de PH₃.....	69
Figura 33. - Espectros de FTIR de la muestra a) M56.10 y b) M57.4, respectivamente.	70
Figura 34.- Se observa los espectros de FTIR para la muestra M56.2.....	71
Figura 35.- Imágenes obtenidas por AFM de las muestras depositadas con diferentes diluciones de 15, 17.5 y 20 sccm de PH₃. Muestra a) M56.8, b) M56.9 y c) M56.10.....	73
Figura 36.- Micrografías de AFM de las muestras a) M57.4 y b) M56.2 con un zoom de 500 x 500 nm. Se muestra el diferente tamaño y altura promedio de los clústers.....	75
Figura 37.- Micrografías de sección transversal obtenidas por SEM de las películas de silicio polimorfo.	76
Figura 38.- Micrografías obtenidas por la técnica de SEM de las películas delgadas de silicio polimorfo a) M56.10 y b) M57.4.	77
Figura 39.- Micrografías obtenidas por la técnica de SEM de la muestra M56.2.	77
Figura 40.- Se muestra en las gráficas las curva I-V para el dispositivo M56.8 con una película intrínseca y dopada de pm-Si:H.....	78
Figura 41.- a) Curva fotovoltaica para la muestra M56.9 medición en oscura y bajo iluminación y b) amplificación para el cuarto cuadrante.....	79
Figura 42.- Curvas de I-V de la muestra M56.10 depositada con una dilución de 17 sccm de fosfina.	81
Figura 43.- Se muestra en las gráficas las curva I-V bajo iluminación a) y en obscuro b) para el dispositivo M57.4.....	82

Figura 44.- Mediciones de las curvas I-V bajo iluminación a) y en oscuro b), para el dispositivo tipo HIT con nombre M56.2.	83
Figura 45.- Curvas de Irving para el silicio a una temperatura de 300 K, se muestra la resistividad versus concentración de impurezas para el silicio tipo p y para el silicio tipo n... 84	84
Figura 46.- Micrografía de HRTEM de la muestra M56.8, tiene un zoom de 10 nm y se muestra los diferentes tamaños de las distancias interplanares.....	86
Figura 47.- Imagen HRTEM de la muestra M56.9, con ampliificaciones de los nanocristales. 86	86
Figura 48.- Micrografía de HRTEM correspondiente a la muestra M56.10, se observa una ampliificación de los nanocristales.....	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Se muestra los modos vibracionales respecto a los números de onda correspondientes ^[24,25]	21
Tabla 2. Densidad de estados en la banda de conducción N_c y la banda de valencia N_v y la corriente de concentración intrínseca n_i para los semiconductores de Si, GaAs y InP ^[37]	33
Tabla 3.- Se puede observar la matriz de las películas delgadas de pm-Si:H intrínseco.....	41
Tabla 4.- Parámetros de las muestras de pm-Si:H utilizadas para el presente trabajo.	42
Tabla 5.- Fracción cristalina y tamaño de los nanocristales en función de la dilución de depósito.	51
Tabla 6.- Se observa los espesores de las películas delgadas de pm-Si:H para las diferentes condiciones de depósito.	55
Tabla 7.- Se presentan los índices de refracción obtenidos para las muestras M39, M40 y M48.	55
Tabla 8.- Se observa los diferentes valores del Gap óptico obtenidos para cada película delgada de pm-Si:H.....	58
Tabla 9.- Se muestra los valores obtenidos para las muestras depositadas con diferentes parámetros.	65
Tabla 10.- Condiciones y parámetros de crecimiento en el sistema de PECVD para las muestras de silicio polimorfo.	67
Tabla 11.- Se observa las condiciones y parámetros de crecimiento en el sistema PECVD para las muestras de silicio polimorfo.....	68
Tabla 12.- Medidas de rugosidad promedio en las zonas de las películas delgadas y altura de los nanocristales formados en la superficie.....	75
Tabla 13.- Se observa los valores calculados para los dispositivos HIT.....	84

1 Introducción

La energía solar fotovoltaica es muy atractiva para la producción de energía eléctrica, teniendo en cuenta que la luz solar es gratuita, abundante y disponible para todos los países del mundo. La tecnología de la energía solar fotovoltaica mantiene una tendencia creciente, aunque es lenta, permite prever que en el futuro contribuirá en forma importante a la producción mundial de energía más rentable y ecológica. En la actualidad, hay una gran variedad de tecnologías de celdas solares, que usan diferentes tipos de materiales y procesos de fabricación.

En la década de 1960, se usó inicialmente, para electrificar lugares remotos de difícil acceso y para aplicaciones espaciales. Todas las tecnologías fotovoltaicas comerciales hacen uso de algún material semiconductor para generar el efecto fotovoltaico, por lo que el interés por disminuir el costo e incrementar la eficiencia de las celdas solares representa un reto para la comunidad científica y tecnológica. Los materiales novedosos como compuestos orgánicos, semiconductores nanocristalinos, celdas en base a Perovskitas, etc. Son tecnologías emergentes que aún requieren un periodo importante de investigación y desarrollo antes de ser fabricados en forma de productos comerciales masivos^[1].

Las celdas solares se clasifican en tres generaciones, dependiendo el material con el que son fabricadas y el nivel de madurez comercial.

- Primera generación. Son las celdas solares altamente comerciales y su tecnología es relativamente madura, se basa en silicio cristalino (c-Si), monocristalino (m-Si) o multicristalino (mc-Si). La diferencia entre estos materiales es el tamaño de los cristales y el grado de la estructura cristalina perfectamente ordenada. Los costos de producción de las obleas de silicio todavía son altos pero con una fuerte tendencia a la baja en los últimos años.
- Segunda generación. Su tecnología es basada en la tecnología de películas delgadas, independientemente del semiconductor que se utilice,

principalmente incluye tres familias: 1) Silicio amorfo (a-Si) y silicio microcristalino (a-Si/ μ c-Si); 2) Cadmio-Teluro (CdTe); 3) Cobre-Indio-Azufre (CIS) y Cobre-Indio-Galio-Diselenio (CIGS). Esta nueva tecnología es atractiva debido a los bajos costos del material y proceso de fabricación. Sin embargo, tienen una relativa baja eficiencia y la tecnología de película delgada es menos madura que la primera generación. Estas celdas solares enfrentan problemas de durabilidad y toxicidad de los materiales^[2].

- Tercera generación. Las celdas solares de esta generación se basan en películas delgadas de semiconductores orgánicos tales como polímeros y de pequeñas moléculas de compuestos como pfenileno, ftalocianina de cobre (un pigmento orgánico verde o azul), entre otros^[3].

Una de las propuestas más destacadas y prometedoras en la actualidad lo constituyen las celdas de tercera generación pues son tecnologías emergentes en franco desarrollo y con grandes perspectivas. Por otra parte, las celdas solares de silicio con mayor eficiencia hasta la fecha son las heterouniones con una película delgada intrínseca (HIT, por sus siglas en inglés Heterojunction with intrinsic thin layer), cuyo objetivo es obtener dispositivos de alta eficiencia y bajo costo. El grupo de investigación Kaneka corporation alcanzó 26.6% de eficiencia en el año 2017^[4].

1.1 Propiedades del Silicio

El silicio es el segundo elemento más abundante sobre la corteza terrestre, superado solamente por el oxígeno, por lo tanto, existe una gran disponibilidad y el costo depende solo del nivel de pureza deseado y su cristalinidad. Actualmente la tecnología del silicio está ampliamente desarrollada y es el elemento más utilizado para la industria electrónica en aplicaciones de dispositivos semiconductores. Es estable mecánica y térmicamente, no es tóxico y se puede purificar o impurificar a voluntad teniendo un buen control de éste.

Se encuentra en la naturaleza en forma de óxidos de silicio, su estructura electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, donde existen 4 e⁻ de valencia que están débilmente ligados al núcleo y pueden interactuar con otros átomos. Además, se puede pasivar naturalmente la superficie

con materiales como el dióxido de silicio (SiO_2) y el nitruro de silicio (Si_3N_4), son dieléctricos óptimos y trabajan como barrera de difusión. La literatura dice que el silicio es un semiconductor de gap indirecto, sin embargo, tiene un gap cercano al óptimo para aplicaciones en celdas solares, ya que se puede manipular en forma cristalina, amorfa o policristalina. Estas características hacen del silicio el elemento más utilizado en aplicaciones fotovoltaicas terrestres^[5].

1.2 Materiales semiconductores en usos fotovoltaicos

Las celdas solares tienen como objetivo principal convertir la radiación solar en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. La luz solar incidente sobre la celda solar produce un voltaje que genera una potencia eléctrica DC (corriente directa) cuando se conecta a un circuito externo; es decir, transforma la potencia del sol en potencia eléctrica. Los materiales semiconductores son utilizados como base principal para fabricar celdas solares.

Las características principales que tienen los materiales semiconductores son que poseen la capacidad de absorber luz y liberar parte de la energía, de los fotones absorbidos, a los portadores de carga (huecos y electrones) y de esta forma generar una fotocorriente^[6]. La excitación térmica de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción crea un par electrón hueco. Los principales materiales semiconductores, utilizados para la fabricación de celdas solares, son el silicio y el germanio, elementos que pertenecen al grupo IV de la tabla periódica.

Se dice que un material semiconductor es intrínseco si se tiene que el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de huecos en la banda de valencia. Los semiconductores de tipo *n* son el resultado de dopar el silicio con elementos del grupo V (As o P), se introduce una impureza en la matriz de silicio, por lo tanto sus átomos tienen 5 electrones de valencia que pueden formar enlaces covalentes alrededor de los átomos de silicio^[7].

Los semiconductores de tipo *p* se impurifican con elementos del grupo III (Al o B), por lo tanto, solo tiene 3 electrones de valencia con los que interactúan los átomos de silicio;

obteniendo como resultado un hueco debido a la falta de un electrón. En un material dopado, la concentración más alta se llama “portador mayoritario”, mientras que el portador de menor concentración se llama un “portador minoritario”^[7].

1.3 Ancho de banda prohibida

Cuando tenemos dos átomos idénticos separados a cierta distancia, cada uno tiene un nivel de energía. Al acercarse, sus niveles de energía se desdoblan separándose en dos. Para el caso en que hay N átomos que interactúan para crear un sólido, en cada átomo se desdoblan los orbitales de los electrones y se traslapan entre sí; formando bandas. La última banda llena se llama “banda de valencia”, la primera banda vacía se llama la banda de conducción y a la diferencia de energía entre estas dos bandas es nombrada “brecha óptica” o “gap óptico” (E_g). Cuando existen excitaciones ópticas, los fotones que interactúan con la materia pueden ser reflejados, absorbidos o transmitidos. La absorción y transmisión de un fotón depende directamente del gap óptico del material y la energía del fotón. Podemos relacionar la energía de los fotones con la longitud de onda mediante, la ecuación h de Plank.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad \text{Ec. (1)}$$

Cuando los fotones inciden en el semiconductor puede ocurrir tres procesos: Si la energía del fotón incidente ($h\nu$) es igual al ancho de la brecha prohibida de energía del semiconductor, los fotones son absorbidos de manera muy eficiente y realizan el proceso de creación de pares electrón-hueco. Pero si la energía de los fotones es mayor a E_g , estos excitan a los electrones por encima de la banda de conducción y además crea un exceso de energía que posteriormente se disipa en forma de calor (perdidas térmicas). En el caso en que la energía del fotón sea menor de E_g , el fotón no es absorbido por el material y pasa a través de este y se podrá absorber solo cuando haya estados de energía permitidos en la brecha prohibida, debido a impurezas químicas o defectos físicos^[8].

1.4 El Gap y la estructura cristalina del silicio

Según la literatura, la mayor eficiencia teórica que puede alcanzar una celda solar se lograría para un semiconductor con un gap entre 1.4 y 1.5 eV. El silicio cristalino, c-Si tiene un ancho de banda de 1.12 eV y se necesitan entre 200 y 400 μm de espesor para absorber una gran parte del espectro solar. El silicio tiene una transición indirecta; es decir, el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia en el espacio de los momentos^[8]. Requiere una mayor energía E_g para la transición hacia el mínimo de la banda de conducción. Este cambio de momento es inducido mediante vibraciones térmicas en la red, es decir, un fonón, el cual puede ser absorbido por la red desde el exterior o emitido por el fotón incidente debido a la disipación del exceso de energía. Por esta razón el proceso de absorción de la luz en un semiconductor de gap indirecto es de menor probabilidad que uno de gap directo debido a que implica la participación de dos diferentes partículas para la transición intrínseca (fotón y fonón).

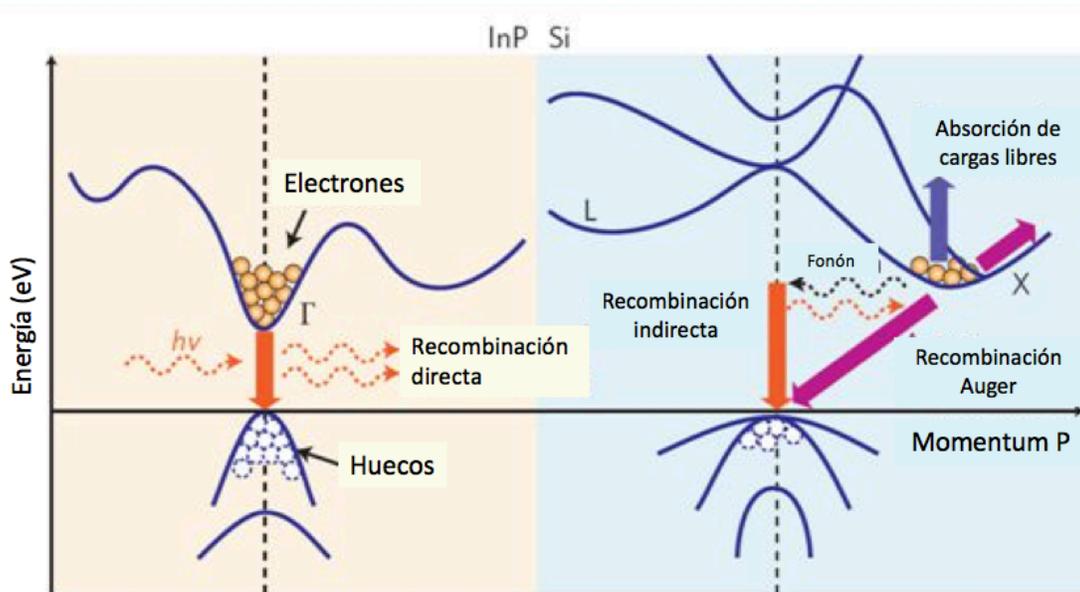


Figura 1.- Modelo de bandas, a la derecha Gap directo por ejemplo: InP, GaAs, y a la izquierda Gap indirecto para el silicio Si y Ge^[7].

1.5 El gap y la estructura amorfa del silicio

El Si en su fase amorfa tiene un desorden estructural, lo cual implica que exista una menor movilidad de portadores en comparación con el c-Si, por lo tanto, estos desordenes

estructurales implican que no exista un gap bien definido. Este desorden implica diferentes longitudes de enlaces, no tiene orden de largo alcance, presenta sitios de coordinación incompletos y diferentes ángulos de enlaces. Al tener diferentes longitudes de enlaces y orientaciones, ocasiona estados electrónicos permitidos dentro del gap llamados estados localizados y a su vez generan también estados de colas de banda. Se puede decir que no hay un gap directo o indirecto en un material amorfo, es decir existe un gap de movilidad, el cual está formado por estados localizados y delimitado por los extremos de movilidad y es cuantitativamente similar a una brecha prohibida de absorción óptica.

El gap óptico del silicio amorfo esta desplazado a una energía mayor entre 1.6 y 1.9 eV. Por lo tanto, el coeficiente de absorción es alto y absorbe en la región del visible mucho más que c-Si, por eso basta con tener un pequeño espesor de silicio amorfo ($\leq 1 \mu\text{m}$) para absorber la radiación solar. Los semiconductores amorfos tienen defectos debido a la gran cantidad de enlaces rotos o libres (dangling bonds). Una forma de mitigar y/o saturar estos enlaces rotos es mediante la introducción de hidrógeno durante los procesos de preparación del material para saturar los dangling bonds y de esta manera se disminuyen los defectos en el material^[9].

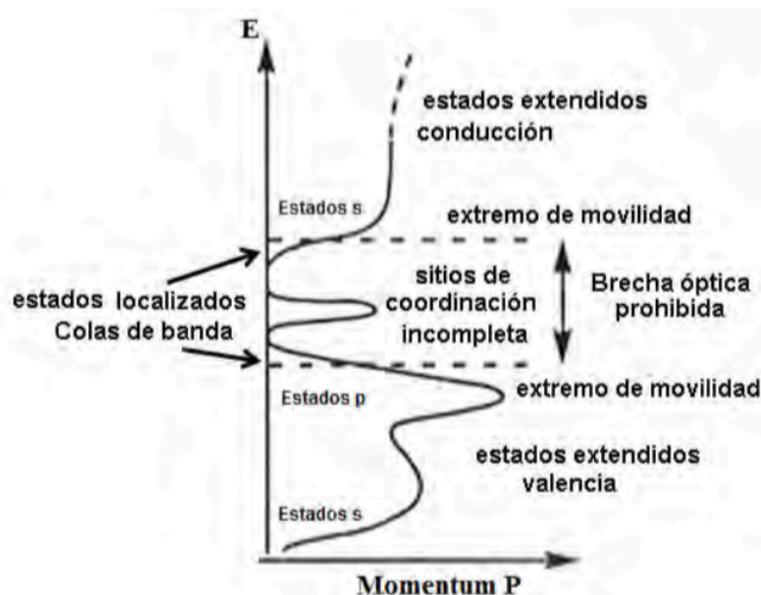


Figura 2.- Se observa el esquema del Gap de movilidad de un semiconductor amorfo.

1.6 El efecto Staebler Wronski

El efecto Staebler Wronski consiste en una degradación de las propiedades optoelectrónicas del a-Si:H durante una exposición prolongada a la luz. Éste es uno de los problemas más importantes en las celdas solares fabricadas con películas delgadas de silicio amorfo debido a que sus propiedades son metaestables, lo que limita la longitud de difusión y la movilidad de los portadores de carga, provocando un deterioro del material^[10]. Este efecto se ve reflejado en un decaimiento de la conductividad después de la exposición prolongada a la luz.

La creación de defectos son causados por una exposición prolongada a la luz solar, se produce una efusión de hidrógeno desde la matriz de silicio amorfo hacia la superficie y esto origina centros de recombinación dentro del gap óptico. Cuando el a-Si:H está expuesto a la radiación solar, la densidad de enlaces (Db) se incrementa hasta la saturación. Este proceso es reversible y un tratamiento de recocido a bajas temperaturas en atmósfera de hidrógeno hace que el material regrese a su estado original. En el año de 1976 Staebler y Wronski^[11] reportaron que en condiciones de exposiciones de periodos largos a la luz solar, hay un decremento en la fotoconductividad y conductividad en oscuro del a-Si:H. Staebler y Wronski sugieren que este fenómeno se debe al incremento reversible en la densidad de estados actuando como centros de recombinación dentro del gap óptico.

1.7 Propiedades ópticas de los semiconductores

El trabajo primordial de una celda solar consiste en la fotogeneración de portadores de carga (pares electrón-hueco), generados por la absorción de la radiación solar. Una de las propiedades físicas más importantes de los materiales utilizados en la fabricación de una celda solar es el coeficiente de absorción del semiconductor, el cual determina, dependiendo de este coeficiente de absorción, el espesor de los materiales utilizados en la fabricación del dispositivo fotovoltaico. Se define el coeficiente de absorción para un material semiconductor como la disminución relativa de la intensidad de luz $I(\lambda)$ a lo largo de su trayectoria de propagación, y su ecuación es^[3]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{d[I(\lambda)]}{dx} \quad \text{Ec. (2)}$$

El coeficiente de absorción disminuye con el aumento de la longitud de onda, lo cual define una longitud de onda de corte λ_c ^[7] y se calcula con la ecuación (3), donde λ_c está en nm y E_g representa el ancho de la banda prohibida del semiconductor. A partir de esta longitud de onda de corte el semiconductor es transparente frente a la radiación y la absorción es prácticamente cero.

$$\lambda_c = \frac{1240}{E_g} \left[\frac{eV \cdot nm}{eV} \right] \quad \text{Ec. (3)}$$

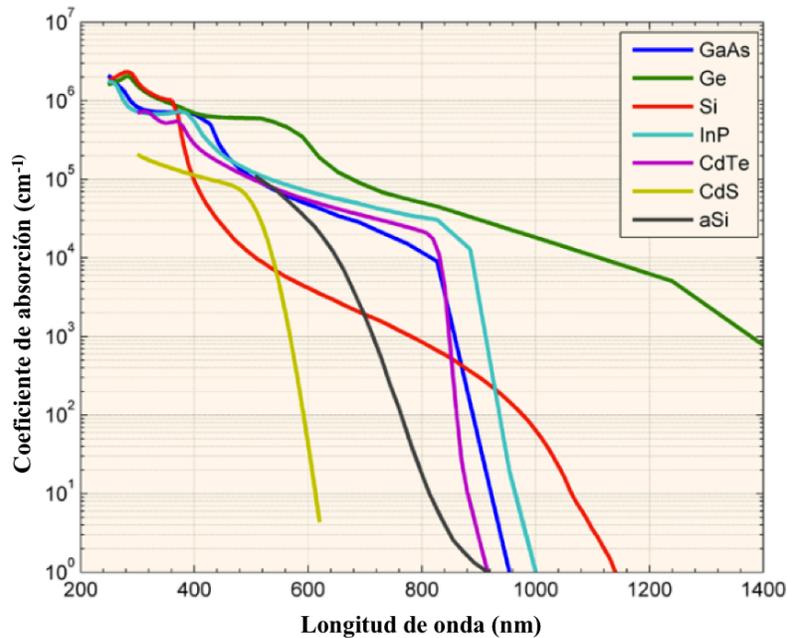


Figura 3.- Coeficiente de absorción de diferentes semiconductores^[12].

1.8 Modelo para transiciones intrínsecas

Las transiciones intrínsecas entre banda de valencia y banda de conducción se pueden llevar a cabo de dos formas diferentes: transición directa y transición indirecta, y dependiendo del tipo del material se tendrá un Gap diferente. Para las transiciones directas se cumple la

conservación de momento y es exclusivamente una transición vertical en el espacio de momentos (E vs $\hbar k$), debido a que la longitud del vector k de la luz, $k = 2\pi/\lambda$ es menor que la zona de Brillouin. El coeficiente de absorción para transiciones directas se determina por [13].

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec. (4)}$$

1.9 Impurificación de Silicio

Se puede incrementar la concentración de los portadores de carga en un semiconductor intrínseco, si se aumenta la temperatura o si el semiconductor es sometido a un proceso de impurificación. El silicio es un elemento que pertenece al grupo IV de la tabla periódica, tiene 4 electrones en la capa de valencia. Al agregar átomos de fósforo (Grupo V de la tabla periódica) de manera sustitucional a la red cristalina de silicio, no se desbalancea la neutralidad eléctrica debido a que el átomo introducido es neutro, pero se queda un electrón libre, la energía necesaria de este electrón para separarse del átomo es menor que la necesitada para romper los enlaces en el semiconductor. Por lo tanto, el material resultante presenta un exceso de electrones y se produce un semiconductor tipo n , los electrones en este caso son los portadores mayoritarios y los huecos los minoritarios. Por otro lado, cuando en la red de silicio se incorporan átomos de boro (grupo III de la tabla periódica), al enlazarse con el Si se genera una ligadura rota (hueco) que busca tomar electrones para completar su capa de valencia, en este caso los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones son los minoritarios^[14].

La solubilidad máxima de átomos de B o P que se puede incorporar en la red dependerá de cada material y muy fuertemente de la temperatura, para el caso del silicio cristalino se tiene una solubilidad máxima de átomos de B del orden de $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y de fósforo de $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [14], esto entre los 900 y 1100 °C. Un problema fundamental en el caso del silicio polimorfo es lo difícil que resulta impurificarlo de manera factible (tipo n y tipo p), debido a su alta densidad de defectos (1×10^{16} a $1 \times 10^{19} \text{ def/cm}^{-3}$) y por lo tanto a pesar del exceso de electrones o huecos estos son compensados por el número de sitios disponibles para su recombinación.

1.10 Funcionamiento de una celda solar

Actualmente las celdas solares están constituidas por diferentes tipos de semiconductores, los cuales tienen la función de absorber parte del espectro electromagnético de la luz solar y generar potencia eléctrica. Este mecanismo se lleva a cabo gracias a la unión pn . La unión pn , tiene la capacidad de separar y coleccionar a los portadores de carga generados por absorción; y además permite conducir la corriente eléctrica generada en una dirección específica^[15].

Cuando un semiconductor tipo n se une con un semiconductor tipo p se forma una discontinuidad abrupta, se genera un gradiente de concentraciones entre los semiconductores, causado por tener una mayor cantidad de electrones en el semiconductor tipo n , mientras que el otro semiconductor tipo p tiene una mayor cantidad de huecos. El gradiente de concentración de electrones del lado n impulsa a los electrones hacia el lado p , donde $n = n_p$ mediante la difusión. Al difundirse y entrar en el lado p , los electrones se recombinan con los huecos del lado p . Esto sucede con los portadores más cercanos a la unión. Los electrones que se difunden hacia el lado p dejan una concentración de iones donadores cargados positivamente (N_D^+) en el lado n . De manera similar, debido al gradiente de concentración los huecos del lado p ($p = p_p$) se difunden hacia el lado n ($p = p_n$), dejan una concentración de iones aceptores cargados negativamente en el lado p (N_A^-). Este fenómeno genera la formación de una región de carga espacial alrededor de la unión, también conocida como región de agotamiento porque no hay portadores dentro de esta zona.

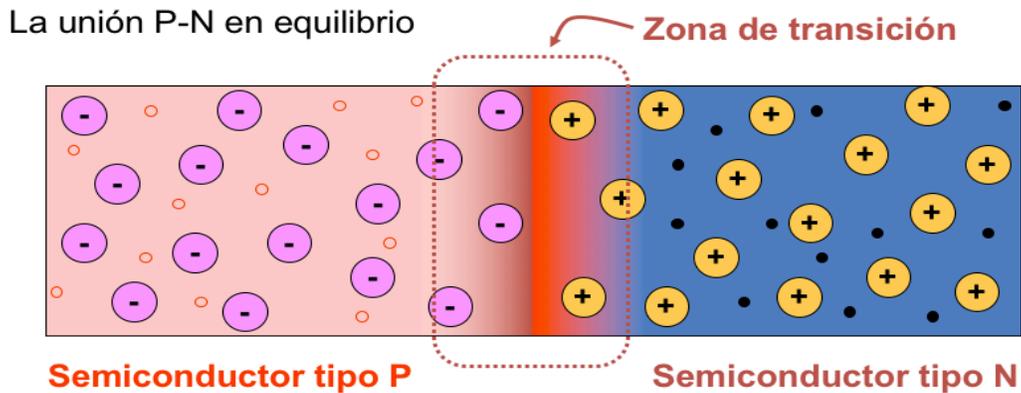


Figura 4.- Cuando se une un semiconductor tipo p con un tipo n aparece una zona de carga espacial denominada “Zona de agotamiento” que actúa como una barrera que impide el paso de los portadores mayoritarios.

Se forma un campo eléctrico interno debido a la existencia de estos iones, y la dirección de este campo eléctrico va de los iones positivos a los iones negativos. Cuando se encuentra en equilibrio térmico este campo eléctrico interno arrastra a los portadores de carga en dirección opuesta a su difusión, y aumentará hasta alcanzar un equilibrio, es decir, cuando la cantidad de electrones difundiendo al lado p esté balanceada por la cantidad de huecos arrastrados hacia el lado n . De manera similar, para los huecos que se difunden al lado n están balanceados por la cantidad de electrones arrastrados hacia el lado p . El campo eléctrico interno representa una barrera para los electrones en el material n y los electrones lejanos a ella no puedan difundirse hacia el material p . El mismo caso ocurre con los huecos no se difunden hacia el material n .

Al incidir la luz solar sobre la celda y un fotón es absorbido por el material semiconductor, se promueve un electrón del nivel más bajo de energía hacia la capa de valencia generando un par electrón-hueco, el cual es separado por la presencia del campo eléctrico generado en la unión pn del material. Cuando la unión pn se polariza en directa, se coloca la terminal positiva de una fuente a la región p y la terminal negativa a la región n , la región de carga espacial y la altura de la barrera de potencial empiezan a disminuir. Por lo tanto, se crea un exceso de inyección de portadores minoritarios. Los electrones se difunden al lado p y los huecos se difunden hacia el lado n . Por lo que la corriente mayor se puede expresar por la ecuación de Shockley^[13].

$$I = I_o \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] \quad \text{Ec. (7)}$$

Esta corriente se crea por el fenómeno de difusión, donde I_o es la corriente de saturación, k la constante de Boltzman y T es la temperatura. La celda solar tiene un intervalo determinado por el ancho de banda prohibida del material, no puede absorber de la radiación electromagnética fotones con energía menor que este ancho de banda. Si se absorbe un fotón con energía mayor al ancho de banda por el material este disipará la energía extra en forma de calor y esta energía no podrá ser utilizada para generar corriente. La literatura dice que el ancho de banda adecuada para la fabricación de celdas fotovoltaicas es de 1.43 eV^[14].

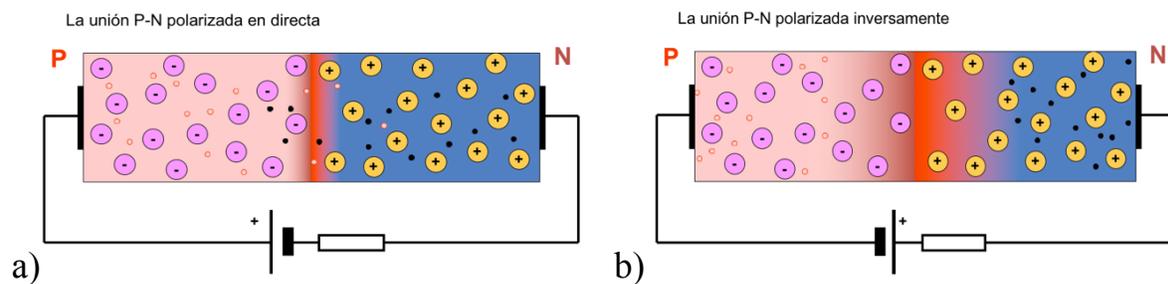


Figura 5.- a) La zona de transición se hace más pequeña y en consecuencia los portadores de carga pueden circular generando una corriente. b) Con polarización inversa la zona de transición se hace más grande y por lo tanto no hay una circulación de corriente.

La diferencia de potencial generada en la zona de agotamiento se calcula con la siguiente expresión:

$$V_{Bl} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde k es la constante de Boltzman, T es la temperatura, q es la carga del electrón, N_a es la concentración de aceptores en el material tipo p y N_D es la concentración de donadores en el material tipo n . Estas dependen de la solubilidad del átomo dopante dentro

del material semiconductor. Con n_i es la concentración intrínseca de portadores. Esta concentración depende de la energía E_g en el material y de la temperatura.

Al tener un campo eléctrico dentro de la unión, este favorece la movilidad de los portadores minoritarios, esto se conoce como la movilidad de arrastre. Para el caso de los electrones como portadores minoritarios dentro de material tipo p , serán arrastrados hacia el tipo n , mientras que los huecos del material tipo n tendrán un arrastre hacia el tipo p . Por otro lado, en algunos casos los portadores mayoritarios tienen la energía suficiente para atravesar la zona de agotamiento. Sin embargo, la suma de corriente generada por difusión de electrones y de huecos y por arrastre de electrones y huecos, en equilibrio es cero^[16].

1.11 Aplicación de una diferencia de potencial a la unión pn

Existen dos formas de aplicar una diferencia de potencial a una unión pn , la primera es la polarización inversa, que consiste en aplicar la terminal negativa al material tipo p y la segunda forma se llama polarización directa, consiste en aplicar la terminal negativa al material tipo n .

Si se polariza directamente el semiconductor, se provoca una disminución de la zona de agotamiento causado por la presencia de un campo externo opuesto. Al vencer esta barrera se observa una corriente neta que fluye en el material por difusión de los portadores mayoritarios. Cuando se polariza en inversa se provoca el aumento en el campo de la zona de agotamiento, esta barrera crece impidiendo el paso de la corriente dentro del material^[17].

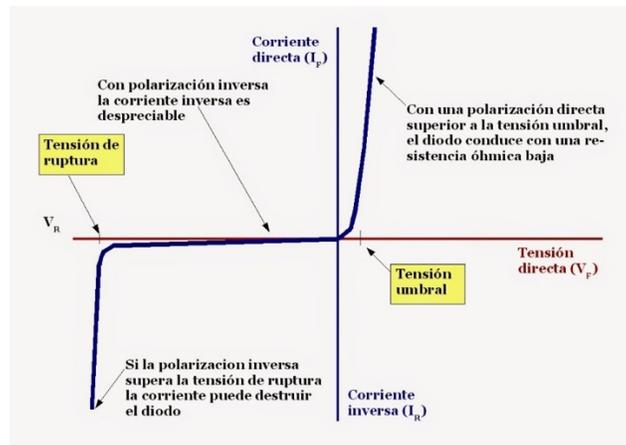


Figura 6.- Se observa la curva I - V de un diodo con diferentes polarizaciones.

1.12 Unión pn bajo iluminación

Si colocamos la unión pn bajo una fuente de iluminación, se crearán pares electrón-hueco dentro del dispositivo, cada formación de pares dependerá de la longitud de absorción del fotón incidente. Es decir, los fotones con mayor energía se absorben en una zona muy cercana a la superficie del material, y los fotones menos energéticos se absorben a una mayor profundidad del material^[17]. Esta profundidad de absorción es para cada longitud de onda la distancia promedio recorrida por el fotón antes de ser absorbido. Y se define la profundidad de absorción como el inverso del coeficiente de absorción.

Cuando un par electrón-hueco se genera en el material tipo p , al alcanzar la zona de agotamiento se separa debido al campo eléctrico. El hueco se va a la zona p y el electrón se va hacia la zona n . Entonces se acumulan los portadores y como consecuencia se crean un campo opuesto al de la zona de agotamiento (similar a una polarización directa) lo que provoca la generación de una diferencia de potencial conocida como voltaje de circuito abierto, V_{oc} . Para estas condiciones el valor de la corriente neta es cero. Por otra parte, en condiciones de cortocircuito (cuando el voltaje es cero), el campo de la zona de agotamiento mueve por arrastre a los electrones minoritarios generados dentro de la zona p hacia la zona n . De manera similar con los huecos minoritarios dentro de la zona n se mueven hacia la zona p . Esta corriente de corto circuito I_{sc} , fluye a través del conductor sin ningún problema debido

a que no hay potencial que se oponga. Cabe resaltar que en ningún caso existe una potencia entregada por el dispositivo.

La potencia entregada por el dispositivo se da cuando hay una resistencia de carga en el circuito diferente de infinito ($I = 0$) o cero ($V = 0$). Es decir, en el caso en que esta el sistema en corto circuito, algunos portadores no podrán salir del diodo, esto genera una formación de una diferencia de potencial opuesta a la interna de la zona de empobrecimiento. Entonces se genera una corriente por difusión opuesta a la corriente por arrastre. La corriente a través de la resistencia de carga será menor a la corriente de cortocircuito ($I = I_{sc} - I_{Dij}$). La potencia entregada será la corriente generada multiplicada por el voltaje generado^[17].

1.13 Característica voltampérica de una celda solar

La curva característica de una celda solar bajo iluminación es la curva $I-V$ de un diodo en oscuridad. Al estar bajo iluminación la corriente oscura del diodo se le suma la corriente generada por la luz, se produce el efecto de desplazar la curva $I-V$ hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída del diodo.

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde I_o es la corriente oscura inversa del diodo, I_L es la corriente generada por la luz y n es el factor ideal del diodo, que generalmente varía entre uno y tres, k la constante de Boltzman, T la temperatura, V el voltaje y q la carga del electrón. A partir de la curva $I-V$, se utilizan varios parámetros para caracterizar a una celda solar como, la corriente de cortocircuito I_{sc} , el voltaje a circuito abierto V_{oc} , y el factor de llenado FF^[17].

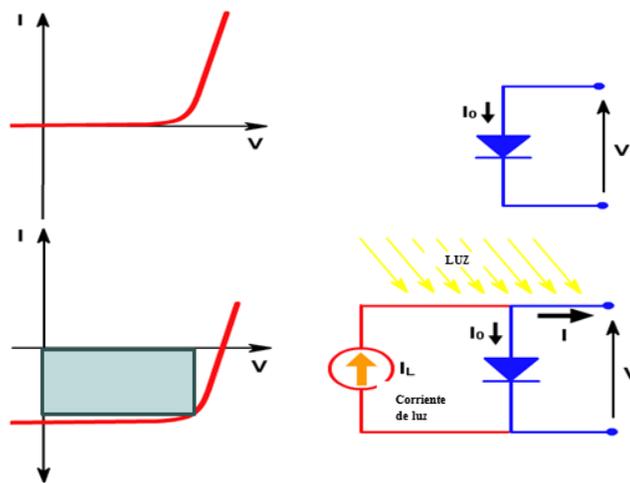


Figura 7.- Curva I - V de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación. Se observan los circuitos correspondientes para cada caso^[17].

1.14 Corriente de cortocircuito

La corriente de cortocircuito (I_{sc}) es la corriente que atraviesa la celda solar cuando el voltaje entre sus terminales es nulo ($V = 0$), esto ocurre cuando el dispositivo está cortocircuitado. El valor de la corriente de cortocircuito depende de la generación y absorción de los portadores creados por la luz, donde tenemos, $I_{sc} = I_L$. Por lo tanto, la corriente de cortocircuito es el máximo de corriente que puede ser generado por la celda solar y depende del número de fotones que son absorbidos y de cuántos pares electrón-hueco llegan a la zona de agotamiento^[17].

La corriente de cortocircuito depende de varios factores:

- El área de la celda solar.
- El número de fotones incidentes.
- Las propiedades ópticas del material semiconductor (cuánto absorbe y cuánto refleja la luz solar).
- Propiedades eléctricas del material semiconductor, la recombinación de volumen y superficial de los portadores.

1.15 Voltaje a circuito abierto

El voltaje a circuito abierto (V_{oc}) es el máximo voltaje que aparece entre los terminales de la celda solar y ocurre para los valores de corriente nulos ($I = 0$). El voltaje a circuito abierto es consecuencia de la polarización en directa de la unión pn cuando la luz incide sobre la celda solar se genera una corriente dada por la ec. (9). Entonces la corriente se hace cero, y el voltaje a circuito abierto viene expresado por:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_o} + 1 \right) \quad \text{Ec. (10)}$$

Nótese que V_{oc} depende del inverso de la corriente de saturación. Es decir, que el valor de V_{oc} está fuertemente condicionado por los valores I_o , este valor puede variar en diferentes órdenes. Es decir, la corriente inversa de saturación depende fuertemente de los mecanismos recombinativos, de procesos en los cuales los pares electrón-hueco se recombinan antes de participar en la corriente de conducción. Si menos portadores se recombinan menor será la corriente inversa de saturación y mayores valores se obtienen del voltaje a circuito abierto. También, el valor del voltaje de cortocircuito depende del Gap óptico, mientras mayor sea el valor de este, mayor es el valor de V_{oc} . En conclusión, si se tiene una mayor brecha energética en el semiconductor será menor I_{sc} y mayor será V_{oc} ^[17].

1.16 Factor de llenado

Los máximos valores de corriente (I_{mp}) y voltaje (V_{mp}) de que se puede extraer de una celda solar son la corriente de cortocircuito y el voltaje a circuito abierto. Es importante encontrar en la curva $I-V$ un punto en la curva donde el producto $I*V \neq 0$ y posea un máximo valor. El factor de llenado es un parámetro que determina la potencia máxima que se obtiene de una celda solar para una radiación solar dada y se define como:

$$FF = \frac{I_{mp} * V_{mp}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad \text{Ec. (11)}$$

El factor de llenado indica gráficamente la cuadratura de la curva $I-V$ siendo el producto $I_{mp} * V_{mp}$ la mayor área del rectángulo que se puede insertar bajo la curva. En la siguiente figura se muestra la dependencia $I-V$ graficada en el primer cuadrante por simple comodidad^[17].

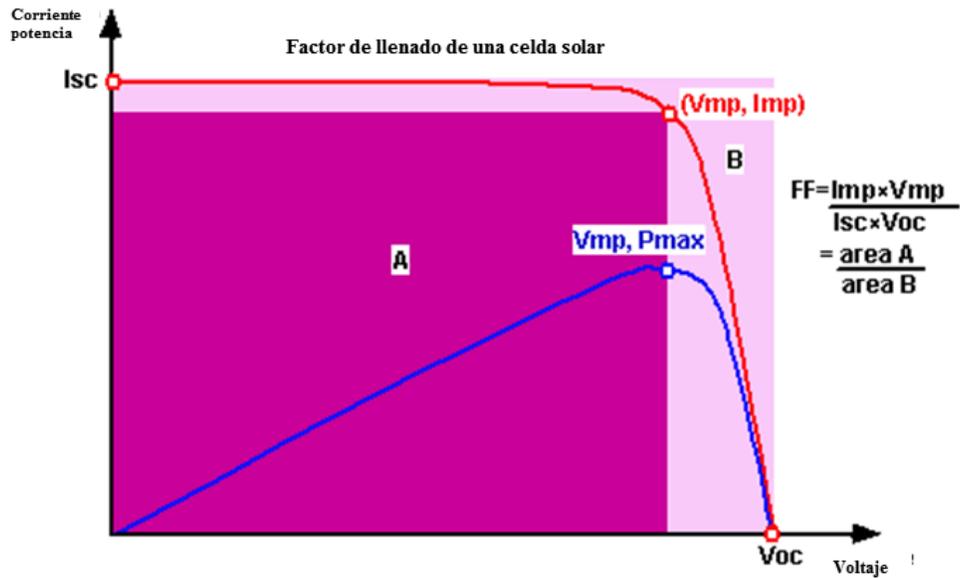


Figura 8.- Por convención se utiliza la curva $I-V$ en el primer cuadrante. La línea roja es la curva $I-V$ y la curva de potencia contra voltaje la línea azul. El área A es el producto de $I_{mp} * V_{mp}$ (área roja) en tanto el área B es el producto de $I_{sc} * V_{oc}$ ^[17].

2 Técnicas experimentales

2.1 Depósito químico en fase vapor asistido por plasma directo (PECVD)

Anteriormente nuestro grupo de investigación en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM ha venido trabajando en depositar películas delgadas de silicio con distintos precursores de silicio (SiH_4 , SiF_4 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4) mediante la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD siglas en inglés)^[7,18-21]. La ventaja de este sistema es que se pueden hacer depósitos y tener el control de ciertos parámetros como: temperatura, presión, flujos de dilución de gases, polarización del electrodo, potencia del plasma, geometría del reactor, etc. Estos parámetros son muy fáciles de controlar, además de ser una técnica reproducible y escalable, se obtienen películas de buena calidad^[22,23].

El sistema está constituido por dos placas paralelas de acero inoxidable de 126 cm^2 separadas a una distancia entre ellas de 1.5 cm. El electrodo colocado en la parte de abajo está conectado a una resistencia, esto permite aumentar su temperatura y calentar la muestra colocada sobre esta placa. Los gases se inyectan de forma axial, colocados en paralelo a los sustratos. Existe una fuente de radiofrecuencia RF de 13.56 MHz que genera un plasma entre las dos placas que forman el depósito sobre el sustrato.

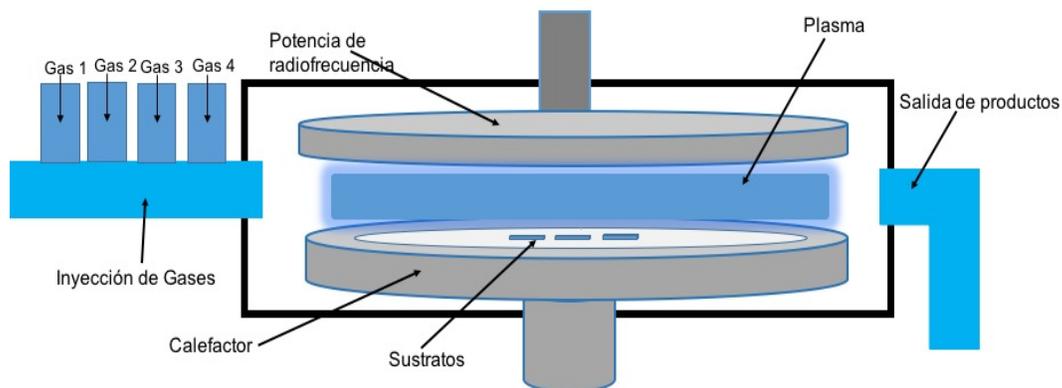


Figura 9.- Se muestra un esquema del sistema de depósito PECVD.

Para realizar estos depósitos se utilizaron los siguientes gases: El gas diclorosilano (utilizado como gas precursor del silicio), argón, hidrógeno y fosfina con el objetivo de añadir átomos de fósforo en la red de silicio y volver el material tipo *n*. Los flujos de gas son regulados mediante un controlador de flujo másico. El sistema de PECVD cuenta con una bomba mecánica de paletas rotatorias que crean un vacío primario en la cámara de depósito, después se realiza un alto vacío (10^{-6} Torr) con una bomba turbomolecular. Durante el depósito, una bomba *Roots* evacua los gases de desecho y garantiza la presión de trabajo. En el interior del sistema se encuentra una válvula de garganta automática que permite controlar de manera estable la presión de la cámara bajo bombeo del sistema mecánica-roots.

Los parámetros de depósito que se fijaron para la obtención de películas tipo *n* son: Temperatura del sustrato, tiempo de depósito, flujo másico de cada gas, presión de la cámara y potencia de RF. Cada uno de estos parámetros de crecimiento influyen directamente sobre las propiedades de las películas. Los depósitos se realizaron sobre diferentes sustratos como: obleas de silicio cristalino (100) tipo *p* (1 a 5 *ohm-cm*) y tipo *n* de alta resistividad (>250 *ohm-cm*) y placas de vidrio, para realizar diferentes caracterizaciones. Antes del depósito todos los sustratos se limpian con tricloroetileno, en el caso del silicio tipo *n* se realiza un ataque con solución tipo “p” (contiene ácido fluorhídrico HF y ácido nítrico) para remover el óxido nativo, por último, se utiliza acetona y alcohol isopropílico para remover polvo y grasa en la superficie del material.

2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR consiste en hacer inducir un haz de luz monocromático e infrarrojo en la muestra. Cuando el haz de la luz interacciona con la materia, se puede determinar el tipo de enlace que existe gracias a los valores fijos de energía que hay en los modos de vibración de las moléculas. En algunos casos estas vibraciones pueden variar dependiendo del tipo de molécula, por lo que se presentan rangos de energías diferentes para cada elemento que compone la muestra; es decir, cada elemento tiene un modo de vibración característico al absorber la luz infrarroja. Estas vibraciones corresponden a cambios de energía producida por rotaciones y vibraciones de las moléculas.

Esta técnica se utiliza para obtener información del tipo de enlace, configuración y concentración de los átomos que existen en el material (Si-H, Si-O, Si-Cl, Si-Si). El infrarrojo presenta 3 zonas: infrarrojo cercano ($0.78 < \lambda (\mu\text{m}) < 2.5$), infrarrojo medio ($2.5 < \lambda (\mu\text{m}) < 25$) e infrarrojo lejano ($25 < \lambda (\mu\text{m}) < 50$), la zona de interés está ubicada en el infrarrojo medio. La luz IR proviene de una cerámica calentada a determinada temperatura, se transforma con el interferómetro de Michaelson en un interferograma que es una función de la distancia recorrida por el espejo móvil. Después de atravesar la muestra éste se transforma en un espectro que es el inverso de la distancia, mediante una operación matemática llamada Transformada de Fourier^[16].

Con la técnica de FTIR se puede determinar la composición química de las películas y además su degradación, mediante mediciones periódicas de su estado de oxidación de la película. La técnica de FTIR permite conocer la estructura de enlaces presentes en las películas depositadas tipo n , para cada banda existe un tipo de enlace en el material correspondiente a la frecuencia característica de vibración de las moléculas involucradas en cada enlace.

Tabla 1.- Modos vibracionales respecto a los números de onda correspondientes del Silicio^[24,25].

Enlace	Modos vibracionales	Número de onda (cm^{-1})
Si-Si	Respiración	460
Si-Cl	Estiramiento	584
Si_mH_n	Doblamiento	600-750
Si-O	Doblamiento	810
Si-O	Estiramiento	1000-1300
Si-H	Estiramiento	1900-2200
Si-P-H_n	Estiramiento	2276

2.3 Espectroscopía Raman

Esta técnica proporciona un estudio de la estructura molecular de la muestra sin que sea de tipo destructiva. Se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática en la muestra y una pequeña porción de la luz dispersada es analizada. La mayor parte de luz dispersada es la misma que la luz incidente (dispersión de Rayleigh) y no contribuye con información de la estructura o composición de la muestra. Pero existe una pequeña fracción de luz dispersada que presenta un cambio en su frecuencia; es decir, una pequeña fracción de la radiación incidente es dispersada inelásticamente produciendo cambios en la frecuencia que son característicos del material. Esta luz dispersada con frecuencias distintas a la radiación incidente ofrece información sobre la composición molecular y se conoce como dispersión Raman.

La dispersión Raman depende de la polarización de la molécula, debido a que la energía del fotón incidente interactúa con la nube de electrones de los átomos de la molécula. Pueden ocurrir dos casos de interés: primer caso, si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor al incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, al interactuar se obtiene un fotón dispersado que puede tener menor, igual o mayor energía al incidente en dependencia de su interacción con la red (fonones). Después de ir al estado excitado regresa a un estado base mayor al que tenía inicialmente. El fotón es dispersado con una frecuencia de $\nu_0 - \nu_r$ llamada la dispersión Raman Stokes. Segundo caso, si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor que la del incidente, se crea una transferencia de energía de la molécula al fotón; es decir, que la molécula antes de la colisión se encuentra en un estado de mayor energía y después de la colisión se encuentra en su estado vibracional fundamental. El fotón es dispersado con una frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ llamada dispersión Raman anti-Stokes. Esta técnica aporta información de la estructura que es utilizada para evaluar la fracción cristalina de las muestras de pm-Si:H. En general, se distinguen picos en tres regiones bien identificadas. El pico encontrado en 520 cm^{-1} se asocia a la presencia de silicio cristalino y las bandas alrededor de 480 cm^{-1} se asocian a la presencia de silicio amorfo. Por último, usualmente aparecen picos entre 500 cm^{-1} y 517 cm^{-1} los cuales se asocian a la presencia de nanocristales en el material.

Con las mediciones de espectroscopía Raman se pueden determinar las transiciones de silicio amorfo a cristalino, incluso las características de los granos con distintos tamaños. Se puede determinar la fracción cristalina mediante el análisis de los modos fonónicos ubicada entre la banda de 400 cm^{-1} y 550 cm^{-1} . Este análisis se logra mediante las deconvoluciones (Las gráficas con las deconvoluciones se muestran en el Anexo 6.2) de las contribuciones amorfas y cristalinas mediante la fórmula^[21]:

$$X_c = \frac{I_N + I_C}{I_N + I_C + yI_A} \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde I_{520} y I_{500} son las áreas de los picos localizados de 520 cm^{-1} y la región entre 500 cm^{-1} y 517 cm^{-1} . Y se relaciona y a la sección transversal de absorción de la fase amorfa a la fase cristalina, en el caso de la películas de pm-Si:H $y=0.9$ lo cual considera una mayor excitación fonónica de la sección transversal de la matriz de silicio amorfo, respecto al cristalino^[24].

Por otro lado, para determinar el tamaño promedio de los nanocristales se utiliza el modelo de Richter et al. y Campbell et al. a partir de los picos obtenidos por la deconvolución de los espectros Raman. Este modelo se puede describir por esta ecuación^[18,27]:

$$\delta = 2\pi \left(\frac{2.24}{\Delta\omega} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde δ es el tamaño promedio de los nanocristales y $\Delta\omega$ es el valor del corrimiento que se localiza entre el pico nanocristalino y el pico cristalino.

2.4 Espectrofotometría a ultravioleta-visible (UV-visible)

La espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una técnica basada en la absorción de radiación electromagnética en el rango ultravioleta-visible ($\lambda \approx 200\text{-}800 \text{ nm}$) por parte de las moléculas de una muestra ya sea líquida o sólida. Esta absorción provoca transiciones electrónicas desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. En el caso de materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en

la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) del material. La espectrometría UV-visible es una técnica muy utilizada para determinar el borde de absorción (banda prohibida) de materiales semiconductores, que para el caso de materiales de banda prohibida directa corresponde a la diferencia entre el mínimo de la banda de conducción (BC) y el máximo de la banda de valencia (BV). Pero, en materiales amorfos existen estados localizados, producidos por el desorden en la red, entre la BC y la BV, por lo que la determinación exacta del valor del ancho de banda del gap óptico (E_g) es complicada.

A causa de esto existen varios métodos para la determinación de la banda prohibida. Los modelos mejor utilizados para determinar la banda prohibida en semiconductores amorfos son la brecha de iso-absorción y la brecha de Tauc. La brecha de iso-absorción es un valor obtenido empíricamente, definido como la energía en la cual el coeficiente de absorción $\alpha(E)$ alcanza el valor 10^4 cm^{-1} .

El otro método es llamado Banda de Tauc, asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo y la probabilidad de transiciones ópticas entre BV y la BC son independientes de la energía en un intervalo limitado y que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía. La banda de Tauc se obtiene a partir de la ecuación^[18,28]:

$$\alpha = \beta \frac{(E - E_g^{op})^n}{E} \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde α es el coeficiente de absorción para una longitud de onda determinada, E_g^{op} es el ancho de banda óptica del material y β es una constante, llamada pendiente de Tauc, que se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material y es un parámetro estructural. El valor del exponente n en la relación (14) puede ser un medio si la transición del electrón es directa o puede ser dos si la transición es indirecta. Este método es el mejor para estimar el ancho de banda prohibida en materiales semiconductores amorfos o polimorfos relacionados con el silicio.

El equipo utilizado fue el espectrómetro FILMETRICS F10-RT-UV propiedad del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Las medidas se hicieron en los sustratos de cuarzo.

El espectro obtenido fue la transmitancia T y se expresa mediante la relación (8):

$$\log T = \log \frac{I_T}{I_0} \quad \text{Ec. (15)}$$

Donde I_T es la intensidad de radiación transmitida y I_0 es la intensidad de radiación incidente. Para obtener el coeficiente de absorción se utiliza la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Ec. (16)}$$

La intensidad de radiación transmitida atraviesa la muestra absorbente de espesor d y α es el coeficiente de absorción de la película.

Utilizando la ley de Lambert-Beer que relaciona linealmente este parámetro con la absorbancia A , se puede obtener un espectro del coeficiente de absorción α , descrito por la relación^[27]:

$$A \propto \alpha(h\nu)d \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón absorbido, h es la constante de Planck y ν la frecuencia del fotón. Se puede aproximar el modelo de Tauc, sin tomar en cuenta la reflexión, ni la dispersión de la luz, en términos del coeficiente de absorción y la transmitancia o de la absorbancia medida en el rango de energía ($h\nu$) de los fotones que inciden en la película en la siguiente expresión:

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{1}{d} \log \frac{100}{T} \quad \text{Ec. (18)}$$

El modelo de Tauc es muy utilizado para obtener la brecha óptica prohibida efectiva E_g^{op} del semiconductor amorfo. Se grafica la energía del fotón $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$, y se hace un ajuste lineal sobre la región correspondiente a la zona de alta absorción de la gráfica. Se obtiene la relación:

$$y = mx + b \quad \text{Ec. (19)}$$

Los valores que se utilizan son b (intersección) y m (pendiente). Para sacar el gap de la muestra se divide menos b entre m, es decir:

$$E_g = -\frac{b}{m} \quad \text{Ec. (20)}$$

2.5 Perfilometría

Es muy importante determinar los espesores de las películas, ya que nos brinda información de diseñar la celda solar con un espesor determinado para cada una de las diferentes componentes. Para utilizar esta técnica se requiere construir escalones durante la síntesis de la película. Es una técnica de contacto que analiza superficialmente (2-D), hace un barrido mediante una punta en desplazamiento vertical del estilete golpeando la superficie haciendo un barrido lineal desde la zona sin película hasta la zona con depósito, pasando por el escalón, la punta detecta los cambios en altura, obteniendo así mediciones muy precisas de los espesores de las películas delgadas. Se utilizó para las mediciones un equipo Veeco Dektak 150, el equipo es propiedad del IIM-UNAM.

2.6 Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener la morfología superficial. Esta técnica se basa en la interacción local entre una punta generalmente de tungsteno y la superficie de una muestra. Proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial, además mide propiedades locales como son la altura, fricción, magnetismo, viscosidad, conductividad entre otras. Mide la topografía superficial, de modo, que hace un barrido con una punta de radio de curvatura de 10 a 60 nm que se localizan al final de un cantiléver, sobre una pequeña área de la muestra, lo cual proporciona imágenes.

Este microscopio trabaja en diferentes modos de operación para obtener la topografía de la superficie de la muestra; como Tapping, contacto e imagen de fase. Las fuerzas interatómicas (fuerza de Van Der Waals) entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver y simultáneamente un detector mide esta reflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. Para el análisis de las muestras de tipo *n* se utilizó la técnica de Tapping, también conocida como contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie^[24,30]. Las imágenes de AFM fueron obtenidas por un equipo Jeol JSPM-4210 con puntas de silicio MikroMasch NSC15 de radio de curvatura <10 nm, las imágenes fueron procesadas mediante el software WinSPM Version 407 (.22) y Gwyddion 2.55.

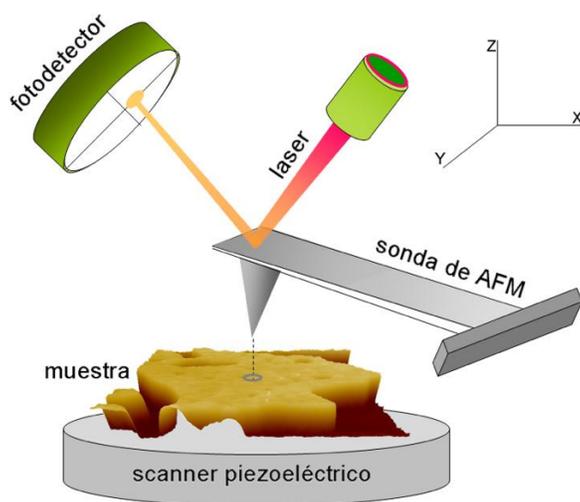


Figura 10.- Esquema del funcionamiento de un microscopio AFM^[29].

2.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es una técnica que ofrece la posibilidad de estudiar las estructuras atómicas de materiales como, metales, cerámicas, minerales, óxidos, semiconductores, estructuras complicadas y artificiales, defectos cristalinos (dislocaciones, vacancias), límites de grano, y así sucesivamente, hasta

determinar información del tipo de estructura cuantitativa a nivel Ångstroms. El funcionamiento físico del microscopio electrónico de transmisión es similar que el del microscopio óptico, la diferencia es que el microscopio electrónico utiliza un haz de electrones generados por un cañón electrónico, en vez de radiación visible y el haz de electrones es enfocado por lentes electromagnéticas. Las imágenes de alta resolución son creadas debido a el paso simultáneo de varios haces difractados junto con el haz transmitido, los electrones atraviesan la muestra y la amplificación es creada por las lentes electromagnéticas que forman una imagen sobre una placa sobre una pantalla sensible a impacto de los electrones. La técnica de HRTEM tiene una fuente principal de electrones y está constituida por una lente objetiva, lente intermedia, lente proyectora y lentes condensadoras. La lente objetiva aprovecha los haces transmitidos y difractados para crear una imagen de contraste y alta resolución, generalmente se conoce como imágenes de campo claro. El límite de resolución depende de la longitud de onda de los electrones^[30]:

$$\delta = 0.91Cs^{\frac{1}{2}}\lambda^{\frac{1}{4}} \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde Cs es la constante de aberración esférica y λ es la longitud de onda de los electrones. La longitud de onda de los electrones se puede cambiar al variar la energía cinética^[33,34].

$$\lambda_e = \frac{h}{(2meV)^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ |Å|} \quad \text{Ec. (22)}$$

Con λ_e la longitud de onda, h es la constante de planck, m la masa, e la carga del electrón y V es el voltaje de aceleración aplicado al haz de electrones.

Los investigadores Zworykin, Hiller y Snijder en 1942 desarrollaron las bases de la microscopia de transmisión de barrido (TEM), con una capacidad de amplificación de hasta 8000X. El primer microscopio con TEM alcanza una resolución de 50 nm. Actualmente, con esta nueva tecnología es posible aprovechar los electrones retrodispersados y los electrones secundarios emitidos por la muestra durante el bombardeo. Se forman imágenes a partir de la señal elástica que es colectada por el detector anular y señal inelástica que es colectada por

el espectrómetro. El número atómico Z , es proporcional a la sección transversal, a esta relación se le llama imagen de contraste $Z^{[35,36]}$.

Las caracterización morfológica y estructural de las películas de silicio polimorfo se obtuvo en un HRTEM marca JEOL, microscopio de emisión de campo (JEM-ARM200F), con un voltaje de aceleración de 200 KV, cerca del foco de Scherzer, con una aberración esférica de 0.5 mm y una resolución teórica de 0.20 nm.

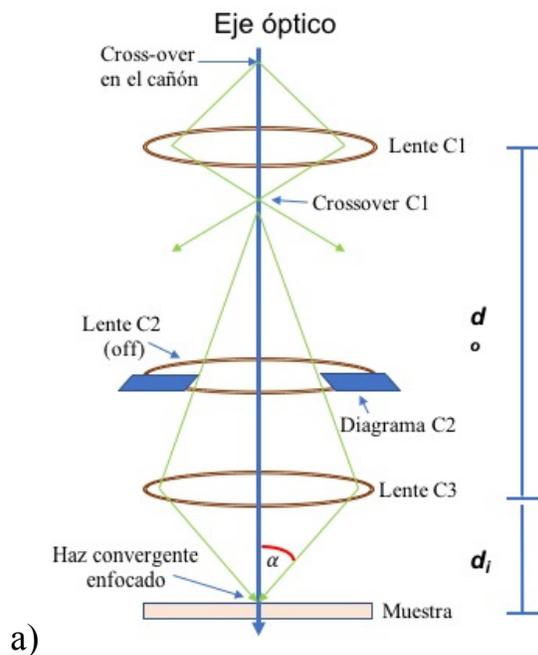


Figura 11.- a) Esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión, regularmente se utiliza en los TEM una lente C3 (objetiva superior) su función es coleccionar el haz de electrones, cuando se apaga C2 se obtiene una mayor área iluminada en la muestra. Los aumentos mínimos en la imagen del crossover del cañón esta dado por d_o/d_i . b) TEM del Instituto de Investigación en Materiales.

2.8 Evaporadora térmica

Consiste en una cámara que tiene la capacidad de crear un alto vacío, esto permite depositar contactos más eficientemente y sin la presencia de oxígeno. Se utiliza una canastilla de tungsteno y en la parte del centro se coloca pequeños bastoncitos de aluminio de alta

pureza. A través de la canastilla de tungsteno se pasa una corriente y voltaje hasta que el aluminio se empieza a evaporar, los átomos evaporados entran en contacto con la superficie del sustrato tipo p formando un crecimiento del contacto metálico.

2.9 Técnica de 2 puntas

Se utiliza esta técnica para obtener las propiedades de transporte de las películas delgadas. Para emplear esta técnica se requiere que el material tenga un depósito de electrodos, en este caso se depositaron electrodos de plata de alta pureza por la técnica de sputtering. De esta manera al conocer el espesor de la muestra y las dimensiones de los contactos óhmicos y utilizando la ley de Ohm, se pueden obtener las curvas de corriente en función del voltaje mediante la fórmula^[7]:

$$I = \frac{V}{R} = \frac{V W d}{\rho L} \quad \text{Ec. (23)}$$

Donde V es el voltaje entre electrodos, I es la corriente, ρ es la resistividad, W es el ancho de los electrodos, R la resistencia de la película, d el espesor de la película y L la separación entre los electrodos. Donde ρ también es de la forma:

$$\frac{1}{\sigma_0} = \rho = \frac{V W d}{I L} \quad \text{Ec. (24)}$$

2.10 Resistencias parásitas

La resistencia total de la muestra está compuesta de la resistencia de los contactos R_c , la resistencia de la interface contacto-muestra R_{sp} y la resistencia del semiconductor R_{sem} para el método de 2 puntas la fórmula es de la forma^[7]:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_c + 2R_{sp} + R_{sem} \quad \text{Ec. (25)}$$

La resistencia de los contactos como son de plata casi siempre es de $1.59 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ y se puede despreciar, pero la resistencia del contacto de la interface contacto-muestra puede ser grande y en realidad no se estaría midiendo la resistencia de la muestra de pm-Si:H sino la suma de estas dos. Sin embargo, las películas delgadas de pm-Si:H, tienen una alta resistividad aproximada de $4 \times 10^5 \Omega \text{cm}$. Además, se requiere de contactos con geometría bien definidos y un espesor de película uniforme. Por lo tanto, esta técnica es eficaz para muestras de alta resistividad de $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$.

La eficiencia de una celda solar es afectada por diferentes tipos de resistencias parásitas asociadas a la unión *pn*, estas resistencias afectan principalmente la corriente y el voltaje. La resistencia en serie (R_s) es la suma de las resistencias del material semiconductor y los contactos de metal, esta resistencia disminuye la corriente de corto circuito en una celda solar.

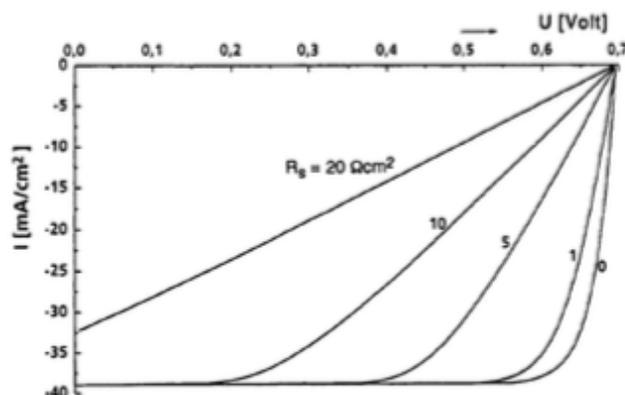


Figura 12.- Curvas de una celda solar I-V de una resistencia en serie^[36].

En la figura 13 se puede observar que al aumentar la resistencia son afectados principalmente los valores de la corriente de corto circuito (I_{sc}). Sin embargo, los valores del voltaje de circuito abierto no son afectados por la resistencia en serie. Por otro lado, existe una corriente de fuga en la unión *pn* asociada a una resistencia en paralelo (R_p), es causada por una recombinación de portadores en la unión *pn* que afecta directamente al V_{oc} . Si es pequeño el valor de la resistencia en paralelo, menor será el voltaje de circuito abierto. Sin embargo, la corriente de corto circuito no es afectada por el valor de esta resistencia^[36].

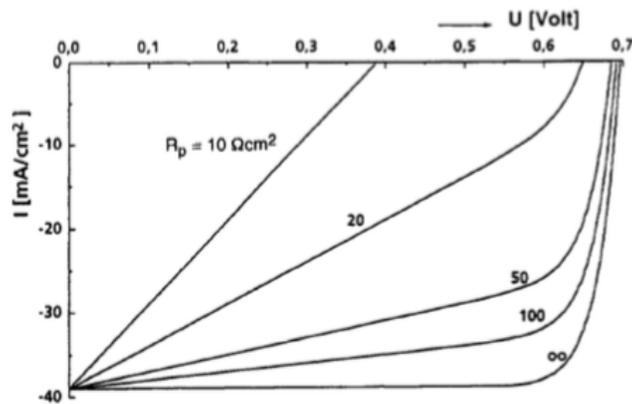


Figura 13. Comportamiento de curva I-V de una resistencia en paralelo para una celda solar.

En general, se consideran importantes tanto la resistencia en serie como la resistencia en paralelo debido a que influyen directamente en la disminución del factor de llenado. Por lo que las mediciones de las curvas I-V nos indicarían la deficiencia de fabricación de la unión pn y de los contactos metálicos superiores y posteriores colocados en el dispositivo HIT.

Las medidas eléctricas se realizaron en las muestras sintetizadas sobre silicio cristalino de alta resistividad tipo *p*, es altamente resistivo (1 a 5 Ωcm) para garantizar que la única conducción sea la película de pm-Si:H. Los electrodos de plata contienen una pureza de 99.99% y se depositaron con un sputtering a una presión de 1×10^{-3} Torr, una corriente de 40 mA y un tiempo de 15 minutos. Las medidas de los electrodos son 1 cm de largo, 0.5 mm de ancho y 1 mm de separación.

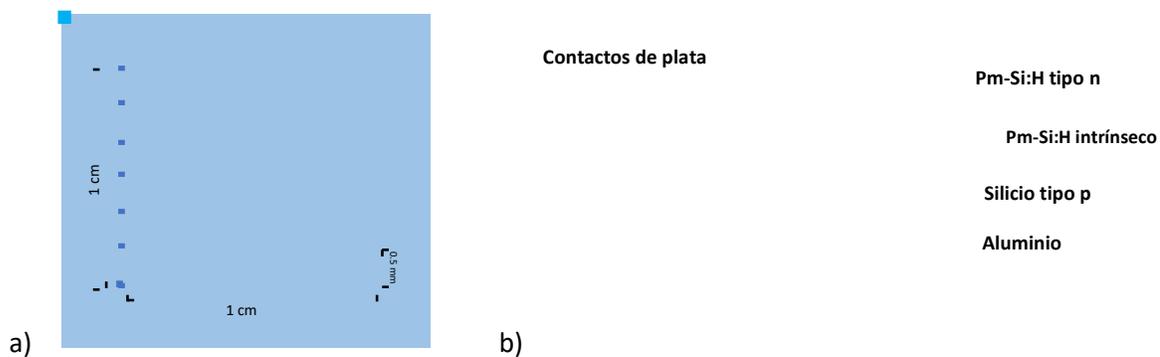


Figura 14.- a) Dimensiones de los contactos de plata depositados en la película de pm-Si:H tipo n. b) Configuración del dispositivo de una celda solar tipo HIT utilizado para pruebas de conductividad y fotoconductividad.

2.11 Corriente en un semiconductor

Si la unión pn se encuentra en equilibrio térmico, la temperatura y el nivel de Fermi (denotado E_F) son constantes en todo el dispositivo. El producto de la concentración de electrones n y de la concentración de los huecos p es independiente del dopaje y obedece la ley de acción de masas:

$$np = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{K_B T}\right) \quad \text{Ec. (26)}$$

Donde n_i es la concentración intrínseca (electrón o el hueco) del semiconductor, K_B es la constante de Boltzmann, y las densidades efectivas de los estados N_c y N_v están dados por:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e K_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h K_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad \text{Ec. (27)}$$

La constante de Planck y m_e y m_h son las masas efectivas de densidad de estados de los electrones y huecos^[37]. Existen diferentes concentraciones de corriente intrínseca como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Densidad de estados en la banda de conducción N_c y la banda de valencia N_v y la corriente de concentración intrínseca n_i para los semiconductores de Si, GaAs y InP^[37].

Material	N_c (cm ⁻³)	N_v (cm ⁻³)	n_i (cm ⁻³)
Si	2.8×10^{19}	1.04×10^{19}	1.0×10^{10}
GaAs	4.7×10^{17}	7.0×10^{18}	1.79×10^6
InP	5.7×10^{17}	1.1×10^{19}	1.3×10^7

2.12 Mediciones de corriente oscura y fotocorriente

Se obtuvieron dos condiciones de medición, una medida en oscuridad y otra bajo iluminación. Para medir las curvas I-V se utilizó un electrómetro programable modelo Keithley 2450, para las condiciones de iluminación controlada se utiliza un simulador solar de la marca Abet technologies modelo Sun 3000 AAA, la fuente luminosa tiene una lámpara de Xenón de 550 W que irradia una potencia de 100 mW/cm², emite en el espectro visible y tiene la capacidad de simular la intensidad de luz en condiciones atmosféricas de AM 1.5. Se utilizó una corriente muy baja para impedir que la corriente caliente las muestras. El voltaje se mide con un electrómetro que tiene una alta impedancia de entrada (10¹⁴ ohms).

2.13 Ecuación de transporte en semiconductores

Existen dos fuerzas fundamentales en el proceso de transporte de carga en un semiconductor: arrastre y difusión^[38]. La fuerza de arrastre se produce a la presencia de un campo eléctrico E , donde los electrones y huecos son arrastrados en sentido contrario al campo eléctrico; y el otro mecanismo es el resultado de la difusión de portadores, debido a la presencia de un gradiente de los mismo, dentro del semiconductor. La densidad de corriente de los electrones (J_n) y huecos (J_p), describe la cantidad de carga que atraviesa la unidad de superficie perpendicular al movimiento por unidad de tiempo y son descritas por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} J_n &= q\mu_n n\epsilon + qD_n \nabla n \\ J_p &= q\mu_p p\epsilon - qD_p \nabla p \end{aligned} \quad \text{Ec. (28)}$$

Donde n es la concentración de los electrones y p es la concentración de los huecos, q es la carga del electrón, ϵ es el campo eléctrico, μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos. D_n y D_p son constantes de difusión de los electrones y huecos respectivamente. El

primer término de cada ecuación corresponde a la deriva en el campo eléctrico ϵ , y el segundo término describe la difusión de los portadores. Se puede escribir la ecuación de la forma:

$$\begin{aligned} J_n &= -q\mu_n n \nabla \phi_n \\ J_p &= -q\mu_p n \nabla \phi_p \end{aligned} \quad \text{Ec. (29)}$$

Esta ecuación relacionada con el flujo de corriente es válida para un semiconductor con una composición homogénea y cuando depende de la concentración dopada. Además, para los semiconductores no degenerados, se relaciona las constantes de difusión con las de movilidad por la relación de Einstein:

$$D_n = \left(\frac{kT}{q}\right) \mu_n ; \quad D_p = \left(\frac{kT}{q}\right) \mu_p \quad \text{Ec. (30)}$$

2.14 Tiempo de vida de corrientes minoritarias

En caso de que los portadores minoritarios aumenten por encima de un nivel de equilibrio con una fuente externa, los portadores minoritarios en exceso decaerán de nuevo a esa concentración de portadores en equilibrio a través de un proceso de recombinación. Además, existe un proceso conocido como “la tasa de recombinación” que depende del número de portadores minoritarios en exceso. La tasa de recombinación es cero cuando no existen portadores minoritarios en exceso, depende del tiempo de vida y de la longitud de difusión de portadores minoritarios.

El tiempo de vida se define como el tiempo promedio en que un portador puede pasar en un estado excitado tras la generación de un electrón-hueco antes de que se recombine. Donde τ_n es el tiempo de vida de la corriente minoritaria (electrón) y una expresión análoga puede ser escrita para el tiempo de vida de los huecos τ_p en el material tipo n .

En un material con bajos niveles de inyección (el número de portadores minoritarios es menor que el dopaje) el tiempo de vida se relaciona con la tasa de recombinación:

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \quad \text{Ec. (31)}$$

Con τ tiempo de vida útil de los portadores minoritarios, Δn es la concentración en exceso de portadores minoritarios y R es la tasa de recombinación. El inverso del tiempo de vida es la suma de las diferentes contribuciones:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad \text{Ec. (32)}$$

En la mayor parte del material, los portadores se recombinan mediante recombinación radiativa, Shockley Read Hall (SRH) o tipo Auger. Donde el tiempo de vida del proceso Auger es una ecuación de la concentración de portadores y el coeficiente Auger C , para el silicio tiene un valor de $1.66 \times 10^{-30} \text{cm}^6/\text{s}$ ^[12].

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{CN_A^2} \quad \text{Ec. (33)}$$

El tiempo de vida es un buen indicador de la eficiencia de una celda solar y es una característica clave en la elección de materiales para uso en celdas solares. Se utilizó la técnica de dos puntas para obtener las medidas de fotosensitividad y fotoconductividad. La fotoconductividad ($\Delta\sigma$) la define la literatura como la diferencia entre la conductividad con iluminación σ_i y la conductividad en oscuridad σ_o es decir:

$$\Delta\sigma = \sigma_i - \sigma_o \quad \text{Ec. (34)}$$

Por otro lado, la fotosensitividad (S) determina como es afectada la conductividad del material expuesto a la luz. Se puede obtener la fotosensitividad (S) de dividir la fotoconductividad entre la conductividad en oscuro, es decir^[41,42]:

$$S = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} = \frac{\sigma_i - \sigma_o}{\sigma_o} \quad \text{Ec. (35)}$$



Figura 15.- Arreglo experimental para medir la conductividad en oscuro y bajo iluminación.

2.15 Producto $\mu\tau$ y longitud de difusión de los portadores minoritarios

Si se tiene un material poco conductor y se generan en exceso de portadores fotogenerados, $\Delta n \gg n_0$, la fotoconductividad se puede expresar en términos de la velocidad de generación G y el tiempo de vida de los portadores fotogenerados τ , en términos de los portadores minoritarios fotogenerados se obtiene la relación:

$$\frac{\Delta\sigma}{Gq} = \mu\tau \quad \text{Ec. (36)}$$

El producto “movilidad-tiempo de vida” ($\mu\tau$) es una medida de la sensibilidad del material para la fotoexcitación. También se puede obtener la fotosensitividad porcentual, mediante la relación^[41]:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \mu\tau (\%) \quad \text{Ec. (37)}$$

Las cargas fotogeneradas en una celda solar deben desplazarse hacia contactos de la celda. La distancia media que se desplaza un portador de carga minoritario que se mueve por difusión, antes de recombinar, se denomina longitud de difusión de los portadores

minoritarios L_{Dif} , parámetro importante en un semiconductor para aplicaciones fotovoltaicas. Entonces la longitud de difusión para electrones y huecos esta expresada por la relación 38^[41]:

$$L_{Dif} = \sqrt{D\tau} \quad \text{Ec. (38)}$$

Donde D , es el coeficiente de difusión, que es la facilidad con la que se difunden los portadores dentro del material debido al gradiente de concentración cerca de la superficie del material, τ el tiempo de vida^[44,45].

Se utiliza la fotosensitividad debido a que se relaciona con la longitud de difusión a través de los parámetros $D\tau$. Además, la longitud de difusión es directamente proporcional a la corriente de una celda solar. Por esta razón es suficiente con medir la fotosensitividad de la muestra para poder determinar sus propiedades electrónicas^[45,46].

3 Objetivos

3.1 Objetivo General

Obtener condiciones óptimas para la síntesis de películas delgadas de silicio polimorfo tipo n , por la técnica de PECVD, usando como gas precursor de silicio el diclorosilano y como impurificante el gas fosfina. Sintetizar un dispositivo fotovoltaico tipo HIT y determinar sus propiedades optoelectrónicas.

3.2 Objetivos Particulares

- Obtener los parámetros de depósito apropiados para sintetizar una película de silicio polimorfo intrínseco para ser utilizada como una capa pasivadora entre la unión pn .
- Caracterizar por diferentes técnicas las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de las películas de $pm-Si:H$, mediante diversas técnicas espectroscópicas.
- Determinar las condiciones de proceso adecuadas en la que se produzca películas dopadas con el gas fosfina por la técnica de PECVD.
- Fabricar heterouniones con diferentes grados de impurificación, observación y cuantificación del efecto fotovoltaico en estas estructuras utilizando la capa pasivadora entre la unión pn .
- Analizar las variaciones estructurales, ópticas y electrónicas inducidas sobre los dispositivos obtenidos, mediante diversas técnicas espectroscópicas.

4. Resultados y discusión

La eficiencia de una celda solar puede verse afectada por diversos factores. Entre estos existen pérdidas por recombinación superficial, que se relaciona directamente con la pasivación de la superficie, un punto clave en el funcionamiento de una celda solar tipo HIT. Se han desarrollado diversos tipos de pasivación superficial, sin embargo, en aplicaciones tecnológicas para uso en celdas solar, se tiene un gran interés en utilizar la técnica de PECVD debido a las ventajas que presenta, principalmente la fabricación de películas delgadas a bajas temperaturas^[45].

4.1 Estudio del pm-Si:H intrínseco como posible capa pasivadora

Las propiedades estructurales de las películas de silicio polimorfo se modificaron al cambiar cada uno de los parámetros de depósito y como resultado sus propiedades optoelectrónicas fueron afectadas. El objetivo de esta sección fue elegir la mejor película delgada de silicio polimorfo intrínseco que posteriormente se utilizará como una capa pasivadora intrínseca sobre un sustrato de silicio cristalino. Esta capa se acompañó de otra película impurificada, en este caso la película es impurificada con fósforo a partir de utilizar fosfina como gas precursor. Entonces, se requiere estudiar la calidad de la pasivación de las películas de silicio polimorfo intrínseco y las propiedades eléctricas de la película impurificada. Posteriormente, se optimizó los espesores de las películas delgadas de silicio polimorfo con el objetivo de crear un dispositivo tipo HIT.

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental del estudio de las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco hidrogenado realizados en este trabajo, se depositaron las películas delgadas sobre sustratos de silicio y vidrio con la técnica de PECVD. Se variaron los parámetros de depósito como el flujo de dilución de diclorosilano, hidrógeno y argón, así como la potencia del plasma, la temperatura del sustrato, la presión de la cámara y por último el tiempo de crecimiento de las películas con el propósito de obtener una matriz y estudiar sus diferentes propiedades.

Las películas de silicio polimorfo intrínseco se depositaron sobre silicio cristalino tipo n (100) en un sistema convencional PECVD de placas paralelas de área 126 cm² y 1.5 cm de separación, se activa la fuente con una radiofrecuencia (RF) de 13.56 MHz. En la tabla 3 se pueden observar los parámetros utilizados para el crecimiento de las muestras. Para ser más claros, los depósitos se realizaron con 6 diferentes diluciones de diclorosilano, 3 diluciones de hidrógeno y 2 diluciones de argón. También fueron utilizados 5 diferentes presiones dentro de la cámara de crecimiento, 6 diferentes potencias de la fuente de RF y 3 diferentes tiempos de crecimientos. Lo anterior se muestra de manera resumida en la siguiente tabla 3.

Tabla 3.- Se puede observar la matriz de las películas delgadas de pm-Si:H intrínseco.

Dilución SiH ₂ Cl ₂ (sccm)	Dilución H ₂ (sccm)	Dilución Ar (sccm)	Presión (Torr)	Potencia (Watt)	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
2.5			0.5	25		
5	50		0.75	50	350	2
7.5		10	1	75		
10	75		1.25	100		5
12.5		50		125	400	
15	100		2	150		20

En este presente trabajo se buscó obtener que las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco presenten propiedades estructurales y optoelectrónicas adecuadas en base a este nuevo material para un posible desarrollo de dispositivos de celdas solares tipo HIT. Por lo que estas muestras se analizaron en función de su estabilidad química, fracción cristalina y propiedades ópticas y electrónicas. Cada una de estas muestras fue analizada y comparada y algunas muestras no presentaron propiedades optoelectrónicas apropiadas, así como algunas presentaron un proceso de oxidación rápida, al estar en contacto con el medio ambiente, por lo que algunas si se pudieron caracterizar y otras no. En la siguiente sección sólo se discuten los resultados de las muestras con características adecuadas.

Tabla 4.- Parámetros de las muestras de pm-Si:H utilizadas para el presente trabajo.

Nombre de la muestra	Dilución SiH ₂ Cl ₂ (sccm)	Dilución H ₂ (sccm)	Presión (Torr)	Potencia (Watt)	Temperatura (°C)	Tiempo (MIN)
M39	15	100	1	25	400	20
M40	15	100	1	50	400	20
M48	15	75	1.25	50	400	20

En la tabla 4 se pueden observar los parámetros de las películas delgadas de pm-Si:H intrínsecas que presentaron mejores propiedades ópticas, de transporte y estabilidad. Se hizo un análisis muy exhaustivo en su configuración enlazante, así como la estabilidad del hidrógeno y oxígeno incorporado en los nanocristales y en la matriz amorfa. Cabe aclarar que se decidió sintetizar películas sin flujo de argón debido a que en trabajos previos de nuestro equipo de trabajo, se determinó que el uso del argón presenta una mayor rugosidad, debido al régimen de sputtering generado en el centro del plasma y además de no favorece el depósito de la película delgada.

4.2 Análisis de FTIR

La técnica de espectroscopia FTIR se utilizó para determinar los diferentes tipos de enlaces existentes en las muestras de pm-Si:H intrínseco, así como su estabilidad química. Algo que se busca en un material es la estabilidad química por tiempos prolongados al medio ambiente. Por lo que se realizó un seguimiento de la degradación de las películas midiendo las películas periódicamente. En la figura 15 podemos observar dos espectros: el espectro de color azul fue una medición adquirida al terminar la síntesis de las películas delgadas (película fresca). Por otra parte, el espectro de color verde representa la medida realizada 6 meses después de su síntesis. En cada gráfico se señala las posiciones específicas de los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces tipo Si-H, Si-O y enlaces de doblamiento tipo Si-O y Si_m-H_n.

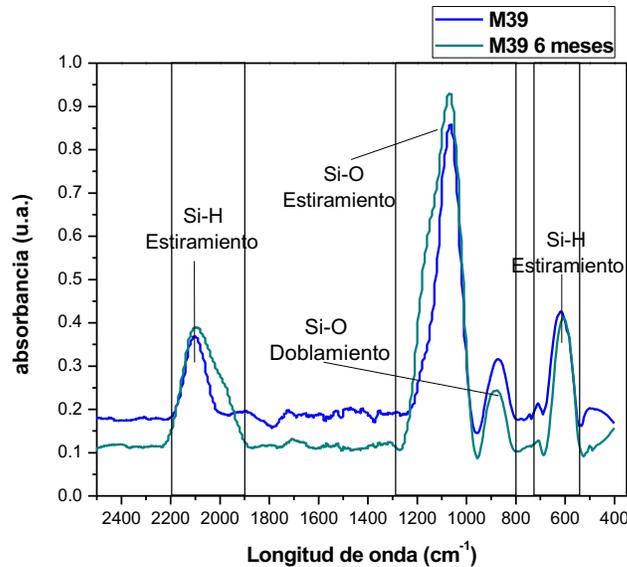


Figura 16.- Espectros de FTIR de la muestra M39 la primera medición fue realizada inmediatamente después de su depósito y 6 meses después.

El espectro de absorbancia de FTIR para las películas delgadas de silicio polimorfo se observa en la figura 16, 17 y 18. La figura 16 y 17 representa el espectro para las muestras sintetizadas con una potencia de 25 y 50 W, respectivamente. Sintetizadas con una dilución de 15 sccm de SiCl_2H_2 , con un flujo de 100 sccm de H_2 , presión de la cámara de 1 Torr, potencia de fuente 50 W, con una temperatura de sustrato de 400 °C y un tiempo de 20 minutos. En cada gráfica se señalan las posiciones específicas de los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H, Si-O y doblamiento Si-O y $\text{Si}_m\text{-H}_n$. Se puede observar en la figura 16 la presencia de los enlaces tipo estiramiento Si-H en la región de 1990 a 2200 cm^{-1} , estos modos de vibración están asociados con especies de monohidruros de silicio incorporados en la matriz amorfa^[19], los cuales son enlaces débiles y metaestables propensos a generar la degradación del material inducida por la luz^[48-53].

Por otro lado, se observa alrededor de 550-750 cm^{-1} la presencia de enlaces de vibración $\text{Si}_m\text{-H}_n$, enlaces asociados con la pasivación del silicio nanocrystalino en las películas delgadas de pm-Si:H, estos enlaces son muy estables y no crea centros de recombinación que afecten la conductividad^[54-56].

Además, para examinar la estabilidad química del material, el proceso de oxidación fue constantemente monitoreada y se encontró la presencia de los modos de vibración de estiramiento correspondientes a los enlaces de tipo Si-O, en la región de 1000 a 1200 cm^{-1} ^[50]. La presencia de esta banda es asociada a que el material presenta una estructura porosa, de modo que presenta un proceso de oxidación debido a reacciones de hidrólisis con la exposición del medio ambiente; es decir, existen enlaces de tipo Si-H y Si-Cl^[51] y con la humedad el enlace Si-H reacciona produciendo vapor de cloruro de hidrógeno HCl y en consecuencia deja sub-óxidos Si-O y Si-O₂ en la estructura^[52,53]. Esto se confirma al observar en la Fig.16 un incremento en la intensidad del espectro que se obtuvo a 6 meses después de su depósito.

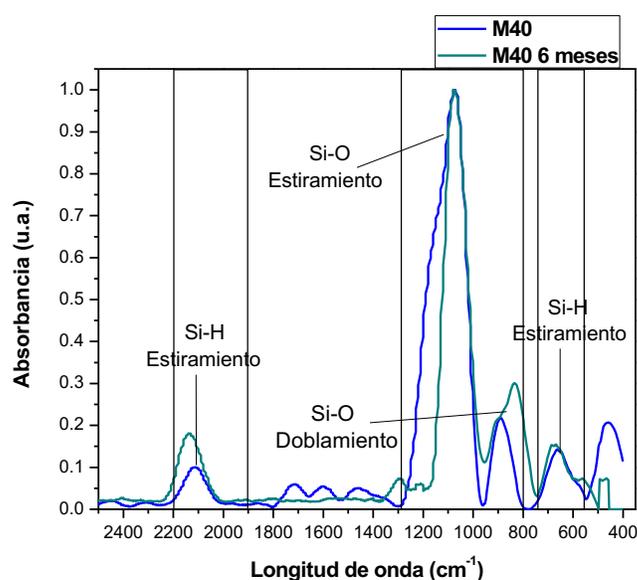


Figura 17.- Se observa los espectros de FTIR de la muestra M40, se indican las posiciones específicas de las bandas correspondientes a los modos de vibración.

En la figura 17 se muestra los espectros de absorción obtenidos por la técnica de FTIR de la muestra depositada con una potencia de 50W. Se distingue claramente la presencia de los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento para enlaces del tipo Si-H en la región de 1990 a 2200 cm^{-1} . Se aprecia un aumento en la intensidad del espectro obtenido 6 meses después de su síntesis. Además, en las dos mediciones se observa los enlaces de tipo doblamiento y estiramiento de Si-O, en la región de 810 a 1200 cm^{-1} . Como

se analizó anteriormente estos enlaces son los responsables de degradar la película debido a un proceso de hidrólisis cuando las películas son expuestas al medio ambiente, el oxígeno se incorpora a la película de silicio polimorfo de modo que forma enlaces Si-O^[52,57-59]. De la Figura 17 se puede observar que la película es muy estable, pues 6 meses después no se observa un incremento en los procesos de oxidación de la película, lo cual habla muy bien de su estabilidad química. Se puede observar también, la presencia de enlaces tipo doblamiento de Si_m-H_n en la región de 550 a 750 cm⁻¹, como ya se mencionó anteriormente, estos enlaces son los relacionados con la pasivación de la superficie de los nanocristales de silicio en la película^[54-56,60].

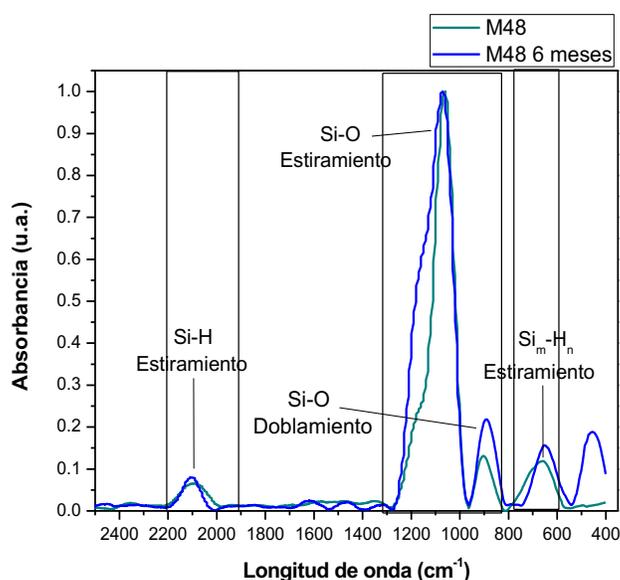


Figura 18.- Espectros obtenidos de FTIR de la muestra M48, el espectro de color azul fue la medición realizada enseguida de su síntesis y el espectro de color verde representa la medición realizada 6 meses después de su síntesis.

De manera similar que las gráficas anteriores, en la muestra M48 se puede notar la existencia de las bandas correspondientes a los modos de vibración de estiramiento para enlaces tipo Si-H en el rango de 1990 a 2200 cm⁻¹, se distinguen los picos asociados a enlaces de monohidruros de silicio incorporados en la matriz amorfa. En comparación con las demás muestras, se puede notar que no existe una variación en la intensidad del espectro obtenido a 6 meses después de su depósito. En el intervalo de 810 a 1200 cm⁻¹, se observa la presencia de enlaces de tipo doblamiento y estiramiento de Si-O. Como se analizó anteriormente, estos

enlaces son asociados a especies de monohidruros de silicio incorporados en la matriz amorfa^[19], enlaces débiles y metaestables propensos a generar la degradación de la película inducida por la luz^[48-53]. Por último, se observa entre 550 a 750 cm^{-1} la existencia de enlaces de tipo doblamiento $\text{Si}_m\text{-H}_n$ ^[54-56,60].

Para obtener mayores detalles de la estabilidad química de los enlaces de tipo estiramiento de Si-H, se hizo una deconvolución en la región entre 1900 a 2200 cm^{-1} . Con las áreas obtenidas se calculó el factor de estructura. La figura 19 muestra el análisis deconvolutivo para la muestra depositada con un flujo de 15 sccm de SiH_2Cl_2 y 100 sccm de H_2 , con 1 Torr y 25 watts con una temperatura de 400 °C y 20 minutos de depósito.

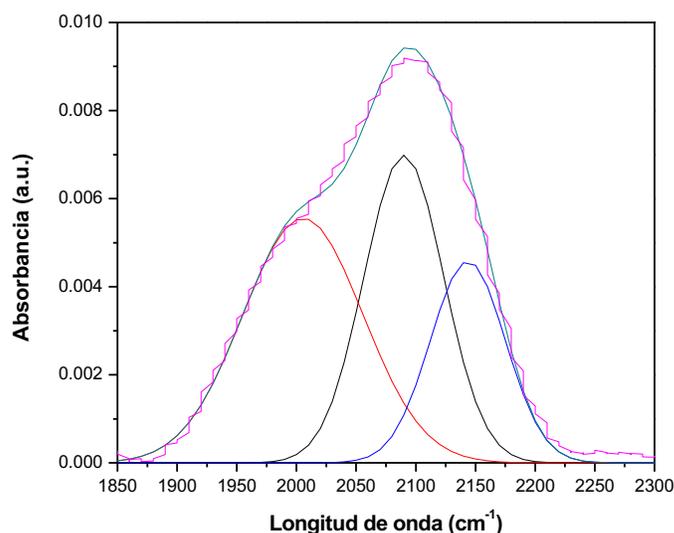


Figura 19.- Espectro de la muestra M39 medida 6 meses después de su síntesis. Representación del análisis deconvolutivo del espectro FTIR de todo el grupo de muestras.

De las áreas obtenidas de la deconvolución de los espectros de FTIR y utilizando la ec. 39 se calculó el factor estructura. Es decir, para el área calculada en la banda centrada en 2090 cm^{-1} (α_{2090}) representa polihidruros e indica que la estructura interna de la película contiene una mayor fracción de huecos. Para el área de la curva α_2 (lado izquierdo del centro 2090 cm^{-1}) representa a los enlaces aislados de monohidruros de enlaces Si-H en la matriz

amorfa y el área α_3 (lado derecho del centro 2090 cm^{-1}) corresponde a enlaces de poliméricos y trihidruros en la matriz amorfa^[49-53]. Se estima, con la siguiente relación:

$$\text{Factor estructura (\%)} = \frac{\int \alpha_{2090}}{\int \alpha_{2090} + \int \alpha_2 + \int \alpha_3} \quad \text{Ec. (39)}$$

4.3 Factor estructura

El factor de estructura está relacionado con el desorden en la red amorfa, es decir, si el material presenta un alto valor en el factor estructura la matriz amorfa tendrá un mayor desorden^[17,61]. La dilución de hidrógeno es un parámetro que influye en la estructura interna del material^[58]. Para las películas sintetizadas con diluciones de 100 sccm de H_2 se observa valores bajos en el factor estructura. Sin embargo, la muestra depositada con un flujo de 75 sccm de H_2 presenta un aumento considerable. Es decir, la muestra M39 presenta una variación del 32.7% al 35.5% con 6 meses de su síntesis. Para la muestra M40 se observa una variación del 30% al 28%.

Este resultado evidencia la variación en la cantidad de hidrógeno incorporado en la película delgada causado por un proceso de efusión y extracción provocado por especies cloradas. Además, la alta concentración de hidrógeno provoca que se incorpore más estrechamente a la red de pm-Si:H y a la superficie de los nanocristales de silicio, esto reduce la cantidad de hidrógeno débilmente enlazado en la matriz amorfa^[59]. Cabe señalar que para las muestras depositadas con una dilución de 100 sccm de H_2 , después de 6 meses de su depósito no varió su factor estructura, en comparación con la muestra depositada con un flujo de 75 sccm de H_2 , aumenta considerablemente el porcentaje de hidrógeno de 55.% a 84.5%.

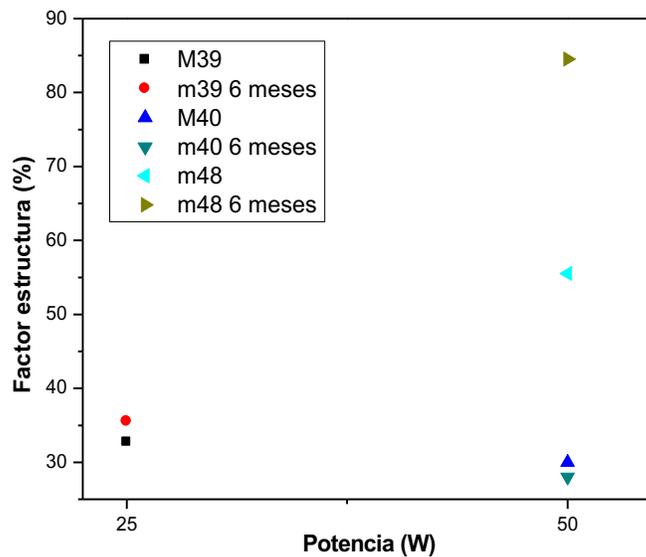


Figura 20.-Se muestra el factor estructura en función de la potencia para las muestras de silicio polimorfo intrínseco.

El oxígeno que se incorpora en las películas delgadas por una reacción de hidrólisis cuando son expuestas al medio ambiente, genera una nueva fase de óxido de silicio. Este proceso de oxidación da como resultado la modificación de las propiedades de la película, como el gap óptico. El aumento de la potencia de depósito da como resultado una mayor densidad de centros de nucleación y una mayor extracción de las especies cloradas de las películas. Por lo tanto, se tiene una matriz de silicio amorfo más ordenada y, en este caso, para una alta dilución de hidrógeno, su unión es mucho más fuerte^[24].

4.4 Análisis de espectroscopía Raman

En la figura 21 se pueden observar los espectros Raman de las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco. Como ya se mencionó anteriormente se ha demostrado que usando espectroscopía Raman se puede describir la variación en la fracción cristalica (Xc) de las películas delgadas de pm-Si:H. El espectro Raman de este tipo de materiales está constituido por tres contribuciones principales. La primera contribución corresponde al modo

óptico transversal (TO), se ubica en el ancho de banda centrado en 480 cm^{-1} (fase amorfa). Por otro lado, las posiciones del pico entre 480 y 500 cm^{-1} corresponde a efectos de las fronteras de grano entre nanocristales y la matriz amorfa, otra banda centrada en la región entre 500 y 519 cm^{-1} es asociada a los modos de vibración ópticos generados por confinamiento cuántico en nanocristales de diferentes tamaños y el pico centrado en 520 cm^{-1} corresponde a la fase cristalina^[64-65].

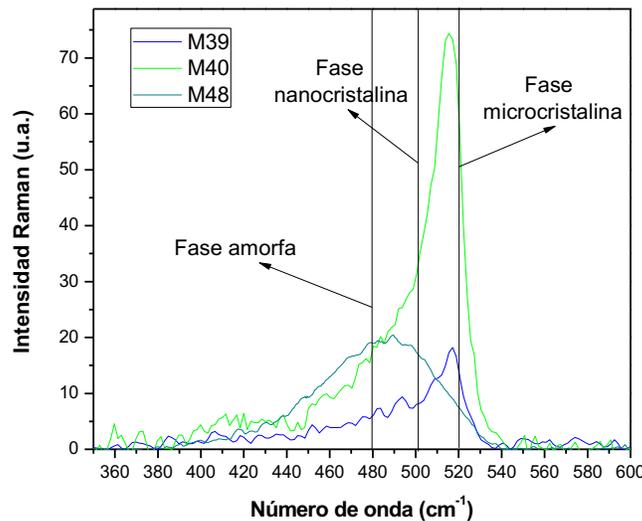


Figura 21.- Espectros Raman de las películas de silicio polimorfo, se indica dónde está localizadas cada una de las fases.

Se muestra en la figura 21 los espectros de las muestras M39, M40 y M48. Se puede observar para las muestras depositadas con una alta dilución de hidrógeno presentan un pico muy bien definido centrado en la región entre 500 y 520 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de una fase nanocristalina. Así como una menor distribución ancha sin un centro específico, lo que indica que existe una contribución de la fase amorfa^[19,43,64,66]. Cabe resaltar que la muestra M40 tiene una intensidad mayor que las demás muestras. Se le puede adjudicar a la presencia considerable de la fracción cristalina. Por otro lado, se observa que la muestra depositada con un flujo de hidrógeno de 75 sccm (M48), presenta un pico ancho casi centrado entre 480 cm^{-1} lo que indica una contribución mayoritaria de la fase amorfa, aunque se puede observar también en lado derecho de la curva la presencia de la fase nanocristalina^[19,43,66].

Estas variaciones en las fases demuestran que la composición en la estructura interna de las películas dependen fuertemente de la dilución de hidrógeno y de la potencia de la fuente de RF.

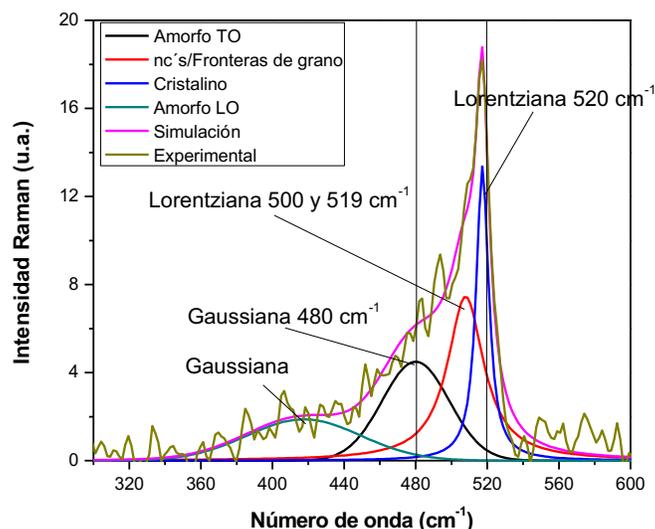


Figura 22.- Deconvolución de un espectro Raman para la muestra M39, representa el análisis realizado a todas las series.

La figura 22 muestra la deconvolución realizada a la muestra depositada con un flujo de 100 sccm de H_2 y una potencia de 25W. La deconvolución del espectro Raman se hizo con dos curvas Lorentzianas que son asociadas a la fase nano y microcristalina, y dos curvas Gaussianas correspondientes a la fase amorfa^[42,51,65,67,68]. Se fijaron dos bandas correspondientes a la fase amorfa y microcristalina con posiciones de 480 y 520 cm^{-1} , respectivamente. El otro pico Lorentziano se colocó en el mejor ajuste entre 500 y 517 cm^{-1} . El cuarto pico se ajustó a la izquierda de 480 cm^{-1} . Las deconvoluciones de los espectros Raman de las otras muestras se pueden revisar en el Anexo 7.2.

De este análisis deconvolutivo realizado a los espectros Raman se pudo obtener la fracción cristalina X_c del material, utilizando la relación 12. Se nombran las áreas bajo las curvas como I_c (área en la región 520 cm^{-1}), I_N (área entre 500 y 519 cm^{-1}) y I_A (área en la región 480 cm^{-1}), que representan las bandas correspondientes a la fase cristalina, nanocristalina y amorfa^[28,51,67,69]. Además, el tamaño de los nanocristales fueron calculados,

D_R , asociados con la diferencia de la posición del pico correspondiente a la fase nanocristalina entre 500 a 519 cm^{-1} con respecto a los picos de silicio monocristalinos^[28,69,70].

La fracción cristalina no hace distinción entre las fases nanocristalina y microcristalina. Es decir, el incremento de la fracción cristalina puede ser igual para dos muestras con microestructura diferente, se puede obtener la fracción con combinaciones diferentes de tamaño de los nanocristales y densidad de los nanocristales embebidos en la matriz amorfa. Este incremento en la fracción cristalina puede ser influenciado por dos diferentes contribuciones: primero, existe una posibilidad de un incremento en la densidad de los nanocristales, y no del tamaño de los nanocristales. Segundo, existe un incremento del tamaño de los nanocristales y no de la densidad de los nanocristales^[24,27].

Tabla 5.- Fracción cristalina y tamaño de los nanocristales en función de la dilución de depósito.

Muestra	Dilución de H ₂ (sccm)	Fracción Cristalina (%)	Tamaño de los nanocristales (nm)	Factor estructura (%)	Factor estructura (%) 6 meses
M39	100	65 ± 0.5	2.8 ± 0.1	32.7%	35.5%
M40	100	68.5 ± 4.0	2.6 ± 0.1	30%	28%
M48	75	23.2 ± 2.5	2.1 ± 0.1	55%	84.5%

En la tabla 5 se puede observar la fracción cristalina de las muestras depositadas de silicio polimorfo y el tamaño de los nanocristales a fracción cristalina de las muestras. Es posible observar que las muestras depositadas con 100 sccm de H₂ presentan una fracción cristalina por arriba del 60%. Mientras que para la muestra depositada con una dilución de 75 sccm de H₂ presenta un valor de 23.2%. Además, los tamaños de los nanocristales están entre 2 y 3 nm. Lo cual indica que las propiedades ópticas y electrónicas deberán estar influenciadas por confinamiento cuántico. Por lo que se evidencia que el aumento de la fracción cristalina en las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco están más

influenciadas por un aumento de la densidad de estos nanocristales y su distribución en la matriz de silicio amorfo^[48].

En la síntesis de las películas delgadas de silicio polimorfo depositadas con una dilución de 100 sccm de H₂ puede ocurrir en el proceso de crecimiento lo siguiente: las especies de SiH₂Cl₂ bombardean la superficie de crecimiento, se extraen especies de HCl de la superficie de la películas delgadas de pm-Si:H. Se generan reacciones exotérmicas del hidrógeno atómico con el cloro y como resultado se promueve un calentamiento local generando una cristalización local^[54,71]. De manera que el aumento en la dilución de hidrógeno, genera un aumento en la densidad de los nanocristales en las películas delgadas de pm-Si:H.

Se compararon estos resultados de Raman con las imágenes obtenidas en microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Cada película se preparó en una rendija de Lacey F/C, 400 mesh Cu de la empresa Ted Pella, Inc.

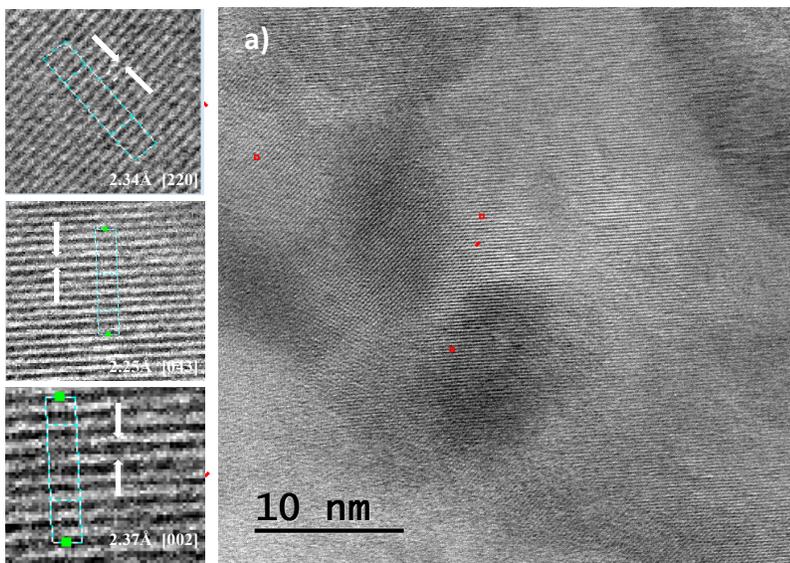


Figura 23.- Micrografías de HRTEM correspondientes a la película delgada de silicio polimorfo intrínseco (muestra M39), a) nc-Si observados en una escala de 10 nm, b) nc-Si observados a una escala de 5 nm.

Las imágenes de HRTEM también evidencia la presencia de los nanocristales embebidos en estas películas delgadas. Claramente se observa en la figura 23 a) la formación de nanocristales rodeados por una matriz amorfa. Además, se observa los diferentes planos cristalinos con una orientación de [220], [043] y [002]. Y con una distancia interplanar de 2.34 Å, 2.25 Å y 2.37 Å, respectivamente. En la figura 23 b) se puede observar un clúster con un tamaño de 4 nm y que están rodeados de una matriz amorfa.

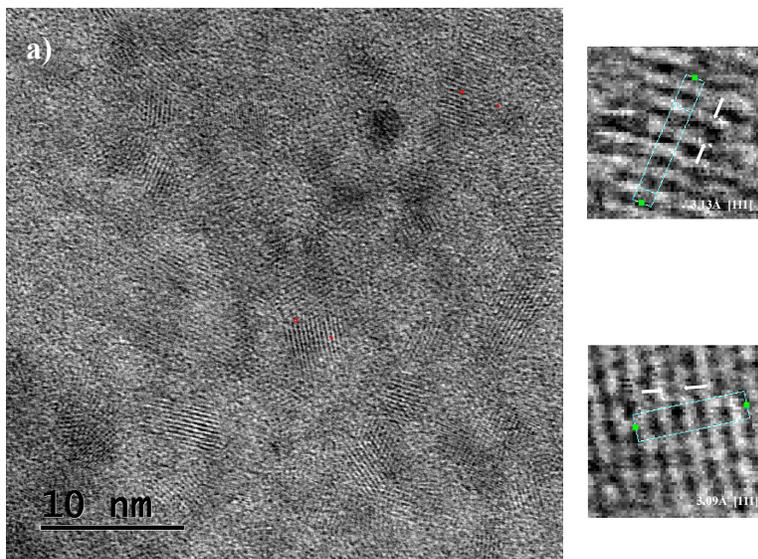


Figura 24.- a) Imagen HRTEM de la película delgada de silicio polimorfo intrínseco (muestra M40), b) ampliación de un clúster.

En la figura 24 se presenta una imagen de HRTEM en donde se observa la fase amorfa y nanocristalina de las películas de pm-Si:H. Se observa que los diferentes planos cristalinos tienen una orientación de [111] y presenta distancias interplanar de 3.13 Å y 3.09 Å. También, se observa en la figura 24 b) una ampliación de un nanocristal de tamaño aproximado a los 4 nm. En comparación con la figura 23 se puede observar con bastante claridad una distribución de los nanocristales muy diferente. Esto se debe a las diferentes condiciones de depósito, es decir, el aumento en la potencia de 25 a 50 W afecta principalmente en la velocidad de formación de los nanocristales de silicio que se crean en la superficie^[72-76]. Este resultado implica una diferencia en el tamaño de nanocristales entre lo obtenido en espectroscopía Raman y lo obtenido por HRTEM. La justificación de esta diferencia de tamaño en los nanocristales entre Raman y HRTEM se debe a que en HRTEM se analizan varios puntos y con un promedio se determina el tamaño de los nanocristales, por

otro lado, el análisis con Raman se determina apartir de un espectro. Por lo que ambas técnicas se comparan y se dan una estimación de los nanocristales sintetizados en las películas.

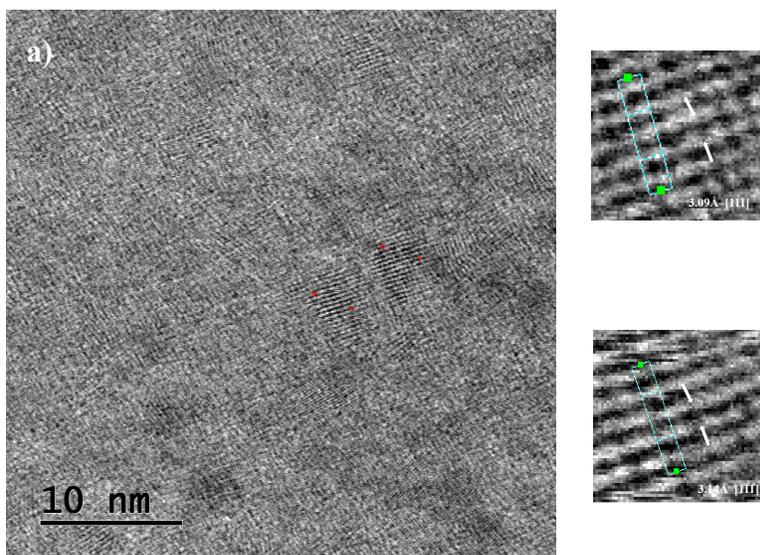


Figura 25.- a) Micrografía HRTEM para la película de silicio polimorfo intrínseco (muestra M48). Figura b) ampliación de los nanocristales.

En la figura 25 a) y b) se observan las imágenes obtenidas para una película de silicio polimorfo intrínseco con una escala de 10 nm y 5nm, respectivamente. Se observa con claridad una disminución considerable en la fracción cristalina, este resultado concuerda con lo obtenido en espectroscopía Raman. Se observa una dirección en los planos cristalinos de [111] y se presentan distancias interplanar de 3.09 Å y 3.14 Å. Las imágenes de HRTEM evidencian que es posible la formación de una fase cristalina en el interior de las películas delgadas depositadas con el uso de precursores clorados sin la necesidad de tratamientos posteriores como un recocido a altas temperaturas.

4.5 Espesores e índices de refracción de las películas delgadas pm-Si:H

Los espesores de las películas delgadas se obtuvieron por elipsometría de nulidad y posteriormente estos valores se compararon con los resultados de perfilometría. Para medir con perfilometría se utilizaron escalones en las películas delgadas. Debido a que algunas

muestras presentaban cierta rugosidad se realizó estas mediciones en 4 diferentes puntos de estos escalones de cada muestra para determinar con un promedio el espesor correspondiente.

Tabla 6.- Se observa los espesores de las películas delgadas de pm-Si:H para las diferentes condiciones de depósito.

Muestra	Dilución de H ₂ (sccm)	Espesor medido por perfilometría (nm)	Espesor calculado por elipsometría (nm)	Error de perfilometría (%)
M39	100	118	105.7	1.1
M40	100	93	117.7	2.7
M48	75	151.4	148.9	0.2

En la tabla 6 se muestran los diferentes espesores obtenidos para las películas de pm-Si:H. Los espesores están entre 93 y 151.4 nm, estos valores nos dice que tan compactas están las películas. En general hay una concordancia con los valores de los espesores obtenidos a excepción de la muestra M40. Esto puede ser a la heterogeneidad en la composición de las muestras lo cual afecta de manera diferente en cada técnica empleada. Cabe aclarar que estos espesores se optimizaron para el mejor funcionamiento del dispositivo más adelante se dan más detalles.

Tabla 7.- Se presentan los índices de refracción obtenidos para las muestras M39, M40 y M48.

Muestra	Dilución de H ₂ (sccm)	Índice de refracción
M39	100	2 ± 0.1
M40	100	1.7 ± 0.1
M48	75	1.41 ± 0.1

En la tabla 7 se muestra los índices de refracción efectivo de las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco obtenidos por elipsometría de nulidad. Cabe resaltar que los índices de refracción efectivo de una película delgada son muy sensibles a su composición, rugosidad y oxidación de la película delgada. Esto se ve claramente en los diferentes índices

de refracción que están en un rango de 1.4 a 2, estos valores obtenidos corresponden a los de una mezcla entre dióxido de silicio 1.5 y el silicio amorfo 3.2^[77,78].

4.6 Gap óptico

En este tipo de materiales polimorfos, su estructura interna es más parecida a varios materiales compuestos (mezcla de diferentes componentes) y en lugar de un valor del gap óptico (debido a la transición de banda de valencia a banda de conducción), se observa un valor en general de gap óptico entre los bordes de movilidad debido a la presencia de diferentes fases.

En particular, para las películas delgadas pm-Si:H, el valor del gap óptico se ve afectado por diferentes parámetros, como las fases amorfa, microcristalina y nanocristalina, aunque es importante mencionar que pm-Si:H consiste principalmente en una fase amorfa de silicio. Adicionalmente, el hidrógeno, oxígeno y el contenido de microcavidades (estructura tipo-coral) en las películas delgadas podrían también ser factores decisivos para el valor final del gap óptico.

En esta estructura compleja, el modelo de Tauc permite determinar un gap óptico efectivo en lugar de un valor real de gap óptico utilizando espectroscopía UV-visible^[42,48,79]. La ecuación utilizada en este caso es:

$$\alpha_{Tauc} = M_{Tauc}^2 (\hbar - E_{Tauc})^2 / \hbar \quad \text{Ec. (40)}$$

Donde M_{Tauc}^2 es constante y acorde a este modelo, la gráfica de $(\alpha\hbar)^{1/2}$ contra la energía de fotón debería ser una línea recta. La brecha de Tauc, E_{Tauc} , es la intersección con los ejes de energía y se considera como una medida de la banda prohibida en material amorfo.

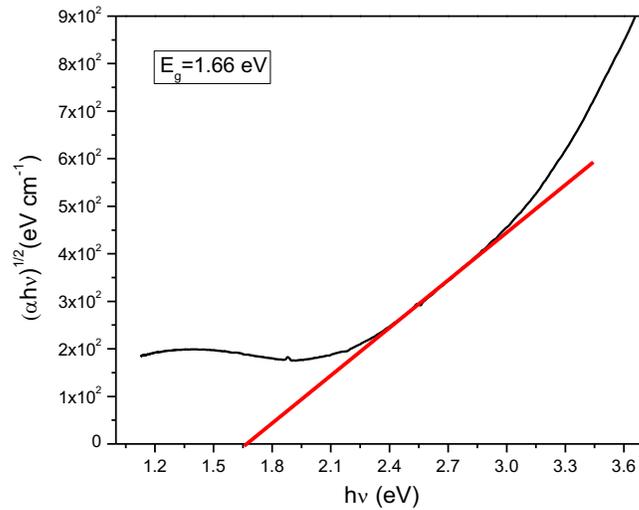


Figura 26.- Se observa una representación del cálculo obtenido para el gap óptico para la muestra M40, se realizó un ajuste lineal en la región de máxima absorción.

Como ejemplo, se muestra en la figura 26, en representación a todo el grupo de películas de pm-Si:H de la metodología utilizada en el cálculo de la banda prohibida para la muestra depositada con una dilución de 100 sccm de H_2 , 15 sccm de $SiCl_2H_2$, una potencia de 50 W, con una presión de 1 Torr y temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ ^[54,80]. La figura 26 que se observa es un ajuste lineal en la zona de absorción fuerte ($\alpha > 10^4\text{ cm}^{-1}$) y el valor del gap óptico calculado.

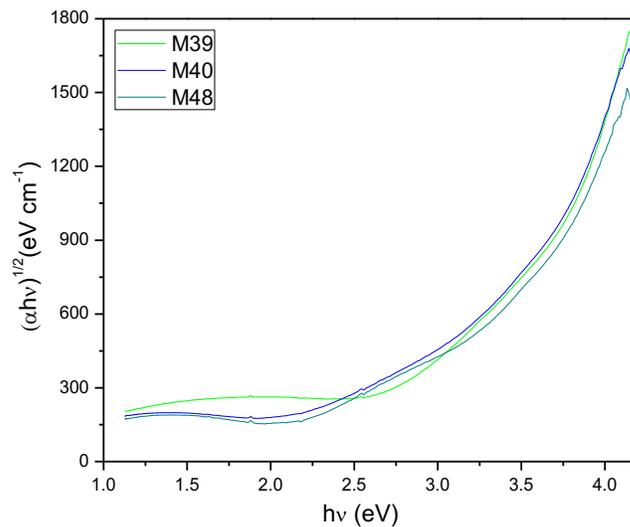


Figura 27.- Se observa para las diferentes muestras el espectro de absorción.

Debido a que se pueden ajustar diferentes rectas en una pequeña zona de la gráfica, de modo que para cada valor del Gap óptico se obtuvo también su desviación estándar. A continuación, en la tabla 8 se observa los valores del Gap óptico obtenidos para las muestras.

Tabla 8.- Se observa los diferentes valores del Gap óptico obtenidos para cada película delgada de pm-Si:H.

Muestra	Dilución de H ₂ (sccm)	Gap óptico (eV)
M39	100	1.73 ± 0.10
M40	100	1.66 ± 0.10
M48	75	2.28 ± 0.05

Los valores del gap óptico de las muestras de silicio polimorfo están entre 1.66 a 2.28 eV. Es evidente que la dilución de hidrógeno tiene un mayor efecto en el gap óptico. Para las muestras sintetizadas con un flujo de dilución de 100 sccm de H₂, el gap óptico esta entre 1.66 y 1.78 eV. Pero la muestra depositada con un flujo de 75 sccm de H₂, se observa un aumento considerable en el valor del gap óptico de 2.28 eV. Este valor sugiere que se puede usar esta película como una capa de emisor (ventana), es decir, este gap óptico alto es uno de los valores deseados en la nueva generación de celdas solares lo que promete una mejor transmisión de la radiación solar en la región visible^[81,82].

Del análisis de espectroscopía Raman, se puede observar que en este caso las películas delgadas de silicio polimorfo depositadas con baja dilución de hidrógeno muestran una fase amorfa dominante sobre la fase cristalina. Es bien conocido que las películas delgadas de silicio amorfo tienen un valor de Gap óptico entre 1.7 y 1.9 eV. Sin embargo, en este caso, el espectro de FTIR muestra una considerable presencia de oxígeno en las películas delgadas, y la obtención de un alto valor de Gap óptico (>1.9 eV) en este caso puede ser atribuido a la presencia del oxígeno en la matriz amorfa, el cual puede generar una nueva fase de SiO_x amorfo.

Para las muestras sintetizadas con un flujo de 100 sccm de H₂ presentaron valores de 1.66 y 1.78 eV, los valores del Gap óptico son comparables a los valores del silicio amorfo convencional donde los bordes de movilidad dependen del contenido de hidrógeno en de la matriz amorfa y por lo tanto de la densidad de estados localizados y en las colas de banda. En este caso, estos valores obtenidos son adecuados como una capa de absorción en una celda solar de silicio. Los valores bajos, en este caso, se le puede contribuir a diferentes propiedades como; mejor factor estructura, alta densidad del silicio nanocrystalino y menor contenido de oxígeno.

4.7 Propiedades eléctricas

Para poder medir las propiedades eléctricas de las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco se depositaron contactos de plata con dimensiones específicas, es decir, los contactos de plata tienen 1 mm de ancho, 1 mm de separación entre contactos y 5 mm de largo. A través de la técnica de dos puntas se realizaron mediciones de corriente en función del voltaje en completa oscuridad y bajo iluminación para lo que se utilizó un simulador solar equivalente a un sol en potencia (100 mW/cm²) y espectro electromagnético AM 1.5, las mediciones fueron a temperatura ambiente. A continuación se muestra una representación del tipo de gráficas obtenidas para las muestras de pm-Si:H.

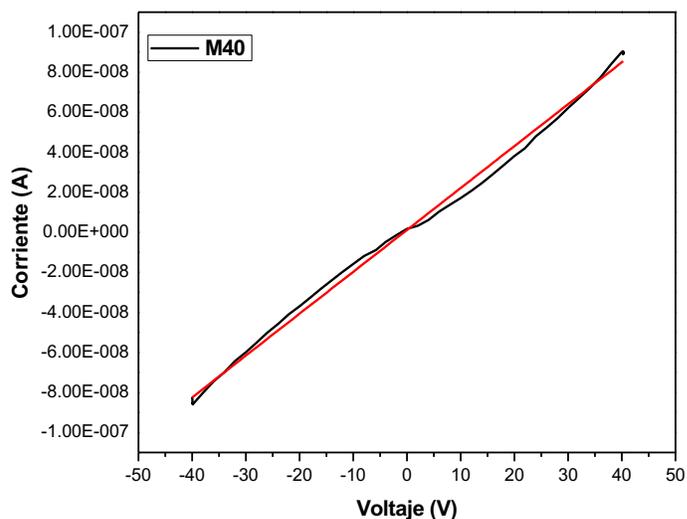


Figura 28.- Se observa la medición bajo iluminación de corriente contra voltaje y la pendiente obtenida para la muestra M40.

Se obtuvieron diferentes pendientes para cada una de las muestras. Para este caso, el valor de la resistencia se calculó con el inverso de la pendiente obtenida en la figura 28 y el valor obtenido fue de $9.5 \times 10^6 \Omega$. Con las relaciones 24, 34, 35 y los valores calculados, se hicieron los cálculos pertinentes para obtener la conductividad en oscuro, conductividad bajo iluminación, fotoconductividad y fotosensitividad para las muestras de silicio polimorfo intrínseco.

4.8 Conductividad bajo iluminación y en oscuro

En la figura 29 se observan los diferentes valores de la conductividad en oscuridad y bajo iluminación para las muestras depositadas M39, M40 y M48. Los valores obtenidos para las muestras M39 y M40 que fueron sintetizadas con un flujo de dilución de 100 sccm de H_2 , presentan valores entre 10^{-5} y $10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$, estos valores son altos comparados con los valores registrados en la literatura del silicio amorfo que son de 10^{-9} y $10^{-11} \Omega^{-1}cm^{-1}$ [6].

Sin embargo, la muestra M48 que fue sintetizada con un flujo de dilución de 75 sccm de H₂ presenta valores de $10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, valores parecidos al silicio amorfo^[6].

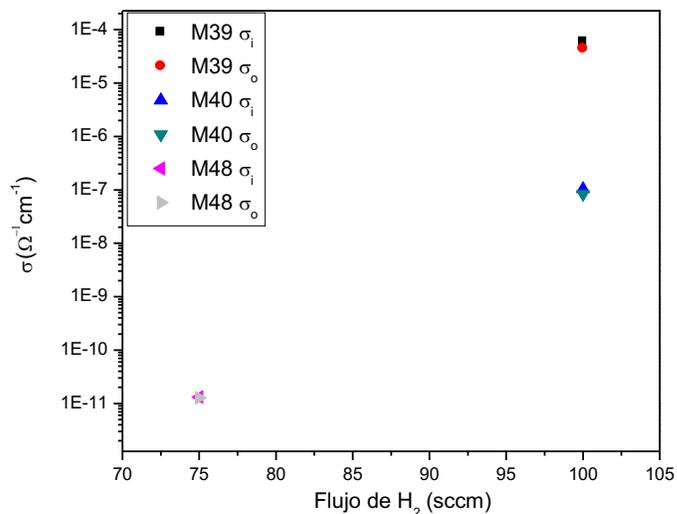


Figura 29.- Se observa los valores calculados de conductividad en oscuro y bajo iluminación obtenidos para las muestras de silicio polimorfo intrínseco.

Este comportamiento se le puede atribuir al desorden estructural causado por la presencia del hidrógeno, tamaño de los nanocristales, desorden de la fase amorfa e incorporación del oxígeno en la matriz amorfa. Es decir, como se demostró con espectroscopía Raman, las muestras que se depositaron con una dilución de 100 sccm de H₂, presentan una alta fracción cristalina y un mayor ordenamiento en su matriz amorfa. Resultado muy diferente para la muestra M48 que presenta una menor fracción cristalina y un mayor desorden en su matriz amorfa que influye considerablemente en la conductividad.

Cabe señalar que las películas delgadas M39 y M48, al ser expuestas bajo el simulador solar, no presentan un cambio significativo en su conductividad, a excepción de la muestra M40 que presenta un aumento en un orden de magnitud en la conductividad de pasar de 10^{-8} a $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Este resultado puede ser atribuido a la incorporación del oxígeno en los enlaces metaestables de la matriz amorfa, que crean centros de recombinación para los electrones disminuyendo la fotoconductividad^[37].

4.9 Fotoconductividad

La fotoconductividad es uno de los parámetros más importantes que describe la calidad de un material fotovoltaico. Como ya se mencionó anteriormente, el aporte de electrones extra mediante excitación óptica, a través de las propiedades de absorción óptica del material semiconductor, genera una densidad de portadores Δn , estos portadores extras contribuyen a la conducción eléctrica^[28]. Para obtener la fotoconductividad se calcula la diferencia con los valores de la conductividad en iluminación y conductividad en oscuro ($\Delta\sigma$). A continuación, se muestra la fotoconductividad de las películas depositadas con diferentes diluciones de hidrógeno.

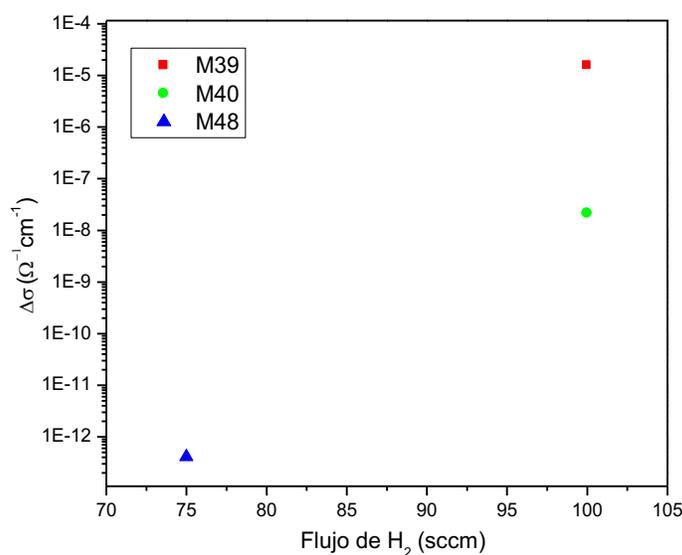


Figura 30.- Fotoconductividad en función de la dilución de hidrógeno de las muestras depositadas de silicio polimorfo.

Se puede observar en la figura 30 los valores calculados para la fotoconductividad presentan una disminución en la fotoconductividad cuando decrece la fracción cristalina. Cabe resaltar que se obtuvieron valores entre 10^{-5} y $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, presentan una diferencia en varios ordenes de magnitud en la fotoconductividad de las muestras con diferentes fracciones cristalinas. Es evidente que estas propiedades de transporte son fuertemente influenciadas por diversos factores importantes que afecta la conductividad del material,

como la variación de los parámetros como: temperatura, dilución de H_2 , SiH_2Cl_2 , la potencia del plasma, la presión de la cámara, el tiempo de depósito, entre otros. Todo esto influye en la formación de la estructura de la matriz amorfa, en la densidad y tamaño de los nanocristales, así como la presencia de oxígeno afecta la movilidad de los portadores^[78].

Es decir, se forman películas delgadas de pm-Si:H con un desorden estructural causado por las fronteras de grano, la fase amorfa y cristalina, así como el tamaño de los nanocristales. Cuando los enlaces metaestables del hidrógeno localizados en la matriz amorfa se rompen se pueden formar enlaces sueltos no saturados en la película delgada, debido a este proceso se crea una estructura porosa que forma centros de recombinación para los pares electrón-hueco afectando directamente las propiedades eléctricas del material^[22,79].

4.10 Fotosensitividad

La fotosensitividad determina el tiempo de movilidad de los portadores y con el coeficiente de difusión se puede relacionar con la longitud de difusión que es directamente proporcional a la fotocorriente del material^[80]. A continuación, se muestra la figura 31 con los valores calculados de la fotosensitividad para las muestras depositadas con diferentes parámetros. Los valores que se presentan son bajos para el silicio polimorfo, se han reportado valores entre 10^2 a 10^3 ^[28].

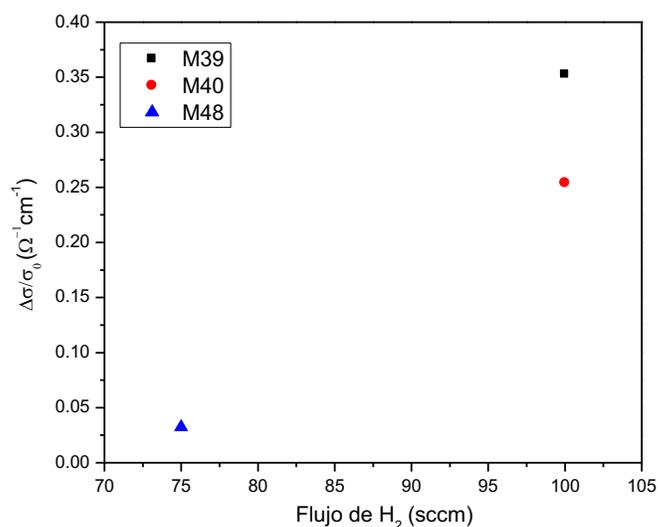


Figura 31.- Fotosensitividad en función de la dilución de hidrógeno de las muestras de silicio polimorfo intrínseco.

Se puede observar en la figura 31 que de manera similar que, en la fotoconductividad, la fotosensitividad disminuye al disminuir la fracción cristalina en las películas delgadas. La mayor fotosensitividad registrada fue para la muestra M39, esto concuerda con los resultados de Raman, debido a que se evidenció un alto porcentaje en la fracción cristalina en la muestra. Le sigue la muestra M40, de manera similar presenta un alto porcentaje de fracción cristalina. Por último, la muestra M48 presenta los valores más bajos de fotosensitividad. Como ya se explicó anteriormente, la conductividad de los electrones en la película depende de diversos factores como: el tamaño de los nanocristales, el porcentaje en la fracción cristalina y la cantidad de defectos en la red amorfa. En consecuencia, el material cuando absorbe fotones y genera pares electrón-huecos, estos se recombinan con estados electrónicos localizados en la mitad del gap óptico, esto se relaciona con un desorden y defectos en la matriz amorfa. Por lo tanto, los portadores en exceso creados por excitación óptica no contribuyen en la conducción de las muestras.

Tabla 9.- Se muestra los valores obtenidos para las muestras depositadas con diferentes parámetros.

Muestra	σ_0 ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	σ_i ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	Fotoconductividad $\Delta\sigma$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	Fotosensitividad $\Delta\sigma/\sigma$
M39	4.43×10^{-5}	5.99×10^{-5}	1.56×10^{-5}	0.352
M40	8.35×10^{-8}	1.05×10^{-7}	2.12×10^{-8}	0.254
M48	1.27×10^{-11}	1.31×10^{-11}	4.10×10^{-13}	0.0324

En la Tabla 9 se pueden observar las diferentes propiedades optoelectrónicas de las muestras, se presentan los valores de conductividad en oscuridad, conductividad bajo iluminación, fotoconductividad y fotosensitividad obtenidos para las muestras M39, M40 y M48. Con base en estos análisis experimentales es posible decir que la presencia del oxígeno en el material es causante de la fotorespuesta muy pobre. La presencia del oxígeno genera centros de recombinación que provoca una disminución en el tiempo de movilidad de los portadores de carga. En resumen, ya identificadas las propiedades optoelectrónicas, ópticas, composición química y estructural. Se decidió partir de la muestra M39, debido a que presenta propiedades optimas para ser una película intrínseca de silicio polimorfo en el dispositivo tipo HIT. Por lo que se decidió comenzar de las condiciones de deposito de la muestra M39 y encontrar las condiciones apropiadas para su impurificación a través del sistema PECVD.

4.11 Impurificación de películas delgadas de silicio polimorfo

En este capítulo se presenta un análisis de la investigación sobre el estudio de impurificar a las películas delgadas de silicio polimorfo intrínseco con fósforo utilizando para esto el gas fosfina y crecimiento in situ de nanocristales dentro de una matriz amorfa, por la técnica de PECVD. Se utilizó en todo el proceso como gas precursor de silicio el gas diclorosilano en vez de utilizar el gas silano. Las síntesis de las muestras se realizaron sobre tres tipos de sustratos, vidrio corning, silicio tipo p (100) y silicio tipo n (100) de alta resistividad. Para poder impurificar las películas de pm-Si:H, se hizo un estudio de las condiciones de depósito para impurificar con gases clorados y por la técnica de PECVD, debido a que no existe ningún antecedente en la literatura. Actualmente, se utilizan diferentes tipos de pasivadores en las celdas fotovoltaicas tipo HIT como: Dióxido de silicio (SiO_2), nitruro de silicio (SiN_x), silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H). Se propuso en este trabajo como punto de partida una matriz con diferentes parámetros, con el objetivo de encontrar las condiciones que pudieran favorecer la incorporación del fósforo en la película de silicio polimorfo. Se variaron los parámetros de síntesis como el flujo de dilución de hidrógeno, diclorosilano, argón y fosfina, así como la presión de la cámara, temperatura del sustrato y por último el tiempo de crecimiento de la película delgada.

En la tabla 10 se pueden observar los parámetros utilizados para el crecimiento de las muestras impurificadas de silicio polimorfo. Se decidió cambiar algunos parámetros debido a que los encontrados en la primera sección no se obtuvieron películas impurificadas. Para ser más claros, los depósitos se realizaron con 6 diferentes flujos de diclorosilano, 2 diluciones de hidrógeno y 1 dilución de argón, a 3 diferentes presiones de la cámara, 2 diferentes potencias de RF y 4 diferentes tiempos. En la parte posterior de todos los sustratos de silicio tipo p se depositó aluminio a través de la técnica de evaporación térmica. El aluminio

depositado se utiliza para generar una capa tipo p^+ que actúa como campo eléctrico posterior (BSF) y además funciona como un contacto óhmico. Después del depósito del aluminio, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico de 600 °C (temperatura ligeramente superior a la eutéctica del aluminio y el silicio 577 °C) bajo una atmósfera de nitrógeno, mejorando el contacto óhmico entre el sustrato de silicio y aluminio, permitiendo mejores medidas de curvas I-V.

En la tabla 10 se observa la matriz de experimentos con diferentes parámetros utilizada para la impurificación del silicio polimorfo. Cada una de estas muestras se caracterizaron y algunas muestras no presentaron propiedades optoelectrónicas apropiadas, se observó en algunos casos una oxidación rápida, al estar en contacto con el medio ambiente, por lo que algunas películas se pudieron caracterizar y otras no.

Los dispositivos tipo HIT se desarrollaron de la siguiente manera: Se hizo un tratamiento de limpieza con un plasma de hidrógeno por 30 segundos, enseguida se sintetizó primero la película delgada de silicio polimorfo intrínseco, con los parámetros ya analizados anteriormente, sin apagar el plasma se depositó una película delgada de silicio polimorfo impurificado. Por último, se colocaron en las muestras tipo p contactos de plata a través de una máscara metálica.

Tabla 10.- Condiciones y parámetros de crecimiento en el sistema de PECVD para las muestras de silicio polimorfo.

Flujo SiH_2Cl_2 (sccm)	Flujo PH_3 (sccm)	Flujo H_2 (sccm)	Flujo Ar (sccm)	Potencia (W)	Presión (Torr)	Temperatura (C)	Tiempo (min)	
15	5	100	-	25	1	400	20	
12.5	10						5	
10	15	75		50	1.25		2.30	
7.5				2	1.30			
5	20	75		50	2		400	1.30
2.5								

De esta matriz sólo muy pocas muestras presentaron propiedades fotovoltaicas, por lo que se presenta a continuación un estudio de su estabilidad química, propiedades ópticas y electrónicas. Para un mejor análisis y con el propósito de su posible reproducción, se presentan las mejores muestras en función de la dilución de fosfina, PH₃. A continuación, se muestra la tabla 11 con los diferentes parámetros obtenidos para las muestras de silicio polimorfo impurificado.

Tabla 11.- Se observa las condiciones y parámetros de crecimiento en el sistema PECVD para las muestras de silicio polimorfo.

Nombre de la muestra	Dilución SiH ₂ Cl ₂ (sccm)	Dilución H ₂ (sccm)	Dilución PH ₃ (sccm)	Presión (Torr)	Potencia (Watt)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
M57.4	20	75	15	1	50	400	1.45
M56.2	20	100	10	1	25	400	1.45
M56.8	15	100	15	1	50	400	1.45
M56.10	15	100	17.5	1	50	400	1.45
M56.9	15	100	20	1	50	400	1.45

En la tabla 11 se observa los parámetros de los dispositivos tipo HIT que presentaron un efecto fotovoltaico. Se utilizó en estas muestras una capa pasivadora de silicio polimorfo intrínseco depositada con flujos de 75 y 100 de H₂, 15 y 20 de SiH₂Cl₂, con potencias de 25 y 50 Watts, temperatura de 400 °C, presión de 1 Torr y tiempo de depósito de 15 s. Se hizo un análisis de las curvas I-V, se obtuvo la corriente de corto circuito, voltaje a circuito abierto y se determinó la corriente y voltaje de máxima potencia.

4.12 Análisis de FTIR

Se estudió a través de la técnica de FTIR los tipos de enlaces presentes en las películas impurificadas de silicio polimorfo, así como su estabilidad química por tiempos de exposición al medio ambiente. Por lo que, se hizo un seguimiento de la degradación de la película midiendo periódicamente. A continuación, se presentan los espectros de FTIR de las

muestras que presentaron efecto fotovoltaico para las muestras depositadas con diferentes parámetros. Las muestras utilizadas fueron substratos de silicio cristalino tipo p de alta resistividad. Los espectros que se muestran son de absorbancia infrarroja en la región de 400-2500 cm^{-1} .

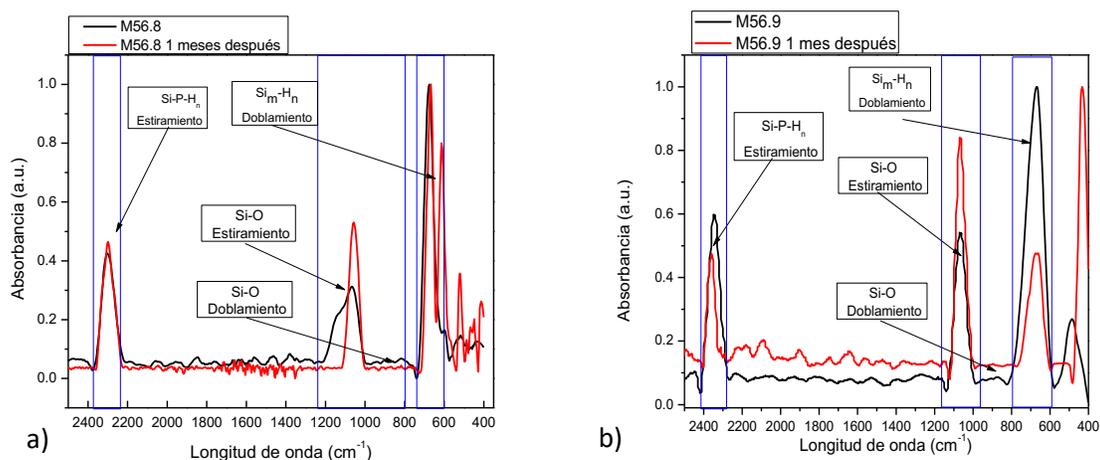


Figura 32.- Espectros de FTIR de la muestra a) M56.8 y b) M56.9, respectivamente. Recién sintetizada y 1 mes después de su síntesis. Depositada con una dilución de 15 sccm y 20 sccm de PH_3 .

En la figura 32 a) y b) se observan dos espectros: el primer espectro de color negro fue adquirido al término de la película depositada tipo n . Por otra parte, el segundo espectro de color rojo representa la medida realizada 1 mes después de su síntesis. Se señalan las posiciones específicas de los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-P-H_n , Si-O y doblamiento Si-O y $\text{Si}_m\text{-H}_n$. Cabe destacar que en la figura 32 a) y b) no se observa la presencia de los enlaces de tipo doblamiento de Si-O , en el rango de 810 cm^{-1} . En ambas gráficas se pueden observar los enlaces de tipo estiramiento de Si-O , en la región de 1000 a 1200 cm^{-1} . La presencia de estos enlaces degradan las muestras debido a un proceso de hidrólisis cuando las películas son expuestas al medio ambiente, el oxígeno se incorpora a la película tipo n de modo que se forma enlaces Si-O ^[51,81]. La presencia de estos modos de vibración están asociados a la presencia de oxígeno, estos enlaces son propensos a generar la degradación del material^[23,47,64,82,83].

Se observan para las muestra M56.8 y M56.9 en la región de 2200 a 2400 cm^{-1} los modos de vibración correspondientes a los enlaces Si-P-H_n , enlaces importantes relacionados con la incorporación del fósforo en la red amorfa^[80]. Es decir, el fósforo se enlaza con el silicio completando su enlace y aportando electrones extra al material lo cual cambia su conductividad. También se observa en la figura 32 a) y b), la región de 550 a 750 cm^{-1} presenta enlaces tipo doblamiento de $\text{Si}_m\text{-H}_n$, enlaces importantes relacionados con la pasivación de la superficie de los nanocristales de silicio en la película^[48,54].

A un mes después de la preparación de la muestra se realizaron mediciones de FTIR para comparar la estabilidad de las películas. Se observa en la figura 32 a) y b) la banda de absorción correspondiente a los enlaces de estiramiento Si-O ubicada en la región de 1000 a 1500 cm^{-1} , un aumento en su intensidad. Sin embargo, en la figura 32 b) se observa la banda de absorción de los enlaces de doblamiento $\text{Si}_m\text{-H}_n$, una disminución considerable en su intensidad. Este comportamiento puede ser inducido por la incorporación del oxígeno en la red amorfa de la película causado por un proceso de hidrólisis^[51,81].

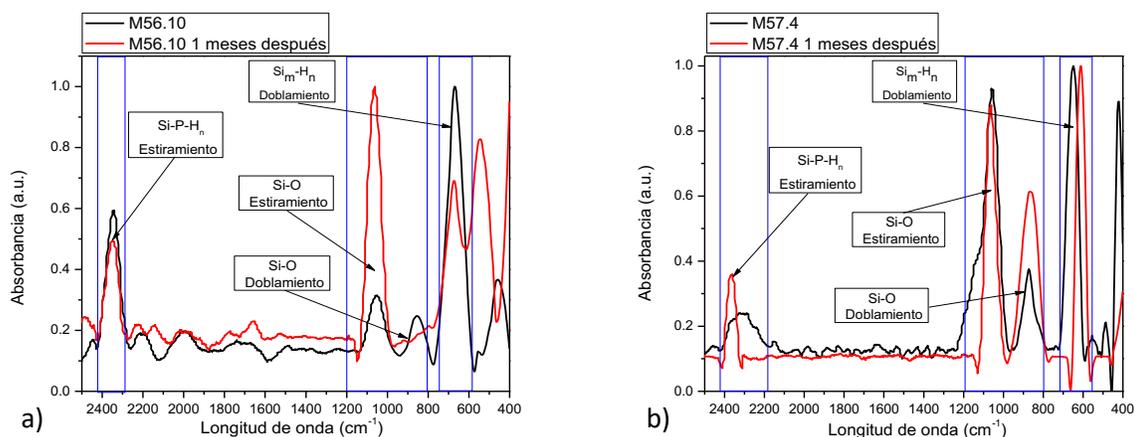


Figura 33. - Espectros de FTIR de la muestra a) M56.10 y b) M57.4, respectivamente.

La figura 33 a) y b) se señalan las posiciones específicas de picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H , Si-O y doblamiento Si-O y $\text{Si}_m\text{-H}_n$. De lo principal a destacar, para ambos espectros es que se observan picos correspondientes a los enlaces de tipo estiramiento Si-P-H_n localizados entre 2200 y 2300 cm^{-1} , como ya se mencionó anteriormente, estos enlaces son asociados a la presencia de fósforo en la red

amorfa^[80], esto último como evidencia de la incorporación del fósforo. También, se puede observar para las muestras M56.10 y M57.4, la presencia de la banda asociada a los modos de vibración de doblamiento de enlaces Si-O. Por otro lado, en ambos espectros se puede observar los enlaces de tipo estiramiento de Si-O, en la región de 1050 a 1200 cm^{-1} . Se observa en la región de 550 a 750 cm^{-1} en ambas gráficas presentan enlaces tipo doblamiento de $\text{Si}_m\text{-H}_n$. La figura 33 a) obtenida a un mes de la síntesis muestra un aumento en la banda de absorción correspondiente a los enlaces de estiramiento Si-O ubicada en la región de 1000 a 1500 cm^{-1} . La figura 33 b) muestra un aumento en el espectro correspondiente a los enlaces de tipo doblamiento de Si-O.

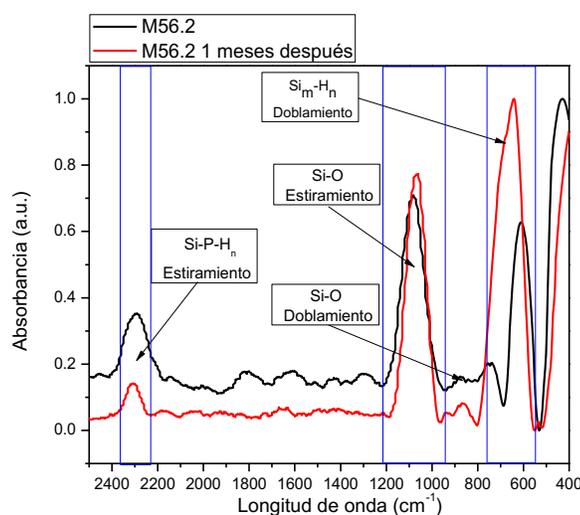


Figura 34.- Se observa los espectros de FTIR para la muestra M56.2.

En la figura 34 se observan los espectros de los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H, Si-O y doblamiento Si-O y $\text{Si}_m\text{-H}_n$. Cabe destacar que en la figura 34 no se observa la presencia de los enlaces de tipo doblamiento de Si-O, en el rango de 810 cm^{-1} . En ambas gráficas se pueden observar los enlaces de tipo estiramiento de Si-O, en la región de 1000 a 1200 cm^{-1} . Como ya se mencionó, la existencia de estos enlaces degradan las muestras debido a un proceso de hidrólisis cuando las películas son expuestas al medio ambiente, el oxígeno se incorpora a la película tipo n de modo que se forma enlaces Si-O^[51,81]. La presencia de estos modos de vibración están asociados a la

presencia de oxígeno, estos enlaces son propensos a generar la degradación del material^[23, 47,64,82,83].

Se observan en la región de 2200 a 2400 cm^{-1} los modos de vibración correspondientes a los enlaces Si-P, enlaces importantes relacionados con la incorporación del fósforo en la red amorfa^[80]. Es decir, el fósforo se enlaza con el silicio completando su enlace y aportando electrones extra al material lo cual cambia su conductividad. También se observa en la figura 34 la región de 550 a 750 cm^{-1} , presenta enlaces tipo doblamiento de $\text{Si}_m\text{-H}_n$, enlaces importantes relacionados con la pasivación de la superficie de los nanocristales de silicio en la película^[48,54].

Se realizó un seguimiento de la estabilidad del dispositivo por lo que se midió el espectro de FTIR a un mes después de la preparación de la muestra. Se observa en la figura 34 la banda de absorción correspondiente a los enlaces de estiramiento Si-O ubicada en la región de 1000 a 1500 cm^{-1} , ningún aumento en su intensidad.

4.13 Análisis de AFM

Se investigó la morfología superficial de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de silicio tipo p de alta resistividad. Las imágenes de topografía fueron realizadas en 3 zonas diferentes de la superficie para comprobar la homogeneidad de la película de pm-Si:H. A continuación, se muestran las imágenes tridimensionales de las superficies observadas con la técnica de AFM en modo tapping para las muestras de silicio polimorfo impurificadas con los parámetros ya mencionados en la tabla 11. Se comparó las imágenes topográficas para las muestras M56.8, M56.9 y M56.10, cuando la dilución del flujo de fosfina se incrementa de 15 a 20 sccm. Sin embargo, las muestras M56.2 y M57.4 se depositaron con diferentes parámetros por lo que no se encontró alguna tendencia y sólo se muestra sus características morfológicas que se obtuvieron. Cabe señalar que se realizó una investigación exhaustiva para determinar las condiciones de depósito del pm-Si:H impurificado por la técnica de PECVD, por lo que se dificulta la comparación entre todas las

muestras debido a los diferentes parametros con los que fueron sintetizadas las películas delgadas.

a)

b)

c)

Figura 35.- Imágenes obtenidas por AFM de las muestras depositadas con diferentes diluciones de 15, 17.5 y 20 sccm de PH₃. Muestra a) M56.8, b) M56.9 y c) M56.10.

Las imágenes de AFM en la figura 35 a), b) y c) muestran la rugosidad superficial y tamaño promedio de los clústers superficiales medidos por el software Gwyddion 2.55 para las muestras M56.8, M56.9 y M56.10, respectivamente. Al comparar las figuras, ligeramente se se observan cambios significativos en la superficie topográfica cuando se aumenta la dilución de fosfina. La figura 35 a) muestra la rugosidad promedio para el dispositivo M56.8 que se sintetizó con un flujo de 15 sccm de PH₃, presentan una forma más redonda y se

muestra una mayor cantidad de granos por unidad de área con una altura de alrededor de 5.3 nm para cada uno de los granos. Sin embargo, para las muestras M56.9 y M56.10 se observa para ambas muestras que la forma de los clústeres cambia notoriamente, se distingue una disminución en tamaño de los clúster y para la muestra M56.9 se obtuvo una altura de 3.7 nm. El aumento en la rugosidad es inducido por especies de fósforo implantadas en la película, es decir, el incremento de dopaje en la película de pm-Si:H promueve una mayor distribución general del tamaño de granos^[84].

La figura 36 a) y b) se observa las micrografías típicas de AFM para las muestras M57.4 y M56.2, respectivamente. Ambas imágenes se obtuvieron en modo tapping y se midieron la rugosidad superficial promedio y tamaño de clústeres superficiales con el software WinSPM version 407. Al comparar las imágenes se puede observar nuevamente la diferencia en forma y tamaño de los nanocristales crecidos con diferentes parámetros (tabla 11). La altura que presenta la muestra M57.4 y M56.2 es de 2.63 y 45.2 nm, respectivamente. El alto valor de 45.2 nm de la muestra M56.2, puede ser adjudicado a la combinación de los parámetros como el aumento de la dilución de SiH_2Cl_2 y H_2 que provocan una mayor tasa de depósito y la baja potencia del plasma de 25 Watts provoca un cambio en la velocidad de disociación de especies, para bajas potencias gran parte del diclorosilano no es disociado y la película depositada presenta monohidruros. En la muestra M57.4 se puede apreciar inmediatamente que el tamaño de los nanocristales formados en la superficie del silicio cristalino es mucho menor que el caso de la muestra M56.2. En la figura 36 b) se observa una mayor cantidad de los cúmulos y tienen forma ovalada. El aumento de la rugosidad se le puede adjudicar al aumento del flujo del SiH_2Cl_2 con una baja potencia, en la cámara de depósito la mayor parte del SiH_2Cl_2 no es disociado y la película sintetizada muestra principalmente monohidruros que influyen en la estructura superficial de la película.

a)

b)

Figura 36.- Micrografías de AFM de las muestras a) M57.4 y b) M56.2 con un zoom de 500 x 500 nm. Se muestra el diferente tamaño y altura promedio de los clústers.

Esta diferencia tan considerable se debe a la variación de los diferentes parámetros de depósito. Reportes han señalado que el uso de diclorosilano (SiCl_2H_2) en el proceso de depósito de PECVD, favorece la formación in situ de granos o cúmulos de tamaño nanométrico^[48,85-88]. Además, se ha mostrado que existe una fuerte correlación entre el grado de enlaces terminales de tipo H, P y Cl y la rugosidad en la superficie de crecimiento^[89].

En la siguiente tabla 12 se muestran los valores de la rugosidad promedio (R_{prom}) de las muestras de pm-Si:H, así como las dimensiones promedio de los nanocristales que se forman sobre la superficie. Como ya se mencionó anteriormente se utilizaron los softwares Gwyddion 2.55 y WinSPM Version 407.

Tabla 12.- Medidas de rugosidad promedio en las zonas de las películas delgadas y altura de los nanocristales formados en la superficie.

Nombre de la muestra	R_{PROM}	Altura nc-Si
M57.4	0.269 nm \pm 1.8	2.63 nm
M56.2	6.56 nm \pm 0.2	45.2 nm
M56.8	0.570 nm \pm 0.3	5.3 nm
M56.9	0.264 nm \pm 1.5	3.7 nm
M56.10	0.577 nm \pm 0.6	5.3 nm

4.14 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en sección transversal con el propósito de demostrar visualmente los espesores de las películas delgadas. En general, se aprecia en las imágenes una película muy delgada, sin embargo, en ninguna de las imágenes se logró observar una estructura muy definida. Es decir, se esperaba identificar los espesores de cada película delgada que conforman el dispositivo como: el silicio polimorfo intrínseco y el silicio polimorfo impurificado.

Figura 37.- Micrografías de sección transversal obtenidas por SEM de las películas de silicio polimorfo.

En la figura 37 a) se muestra la micrografía de la película delgada de la muestra M56.8, se muestra la formación de una película delgada y se señala un tamaño aproximado de $10.2 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. La figura 37 b) corresponde a la muestra M56.9, se observa en la micrografía una película delgada con un espesor de $11.8 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Por otro lado, en la figura 37 a) y b) se observa las micrografías de las muestras M56.10 y M57.4, respectivamente. Se obtuvo para la muestra M56.10 un espesor de $11.3 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ y para la muestra M57.4 se obtuvo un espesor de $15.9 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Sin embargo, la micrografía de la muestra M56.2 evidencia un espesor de $29.1 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Este aumento en el espesor se le puede atribuir a los diferentes parámetros de depósito. Es decir, el aumento de la dilución de

diclorosilano y la baja potencia genera una mayor cantidad de especies condensables generando un mayor espesor en la película que está creciendo.

Figura 38.- Micrografías obtenidas por la técnica de SEM de las películas delgadas de silicio polimorfo a) M56.10 y b) M57.4.

Figura 39.- Micrografías obtenidas por la técnica de SEM de la muestra M56.2.

Cabe mencionar que las celdas solares tipo HIT se han caracterizado por manejar espesores de películas delgadas impurificadas por debajo de los 20 nm con una capa pasivadora de 5 nm. Por lo que en este trabajo se sintetizó películas con espesores por debajo de los 30 nm y se logró alcanzar 10.2 nm. Lamentablemente, no se alcanza apreciar la capa

pasivadora de silicio polimorfo intrínseco. Sin embargo, se cumplió satisfactoriamente con el objetivo de lograr espesores como los reportados en la literatura.

4.15 Mediciones de curvas I-V bajo iluminación y en oscuro

A continuación, se presentan las gráficas obtenidas para los dispositivos HIT. Cabe resaltar que las muestra M56.8, M56.9 y M56.10 utilizan como capa pasivadora el silicio polimorfo intrínseco de la muestra M40, es decir, los parámetros de depósito son: dilución de 100 sccm de H_2 , 15 sccm de SiH_2Cl_2 , con una presión de la cámara de 1 Torr, con una potencia de 50 W con un tiempo de 15 s. Como se observó en la primera sección de este trabajo, sus propiedades químicas, ópticas y electrónicas hacen que esta película sea candidata para su uso como capa pasivadora entre el silicio tipo p y la película de pm-Si:H tipo n. Se muestra en cada gráfica un rectángulo de color gris localizado en el cuarto cuadrante, representa el área efectiva de la celda solar, parámetro que permite calcular la corriente y voltaje de máxima potencia.

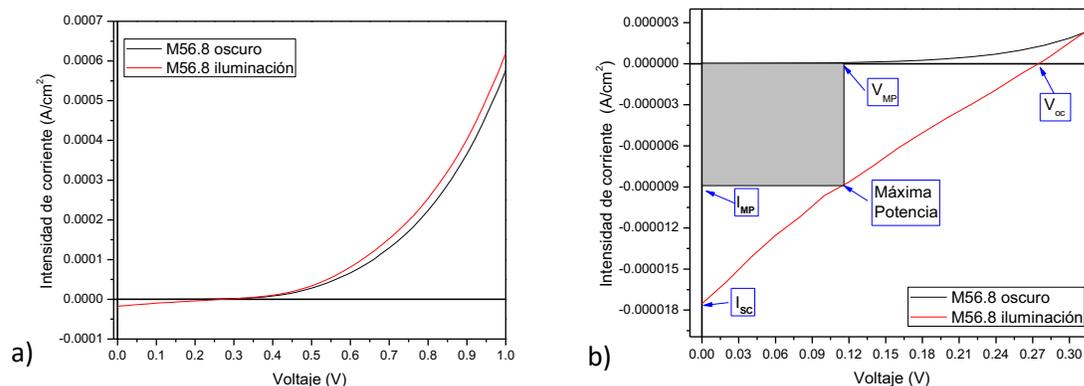


Figura 40.- Se muestra en las gráficas las curva I-V para el dispositivo M56.8 con una película intrínseca y dopada de pm-Si:H.

Se observa en la figura 40 a) las dos curvas I-V obtenidas bajo iluminación y en oscuro para la muestra M56.8, es evidente que para ambas mediciones las curvas I-V presentan un comportamiento de un diodo o sea que se forma una unión p-n, para la curva I-V bajo iluminación se le superpone la corriente generada por la luz y se observa una

disminución en la resistencia del diodo. En la figura 40 b) se hizo un acercamiento al cuarto cuadrante para analizar con mayor detalle el comportamiento de la curva I-V bajo iluminación.

Se puede observar en la figura 40 b) la curva I-V bajo iluminación presenta un valor en la I_{sc} de $1.75 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, con un comportamiento lineal, una posible explicación a este comportamiento tiene origen en que el dispositivo es afectado por diferentes tipos de resistencias como: en serie y en paralelo. Como ya se mencionó anteriormente, se le asocia a la resistencia en serie a la unión entre el semiconductor y los contactos de plata, esta resistencia influye en la corriente de corto circuito. Por otro lado, se observa un voltaje de 0.276 mV , se le puede asociar la existencia de una corriente de fuga entre la unión de las capas (c-Si tipo p^+ /pm-Si:H intrínseco/pm-Si:H tipo n^+). Es decir, los portadores de carga se recombinan en la unión de estas capas que afecta directamente al V_{oc} ^[90].

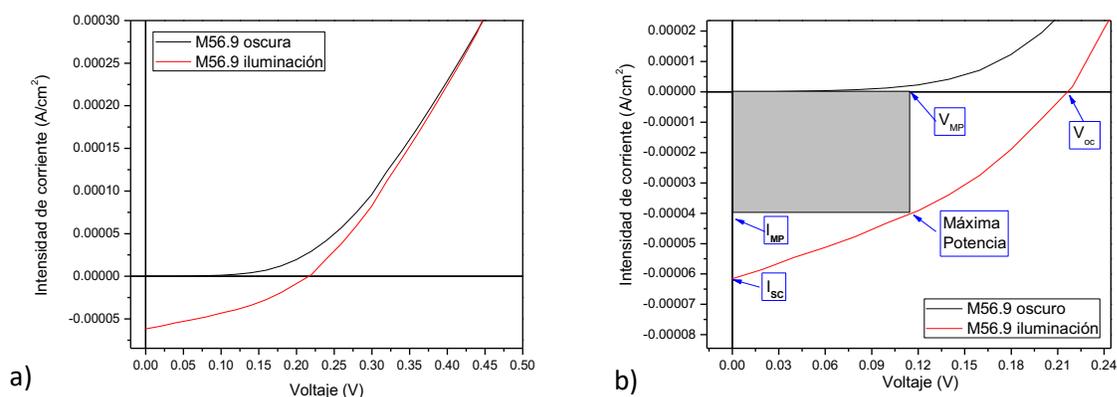


Figura 41.- a) Curva fotovoltaica para la muestra M56.9 medición en oscura y bajo iluminación y b) amplificación para el cuarto cuadrante.

Al incrementar la cantidad del flujo de fosfina utilizado durante el depósito se esperaba una mayor incorporación de átomos de fósforo en la matriz amorfa, para la muestra M56.9 se aumentó la dilución de 20 sccm de fosfina. Sin embargo, se observa en la figura 41 b) que la curva I-V bajo iluminación tiene un valor en el V_{oc} de 0.217 Volt con un aumento en la corriente de corto circuito de $6.14 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Cabe resaltar que la curva I-V presenta un comportamiento más parecido al efecto fotovoltaico. Además, se observa un aumento en la corriente en comparación con la muestra M56.8. Se le puede asociar a este aumento, una mejora en el depósito de contactos de plata sobre la película delgada impurificada. Esta mejora se logra debido a una limpieza en la película con nitrógeno y un aumento en el tiempo de vacío previo al depósito. Sin embargo, se presenta una disminución en el voltaje V_{oc} , se le puede atribuir esta disminución del voltaje a diferentes fenómenos clave en una celda solar. El primero, se evidenció en los espectros de FTIR la presencia de oxígeno, es posible que el oxígeno incorporado en las películas delgadas se debe a que entran en contacto con el medio ambiente en el momento de depositar los contactos de plata, generando resistencias en serie, lo ideal sería, hacer en el mismo sistema y sin romper vacío los depósitos de todas las capas y lo recomendable dado que las películas impurificadas son extremadamente delgadas (10 a 15 nm) es que una vez depositadas y sin romper vacío se les deposite una película de ZnO:Al (AZO) como contacto transparente antes de los contactos de plata en forma de dedos. Todo lo anterior se debe hacer para disminuir la resistencia laminar de esa forma aumentar la recolección de electrones y mejorar al factor de llenado disminuyendo apreciablemente la recombinación superficial y así se obtendría una mayor corriente de corto circuito y un mayor voltaje a circuito abierto. En nuestro laboratorio actualmente no se cuenta con un equipo tipo clúster con cámaras interconectadas para realizar este proceso in situ.

Segundo, las uniones entre las multicapas (c-Si tipo p^+ /pm-Si:H intrínseco/pm-Si:H tipo n^+) no son lo suficiente buenas, es decir, podría suceder en la pasivación de la película de pm-Si:H intrínseco se estén generando centros de recombinación y por lo tanto también en la unión pn , por lo que existen portadores de carga que se recombinan en la unión afectando el V_{oc} . Podrían existir pérdidas ópticas como reflexión de la luz solar o sombreado por los contactos metálicos, además, podría existir una capa de SiO_2 entre la película tipo n y los contactos de metal, provocando pérdidas por resistencias. Hace falta más estudios para que el pm-Si:H intrínseco sea optimizado para ser una película capaz de pasivar las superficies entre la unión pn .

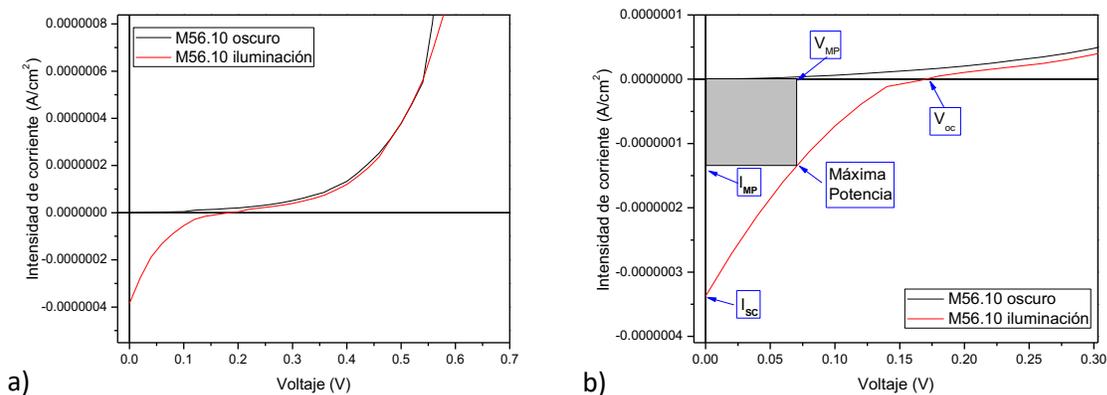


Figura 42.- Curvas de I-V de la muestra M56.10 depositada con una dilución de 17 sccm de fosfina.

Se puede observar las curvas I-V obtenidas para la muestra M56.10, en esta muestra se disminuyó la dilución a 17.5 sccm de PH_3 . Las mediciones obtenidas fueron de 184 mV con una corriente de $3.37 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. El comportamiento de la gráfica bajo iluminación tiene una tendencia lineal, por esta razón, se evidencia la presencia de resistencias en serie muy altas y en paralelo debido a procesos de recombinación superficial. El hecho de la disminución del V_{oc} , es principalmente porque es una función de la corriente en oscuro de saturación (I_0) que aumenta en este caso debido al proceso de recombinación en la interfaz. El aumento en la recombinación disminuye el tiempo de vida (τ), y el incremento en la recombinación superficial de los portadores minoritaria^[91].

A continuación, se observa la figura 43 de la curva I-V para la muestra M57.4. Para esta muestra se utilizó una película de silicio polimorfo intrínseco M48 como capa pasivadora entre la unión *pn*. Se seleccionó esta película para determinar si se podía impurificar con el gas fósforo y además sintetizar un dispositivo tipo HIT. Las condiciones de depósito de esta película son: dilución de 75 sccm de H_2 y 15 sccm de SiH_2Cl_2 con una potencia de 50 W, temperatura del sustrato de 400 °C, presión de trabajo de 1.25 Torr con un tiempo de 15 s. Se observa en la figura 43 a) que la curva I-V presenta un comportamiento perfecto de un diodo dando a entender que se formó una buena unión *pn*. La figura 43 b) presenta un acercamiento en el cuarto cuadrante, de manera similar que las anteriores muestras se calculó la corriente de corto circuito y el voltaje a circuito abierto, así como, la corriente y voltaje de máxima potencia.

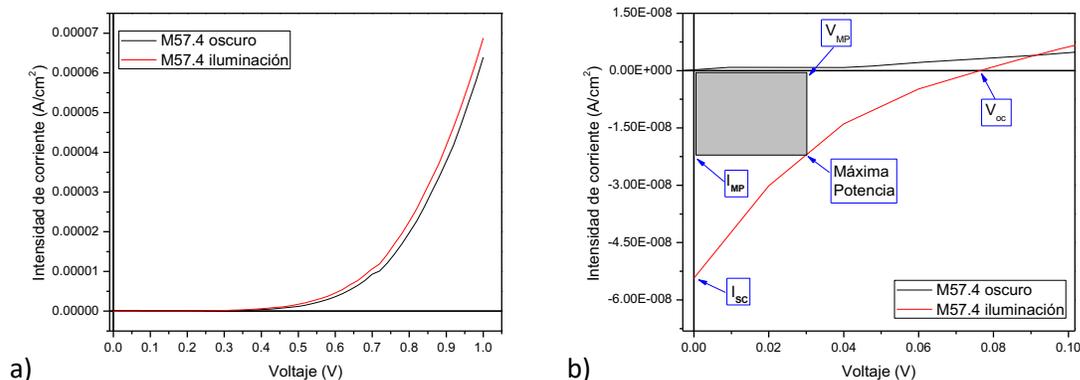


Figura 43.- Se muestra en las gráficas las curva I-V bajo iluminación a) y en oscuro b) para el dispositivo M57.4.

El comportamiento de la curva I-V bajo iluminación presenta una tendencia casi lineal, por lo que se le atribuye a esta característica la existen resistencias en series y en paralelo en el dispositivo. Se obtuvo una I_{sc} de 5.38×10^{-8} A/cm² con un V_{oc} de 76 mVolt valores muy por debajo de lo esperado, una posible explicación a este resultado se debe a la baja incorporación de átomos de fosfina en la red amorfa de silicio^[92].

A continuación, se observa en la figura 44 a) y b) las mediciones obtenidas para la muestra M56.2. En este caso las condiciones de depósito del silicio polimorfo intrínseco que se utilizó como capa pasivadora son: diluciones de 100 sccm de H₂ y 15 sccm de SiH₂Cl₂, potencia de 25 W, temperatura de los sustratos de 400 °C, presión de trabajo de 1 Torr, con un tiempo de 15s. En la figura 44 a) se presenta un comportamiento de un diodo para las mediciones bajo iluminación y en oscuro. Por otro lado, la figura 44 b) presenta un efecto fotovoltaico muy bajo por lo que se registró una corriente de corto circuito de 5.89×10^{-10} A/cm² y un voltaje de 51 mVolt. Debido a los valores tan bajos no se logró calcular los valores de corriente y voltaje de máxima potencia. Además para la medición bajo iluminación se observa un comportamiento lineal, comportamiento asociado a las resistencias parásitas^[37,90]. Los bajos cambios de conductividad en oscura y bajo iluminación son debido al tiempo de permanencia de la muestra al ambiente, se sugiere que el oxígeno y el vapor de agua son los responsables de esta disminución, así como una baja incorporación de átomos de fosfina en la red amorfa^[93,94].

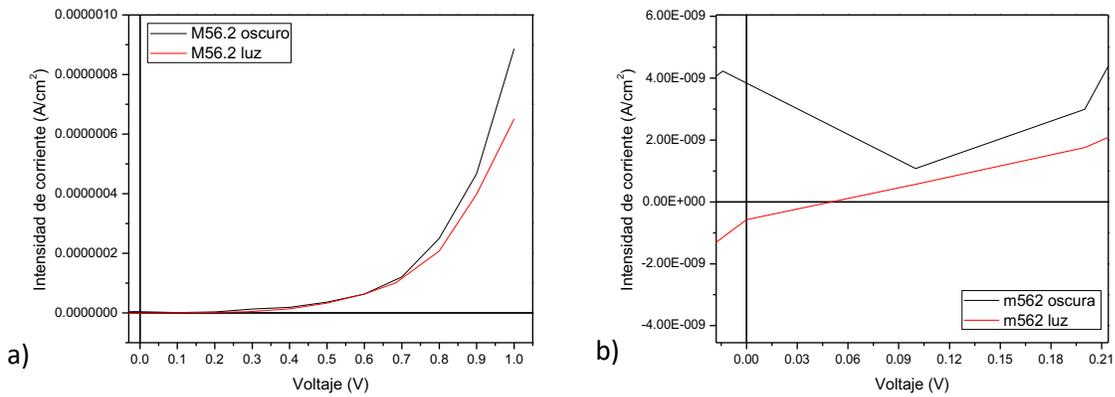


Figura 44.- Mediciones de las curvas I-V bajo iluminación a) y en oscuro b), para el dispositivo tipo HIT con nombre M56.2.

Como parte complementaria en esta investigación se calculó la concentración de donadores (N_D) en el silicio tipo p, es necesario determinar la resistividad del sustrato tipo p, con la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \frac{d \cdot \pi}{\ln(2)} \quad \text{Ec. (40)}$$

Con ΔV como el voltaje, I corriente, d espesor del sustrato ($d = 500 \mu m$). Por la técnica de cuatro puntas se hicieron diferentes mediciones en varios puntos del sustrato y con un promedio de del voltaje y de la corriente obtenida se calculó un valor de la resistividad de $3.73 \Omega cm$. Con ayuda de las curvas de Irving (figura 43) se determinó un aproximado de la concentración de aceptores (N_A), según la figura 43 se tiene un valor de $N_A = 2 \times 10^{15} cm^{-3}$.

Figura 45.- Curvas de Irving para el silicio a una temperatura de 300 K, se muestra la resistividad versus concentración de impurezas para el silicio tipo p y para el silicio tipo n.

De la ecuación 8 se realizó un despeje y sustituyendo los valores de N_A , n_i y V_{oc} determinado en las curvas I-V para los dispositivos HIT. Se calculó la concentración de donadores (N_D), estos los resultados se muestran en la siguiente tabla 13.

Tabla 13.- Se observa los valores calculados para los dispositivos HIT.

Nombre de la muestra	V_{oc} (mvolt)	I_{sc} (A/cm ²)	V_{mp} (mvolt)	I_{mp} (A/cm ²)	N_D (cm ⁻³)	FF
M57.4	51	5.89×10^{-10}	x	x	3.05×10^5	x
M56.2	76	5.38×10^{-8}	30	2.2×10^{-8}	8.30×10^5	0.161
M56.10	184	3.37×10^{-7}	70	1.33×10^{-7}	6.24×10^7	0.151
M56.9	217	6.14×10^{-5}	114	3.9×10^{-5}	2.34×10^8	0.334
M56.8	276	1.76×10^{-5}	116	9×10^{-6}	2.47×10^9	0.215

Se observa en la tabla 13 los valores de la corriente de corto circuito, el voltaje a circuito abierto, la máxima potencia de la corriente y voltaje, el número de donadores y por último se calculó el factor de llenado. Para ser de los primeros reportes de impurificación del silicio polimorfo sintetizado a baja temperatura por la técnica de PECVD utilizando como

precursor un gas clorado, los resultados anteriores demuestran que las películas impurificadas de pm-Si:H presentan un comportamiento fotovoltaico. En este trabajo se establecen los posibles parámetros de impurificación para el silicio polimorfo a través de la técnica de PECVD. Sin embargo, aún falta por investigar los efectos que tienen los diferentes espesores de la capa pasivadora y de la película tipo n en la fotoconductividad del dispositivo HIT.

4.16 Imágenes HRTEM de las películas delgadas pm-Si:H

Los resultados de la tabla 13 demuestran que las muestras M56.8, M56.7 y M56.10 tienen potencial para ser utilizados como dispositivos HIT, por lo que se decidió investigar su estructura interna. Se realizó una observación por HRTEM para las muestras M56.8, M56.9 y M56.10. Se evidencia la existencia de nanocristales embebidos en una fase amorfa y se determinó comparando con la literatura en cada una de las muestras la distancia interplanar y la dirección de los planos cristalinos. Además, se muestran imágenes de amplificación de tamaño de 10 nm. Como se observa en cada imagen se realizó un zoom en tres diferentes zonas para determinar las diferentes distancias interplanares.

A continuación, se observa en la figura 46 una imagen de HRTEM de la muestra M56.8. Es evidente que existen varias zonas donde se distinguen los nanocristales embebidos en una matriz amorfa lo cual demuestra que se obtuvo un material polimorfo. Además, se obtuvo una dirección de planos cristalinos con una orientación de [111] y tiene distancias interplanar de 3.24 Å, 3.20 Å y 3.13 Å.

Figura 46.- Micrografía de HRTEM de la muestra M56.8, tiene un zoom de 10 nm y se muestra los diferentes tamaños de las distancias interplanares.

En la figura 47 se presenta una imagen de HRTEM para la muestra M56.9 en donde se observa la fase amorfa y nanocristalina de las películas de pm-Si:H. Se observa que los diferentes planos cristalinos tienen una orientación de [111] y presenta distancias interplanar de 3.13 Å y 3.20 Å. En comparación con la figura 46 se puede observar con bastante claridad una distribución de los nanocristales es muy diferente. Es decir, se muestra una disminución considerable de la densidad de los nanocristales pero están bien definidos.

Figura 47.- Imagen HRTEM de la muestra M56.9, con ampliificaciones de los nanocristales.

Por último, en la figura 48 se muestran diferentes zonas de los nanocristales rodeados de una mayor fase amorfa lo que evidencia la obtención de silicio polimorfo. Al comparar la muestra M56.10 con las muestras M56.8 y M56.9, se puede observar una disminución de la fase cristalina y no tan fácil de localizar. Se determinó una distancia interplanar de 2.06 Å, 2.16 Å y 3.33 Å. Con una orientación de [112], [021] y [211], respectivamente.

Figura 48.- Micrografía de HRTEM correspondiente a la muestra M56.10, se observa una amplificación de los nanocristales.

Es importante destacar que los parámetros de depósito como la variación de los flujos de H_2 , SiH_2Cl_2 y PH_3 juegan un papel muy importante en la incorporación de átomos de fósforo en la red amorfa. Esto se debe a la forma en que está el hidrógeno enlazado en este tipo de materiales, es decir que la red amorfa presenta un orden de corto alcance y afecta las propiedades optoelectrónicas del material debido a la existencia de centros de recombinación. Es un hecho que la red amorfa ayuda a absorber una mayor cantidad del espectro solar pero esta complejidad de estructura no permite la fácil incorporación de átomos en la red amorfa. Los resultados de HRTEM están en concordancia con los de Raman, ambos resultados demuestran la existencia de los nanocristales embebidos en una matriz amorfa.

5. Conclusiones

El objetivo principal del presente trabajo, que fue la fabricación de dispositivos solares de heterounión con película delgada (HIT), basada en el depósito de películas delgadas de silicio polimorfo hidrogenado impurificados con fósforo y con una capa pasivadora de silicio polimorfo intrínseco en la unión *pn*, fue cumplido aunque se vio que dado los espesores tan delgados de las películas depositadas de 10.2 nm deben ser recubiertas in situ por un TCO antes de terminar de fabricar el dispositivo, esto evitará la oxidación de las muestras y permitirá la manipulación de los contactos de plata.

Se obtuvieron películas delgadas estables de silicio polimorfo intrínseco y con un ancho de banda prohibida adecuado bajo las condiciones de flujos de dilución de H₂ y SiH₂Cl₂ de 100 y 15 sccm, respectivamente, con presión de 1 Torr, potencia del plasma de 25 Watts con una temperatura de 400 °C por la técnica de PECVD.

Basado en el análisis de FTIR las películas de pm-Si:H intrínsecas muestran una variación en el contenido de hidrógeno del 28 a 84.5%. En el caso de las muestras depositadas con un flujo de 100 sccm de H₂ y potencia de 25 y 50 W, se encuentra que son formados por enlaces de tipo Si_m-H_n que son responsables de la pasivación en la superficie de los nanocristales, y contribuyen a la estabilidad de las películas delgadas. Para la muestra depositada con un flujo de 75 sccm de H₂ y una potencia de 50W, se observa que el oxígeno se incorpora en las películas por una reacción de hidrólisis cuando las muestras son expuestas al medio ambiente, y en consecuencia se genera una nueva fase de óxido de silicio. Este proceso de oxidación da como resultado la modificación de las propiedades de la película.

Del análisis de Raman, se observa en todas muestras la existencia de la fase cristalina, amorfa y nanocristalina, por esta razón, se verifica la naturaleza polimorfa de la película. Con el análisis deconvolutivo, se obtuvo la presencia de la fase amorfa y valores de la fracción

cristalina entre 23.2% y 68.5%. El tamaño promedio de los nanocristales se determinó por la técnica de Raman y HRTEM, y se encontraron valores entre 2 y 3 nm.

Se obtuvieron valores del índice de refracción entre 1.41 a 2, este resultado es malo debido a que confirma la presencia de dióxidos de silicio que afecta en las propiedades ópticas de la película. Se busca en este tipo de materiales tener un índice de refracción parecido al silicio amorfo de 3.2.

El gap óptico está relacionado con el desorden estructural de la fase amorfa y de la presencia de la fase cristalina y la incorporación del oxígeno en la matriz de las películas delgadas, en consecuencia se tiene un aumento del gap óptico de 1.66 hasta 2.28 eV.

La conductividad en oscuridad y bajo iluminación registrada en las películas delgadas de silicio polimorfo están entre 10^{-5} a $10^{-11} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Lo cual es parecido al reportado para el silicio amorfo.

Se utilizaron películas de silicio polimorfo intrínseco como capa pasivadora entre la unión *pn*. Esto permitió el depósito de estructuras multicapas como c-Si/pm-Si:H/pm-Si:H tipo n^+ , por la técnica de depósito PECVD. Se logró impurificar las películas de silicio polimorfo con gas fósforo y como gas precursor se utilizó diclorosilano.

Puesto que existen muy pocas investigaciones acerca de impurificar el silicio con precursores clorados, se realizó un estudio detallado de diferentes parámetros de depósito por PECVD. Se encontró las condiciones de depósito para las películas delgadas de pm-Si:H tipo n y la mejor muestra se obtuvo con un flujo de 100 sccm de H_2 , 15 sccm de SiH_2Cl_2 y 15 de PH_3 , con una presión de 1 Torr, una potencia de 50 Watt, temperatura del sustrato de 400 °C y tiempo de 1.45 min.

Se confirman la presencia de fósforo en la red amorfa por la presencia de los modos de vibración correspondientes a los enlaces Si-P-H_n en la región de 2200 a 2400 cm^{-1} del espectro de FTIR. Se observó que el oxígeno se incorpora en las películas por una reacción de hidrólisis cuando las muestras son expuestas al medio ambiente.

El fósforo afecta la rugosidad de la película, a mayor cantidad de fósforo para las muestras M56.8, M56.9 y M56.10 la rugosidad disminuye de 0.570 nm a 0.264 nm. Por otro

lado, debido a los diferentes parámetros de depósito las muestras M57.4 y M56.2 presentaron una rugosidad de 0.269 nm y 6.56 nm, respectivamente. Lo cual demuestra que existe una fuerte correlación entre el grado de enlaces terminales de tipo H, P y Cl y la rugosidad en la superficie de crecimiento.

Se optimizó los espesores de las películas delgadas obteniendo valores entre 10.2 nm y 29.1 nm. El espesor óptimo en este trabajo fue de 10.2 nm, este valor es conveniente porque se confirma que se pueden sintetizar películas delgadas de pm-Si:H impurificado con espesores similares a las actuales celdas solares tipo HIT.

Se confirman la presencia de los nanocristales de silicio embebidos en una matriz amorfa a través de las imágenes de HRTEM. Así como, los diferentes planos cristalográficos demuestran que pertenecen al silicio cristalino. Por lo cual se comprueba la existencia del silicio polimorfo.

De los resultados de caracterización de la conductividad de las películas las películas de pm-Si:H impurificadas, los valores de la conductividad están para el V_{oc} entre 51 y 276 mVolt, y para I_{sc} entre 10^{-5} y 10^{-10} A/cm². Esta diferencia se debe a la mejora de la capa pasivadora entre la unión *pn*, la incorporación de átomos de fósforo a la red amorfa y la colocación de contactos en el dispositivo HIT. La muestra M56.8 presentó la mayor conductividad de las películas de pm-Si:H impurificado. Estos valores confirman la impurificación del silicio polimorfo.

Por consiguiente, como trabajo futuro falta colocar un buen TCO en la parte superior, del mismo modo que desarrollar un proceso eficiente para mejorar el contacto metal-semiconductor. Así como, investigar como influye los espesores de la capa pasivadora y de la película impurificada en la conductividad.

6. Referencias

- [1] “ASOLMEX.” [Online]. Available: <https://www.asolmex.org/>.
- [2] Irena, “Hydropower,” *Renew. Energy Technol. Cost Anal. Ser.*, vol. 1: Power s, no. 3/5, p. 44, 2012.
- [3] E. E. B. Basch, “Optical Fiber Transmission,” *Howard W. Sams Co. Indian, USA*, 1987.
- [4] K. Yoshikawa *et al.*, “Exceeding conversion efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thin film Si technology,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 173, no. June, pp. 37–42, 2017.
- [5] Y. Xu, T. Gong, and J. N. Munday, “The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–9, 2015.
- [6] R. a. Street, “Hydrogenated Amorphous Silicon,” Cambridge University Press, p. 432, New york, USA, 2005.
- [7] J. D. S. Santos Rodríguez, “Desarrollo y caracterización de dispositivos fotovoltaicos p-i-n de silicio amorfo depositados por PECVD,” 2012.
- [8] S. Edition, *Photovoltaic Science Handbook of Photovoltaic Science*. 2011.
- [9] S. M. Sze, *Semiconductor Device; Physics and Technology*, 2 nd. USA, 2002.
- [10] S. Vignoli, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, and P. Roca i Cabarrocas, “Structural properties depicted by optical measurements in hydrogenated polymorphous silicon,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, pp. 8749–8757, 1999.
- [11] D. L. Staebler and C. R. Wronski, “Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si,” vol. 292, no. 1977, pp. 10–13, 2016.

- [12] www.pveducation.org
- [13] Marius. Grundmann, "*The Physics of Semiconductors.*" Second Edition, Springer, p. 247. Germany.
- [14] A. R. J. G. González Ramírez Aldo Eduardo, "Desarrollo de nuevos materiales para uso en celdas solares de tercera generación," 2017.
- [15] J. Poortmans and V. Arkhipov, "Thin film solar cells : fabrication, characterization and applications," p. 471, 2007.
- [16] G. Osvaldo Vigil, L. Hernández García, and G. Santana, *Fotovoltaicos: Fundamentos y aplicaciones.* 2011.
- [17] P. Roca I Cabarrocas, a. Fontcuberta I Morral, and Y. Poissant, "Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 39–46, 2002.
- [18] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma, G. Viera, E. Bertran, and J. Costa, "Nanoparticle formation in low-pressure silane plasmas: bridging the gap between a-Si:H and $[\mu]c$ -Si films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 227–230, no. Part 2, pp. 871–875, 1998.
- [19] C. Álvarez-Macías *et al.*, "Chemical and structural properties of polymorphous silicon thin films grown from dichlorosilane," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, pp. 431–439, 2013.
- [20] G. Santana *et al.*, "Optical and morphological properties of SiN_x/Si amorphous multilayer structures grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Phys. Status Solidi*, vol. 2, no. 10, pp. 3698–3701, 2005.
- [21] B. M. Monroy, A. Remolina Millán, M. F. García-Sánchez, a. Ponce, M. Picquart, and G. Santana, "Structure and Optical Properties of Silicon Nanocrystals Embedded in Amorphous Silicon Thin Films Obtained by PECVD," *J. Nanomater.*, vol. 2011, no. i, pp. 1–9, 2011.

- [22] L. H. Balas, “*Influencia del hidrógeno en las propiedades optoelectronicas de películas delgadas y dispositivos de silicio polimorfo*,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [23] N. J. Kramer, K. S. Schramke, and U. R. Kortshagen, “Plasmonic Properties of Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorus,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 8, pp. 5597–5603, 2015.
- [24] S. Kim, J. Chung, H. Lee, J. Park, Y. Heo, and H. Lee, “Solar Energy Materials & Solar Cells Remarkable progress in thin- fi lm silicon solar cells using high-ef fi ciency triple-junction technology,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 26–35, 2013.
- [25] L. Hamui *et al.*, “Effect of deposition temperature on polymorphous silicon thin fi lms by PECVD : Role of hydrogen,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 390–397, 2016.
- [26] B. M. Monroy *et al.*, “Photoluminescence properties of SiN_x/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *J. Lumin.*, vol. 121, no. 2 SPEC. ISS., pp. 349–352, 2006.
- [27] M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, and A. Matsuda, “*Chemical-reaction dependence of plasma parameter in reactive silane plasma*,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 2, no. 3–4, pp. 495–503, 2001.
- [28] C. Álvarez, “*Estudio de las propiedades optoelectrónicas y de la fotodegradación de películas delgadas de silicio*,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [29] <https://histoptica.wordpress.com/microscopio-de-fuerza-atmica-afm/>.
- [30] O. Hillsboro, “*0 . 5 Angstrom Imaging Milestone Reveals the Smallest Details Ever Seen by Electron Microscopy*,” pp. 10–11, 2007.
- [31] G. M. Paul A. Tipler, *Física para la ciencia y la tecnología*, Editorial Quinta. España: Vol. 2C, 2005.

- [32] B. M. Monroy Peláez, “Obtención de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio: caracterización y estudio de fotoluminiscencia,” p. 95, 2007.
- [33] A. V. Crewe and J. Wall, “A scanning microscope with 5 Å resolution,” *J. Mol. Biol.*, vol. 48, no. 3, pp. 375–393, 1970.
- [34] A. V. Crewe, “The physics of the high-resolution scanning microscope,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 43, no. 5, pp. 621–639, 1980.
- [35] A. V. Crewe, J. Wall, and L. M. Welter, “A high-resolution scanning transmission electron microscope,” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 13, pp. 5861–5868, 1968.
- [36] H. J. Möller, “New Materials: Semiconductors for Solar Cells,” *Handb. Semicond. Technol. Ser.*, pp. 715–769, 2008.
- [37] J. Hayton, *McEvoy’s handbook of photovoltaics*, Third. 2018.
- [38] S. M. S. K. K. NG, *Physics of semiconductor devices*. Canada: Wiley interscience, 2007.
- [39] ETSEIB, “Microcristalino, Propiedades del Silicio,” in *Microcristalino, Propiedades del Silicio*, pp. 5–79.
- [40] B. M. Monroy *et al.*, “Photoluminescence of As-Grown Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride: Influence of Atomic Hydrogen Abundance,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 5, pp. 2902–2909, May 2009.
- [41] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi, “Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 8, pp. 4175–4183, 2001.
- [42] H. Richter, Z. P. WANG, and L. LEY, “The one phonon raman spectrum in microcrystalline silicon,” *SPIE milestone Ser.*, vol. 180, pp. 257–261.
- [43] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, “The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors,” *Solid State Commun.*,

vol. 58, no. 10, pp. 739–741, Jun. 1986.

- [44] K. V. Shalimova, *Física de los semiconductores*, MIR. 1975.
- [45] Patrick Carey, “Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of Thin Carbon Films,” no. September, 1989.
- [46] J. D. Escobar-carrasquilla, C. Álvarez-macías, A. Dutt, E. Mon-pérez, L. Huerta, and G. Santana, “Influence of oxygen concentration on the optoelectronic properties of hydrogenated polymorphous silicon thin films,” vol. 638, pp. 389–395, 2017.
- [47] J. H. Shim *et al.*, “Nanostructural and Optical Features of *nc-SiH* Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Techniques,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 510–511, pp. 962–965, 2006.
- [48] a Remolina *et al.*, “Polymorphous silicon thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition using dichlorosilane as silicon precursor,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, p. 245604, 2009.
- [49] V. Kapaklis, “Structural characterization of silicon nanocrystals from amorphous silicon oxide materials,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 612–617, 2008.
- [50] K. Fukutani *et al.*, “Band gap tuning of *a-Si:H* from 1.55 eV to 2.10 eV by intentionally promoting structural relaxation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 227–230, no. PART 1, pp. 63–67, 1998.
- [51] H. Shirai, C. Fukai, Y. Sakuma, and Y. Moriya, “Growth kinetics of nanocrystalline silicon from SiH_2Cl_2 by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 266–269, pp. 131–135, 2000.
- [52] S. Rivillon *et al.*, “Chlorination of hydrogen-terminated silicon (111) surfaces,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 23, no. 4, p. 1100, 2005.
- [53] J. Kumar Saha *et al.*, “Fast deposition of microcrystalline Si films from SiH_2Cl_2 using a high-density microwave plasma source for Si thin-film solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 3, pp. 524–530, 2010.

- [54] S. B. Li, Z. M. Wu, W. Li, N. M. Liao, and Y. D. Jiang, “Investigation of the microstructure and optical properties of hydrogenated polymorphous silicon films prepared with pure silane,” *Philos. Mag.*, vol. 87, no. 35, pp. 5539–5549, 2007.
- [55] Z. X. Zhao, R. Q. Cui, F. Y. Meng, Z. B. Zhou, H. C. Yu, and T. T. Sun, “Nanocrystalline silicon thin films deposited by high-frequency sputtering at low temperature,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 86, no. 1, pp. 135–144, 2005.
- [56] H. Shirai, T. Ito, and Y. Ikeda, “Disorder-induced nucleation in the nanocrystalline silicon film growth from chlorinated materials by rf plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 338–340, pp. 115–118, 2004.
- [57] H. Águas, L. Raniero, L. Pereira, A. S. Viana, E. Fortunato, and R. Martins, “Role of the rf frequency on the structure and composition of polymorphous silicon films,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 338–340, pp. 183–187, Jun. 2004.
- [58] J. C. Knights, “Characterization of Plasma-Deposited Amorphous Si: H Thin Films : B-I: Amorphous silicon and solar cells,” *Japanese J. Appl. physics. Suppl.*, vol. 18, no. 1, pp. 101–108, Mar. 1979.
- [59] J. Salazar *et al.*, “Experimental and theoretical rationalization of the growth mechanism of silicon quantum dots in non-stoichiometric SiNx: role of chlorine in plasma enhanced chemical vapour deposition.”, *Nanotechnology* 27 (2016).
- [60] E. B.-C. Álvarez-Macías, G. Santana, T. Viveros-García, “Effect of deposition parameters of polymorphous silicon by pecvd technique on chemical, nano-structural, optoelectronic and photo-degradation properties to implement in manufacturing solar cells,” *Rev. Mex. Ing. Química Ef.*, vol. Vol. 16, 2017.
- [61] V. S. Waman *et al.*, “Influence of the deposition parameters on the microstructure and opto-electrical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon films by HW-CVD,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3616–3622, Nov. 2011.
- [62] J. Shim, S. Im, and N. Cho, “Nanostructural features of nc-Si : H thin films prepared by PECVD,” vol. 234, pp. 268–273, 2004.

- [63] J. Gope *et al.*, “Amorphous and nanocrystalline silicon made by varying deposition pressure in PECVD process,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 45–47, pp. 2228–2232, 2009.
- [64] N. Budini, P. A. Rinaldi, J. A. Schmidt, R. D. Arce, and R. H. Buitrago, “Influence of microstructure and hydrogen concentration on amorphous silicon crystallization,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 18, pp. 5349–5354, 2010.
- [65] S. LIU *et al.*, “Improvement of amorphous silicon n-i-p solar cells by incorporating double-layer hydrogenated nanocrystalline silicon structure,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 1, pp. 121–125.
- [66] S. G. Choi, H. H. Park, J. N. Jang, M. Hong, and K. H. Kwon, “Effect of plasma source power on the nanocrystallization of silicon thin films by reactive particle beam assisted chemical vapor deposition,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. SUPPL. 1, pp. S641–S644, 2012.
- [67] “Lucovski G., Tsu, D.V. ” (1987).
- [68] O. Saadane, S. Lebib, a. V. Kharchenko, C. Longeaud, and R. Roca i Cabarrocas, “Structural, optical, and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited from silane–hydrogen and silane–helium mixtures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 11, p. 9371, 2003.
- [69] S. H. Jung, Y. Fujimura, T. Ito, and H. Shirai, “Chemistry of the chlorine-terminated surface for low-temperature growth of crystal silicon films by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 74, no. 1–4, pp. 421–427, 2002.
- [70] P. R. i Cabarrocas, A. F. i Morral, S. Lebib, and Y. Poissant, “Plasma production of nanocrystalline silicon particles and polymorphous silicon thin films for large-area electronic devices,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 3, pp. 359–367, 2002.
- [71] P. Roca I Cabarrocas, Y. Djeridane, T. Nguyen-Tran, E. V. Johnson, A. Abramov, and Q. Zhang, “Low temperature plasma synthesis of silicon nanocrystals: A

strategy for high deposition rate and efficient polymorphous and microcrystalline solar cells,” Plasma Phys. Control. Fusion, vol. 50, no. 12, 2008.

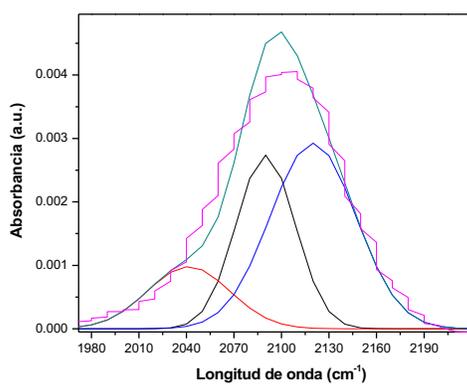
- [72] S. T. Pantelides and W. A. Harrison, “*Electronic structure, spectra, and properties of 4:2-coordinated materials. 1. Crystalline and amorphous SiO₂ and GeO₂,*” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 6, pp. 2667–2691, 1976.
- [73] C.-S. Zha, R. J. Hemley, H. Mao, T. S. Duffy, and C. Meade, “*Acoustic velocities and refractive index of SiO₂ glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering,*” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 18, 1994.
- [74] A. Dutt, “*Development of Optimal Nanocrystalline Absorption Layer for Thin Film Silicon Solar Cell Applications,*” vol. 12, no. 11, pp. 1–9, 2017.
- [75] J. Tauc, “*Optical properties and electronic structure of amorphous Si and Ge,*” *Mater. Res.*, vol. 3, pp. 37–46, 1968.
- [76] K. Ding, U. Aeberhard, V. Smirnov, B. Holländer, F. Finger, and U. Rau, “*Wide gap microcrystalline silicon oxide emitter for a-SiO_x:H/c-Si heterojunction solar cells,*” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 12, 2013.
- [77] S. Kim, J. Park, P. D. Phong, C. Shin, S. M. Iftiqar, and J. Yi, “*Improving the efficiency of rear emitter silicon solar cell using an optimized n-type silicon oxide front surface field layer,*” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2018.
- [78] K. Lips, P. Kanschat, and W. Fuhs, “*Defects and recombination in microcrystalline silicon,*” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 78, no. 1–4, pp. 513–541, 2003.
- [79] P. Roca i Cabarrocas, “*Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films,*” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 266–269, pp. 31–37, 2000.
- [80] A. El Amrani, A. Bekhtari, A. El Kechai, H. Menari, L. Mahiou, and M. Maoudj, “*Superlattices and Microstructures Determination of the suitable refractive index of solar cells silicon nitride,*” vol. 73, pp. 224–231, 2014.

- [81] A. M. Ali, "Origin of photoluminescence in nanocrystalline Si:H films," *J. Lumin.*, vol. 126, no. 2, pp. 614–622, 2007.
- [82] R. Amrani *et al.*, "Low-temperature growth of nanocrystalline silicon films prepared by RF magnetron sputtering: Structural and optical studies," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 19–25, pp. 2291–2295, 2008.
- [83] S. Rivillon *et al.*, "Chlorination of hydrogen-terminated silicon (111) surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 23, no. 4, p. 1100, 2005.
- [84] R. Edrei, E. N. Shauly, and A. Hoffman, "Influence of implantation and annealing on the surface topography of amorphous and polysilicon thin films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 2, pp. 344–349, 2002.
- [85] L. Zhang, J. H. Gao, J. Q. Xiao, L. S. Wen, J. Gong, and C. Sun, "Low-temperature (120°C) growth of nanocrystalline silicon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition from SiCl₄/H₂ gases: Microstructure characterization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 7, pp. 3221–3226, Jan. 2012.
- [86] T. Ito, K. Hashimoto, and H. Shirai, "Surface Chemistry of Si:H:Cl Film Formation by RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiH₂ Cl₂ and SiCl₄," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 2, No. 10A, pp. L1119–L1122, 2003.
- [87] A. Takano and E. S. Aydil, "Incorporation of Cl into hydrogenated amorphous silicon without optical band gap widening," *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 41, no. 12 A, pp. 10–13, 2002.
- [88] E. J. Nemanick *et al.*, "Chemical and electrical passivation of single-crystal silicon(100) surfaces Through a two-step chlorination/alkylation process," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 30, pp. 14770–14778, 2006.
- [89] H. Matsui, T. Saito, J. K. Saha, and H. Shirai, "Correlation between micro-roughness, surface chemistry, and performance of crystalline Si/amorphous Si:H:Cl hetero-junction solar cells," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 19–25, pp. 2483–2487, 2008.

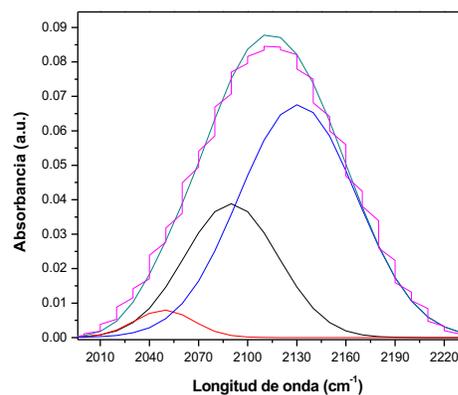
- [90] J. de J. M. Basilio, “*Desarrollo de celdas solares de heterounión c-Si/a-Si:H,*” *Tonantzintla, Puebla*, 2011.
- [91] N. Al Whahsi and A. Nayfeh, “*Effect of the interface states on the key design parameters in c-Si HIT solar cells,*” *Proc. - UKSim-AMSS 7th Eur. Model. Symp. Comput. Model. Simulation, EMS 2013*, pp. 408–413, 2013.
- [92] R. Chen, L. Zhang, W. Liu, Z. Wu, F. Meng, and Z. Liu, “*Optimized n-type amorphous silicon window layers via hydrogen dilution for silicon heterojunction solar cells by catalytic chemical vapor deposition,*” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 12, 2017.
- [93] V. Smirnov, S. Reynolds, C. Main, F. Finger, and R. Carius, “*Aging effects in microcrystalline silicon films studied by transient photoconductivity,*” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 338–340, no. 1 SPEC. ISS., pp. 421–424, 2004.
- [94] C. Min, Z. Weijia, W. Tianmin, J. Fei, L. Guohua, and D. Kun, “*Nanocrystalline silicon films with high conductivity and the application for PIN solar cells,*” *Vacuum*, vol. 81, no. 1, pp. 126–128, 2006.

7 Anexo

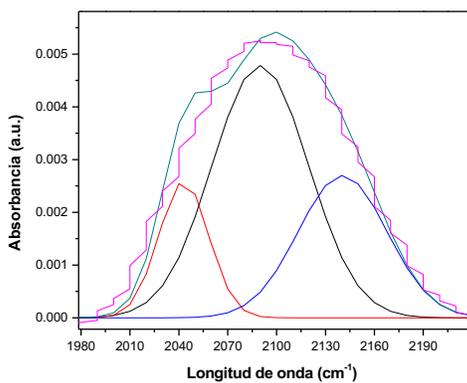
7.1 Resultados de deconvolución de FTIR



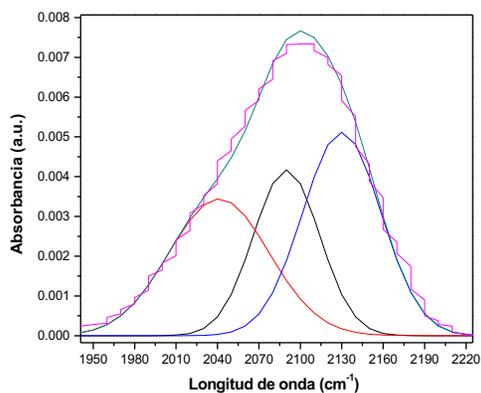
Muestra M39



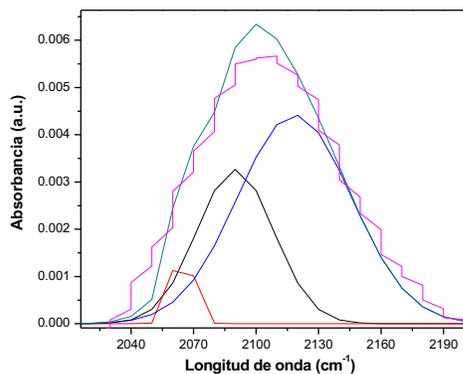
Muestra M40



Muestra M48

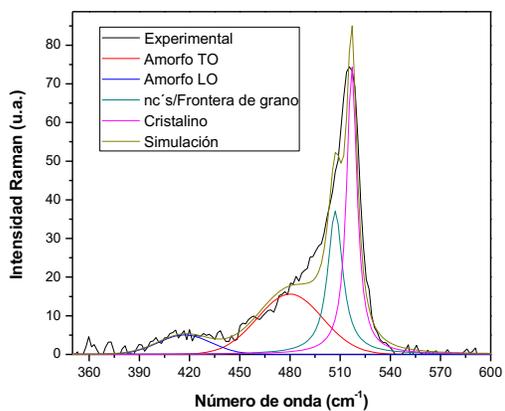


Muestra M40 6 meses después de su síntesis

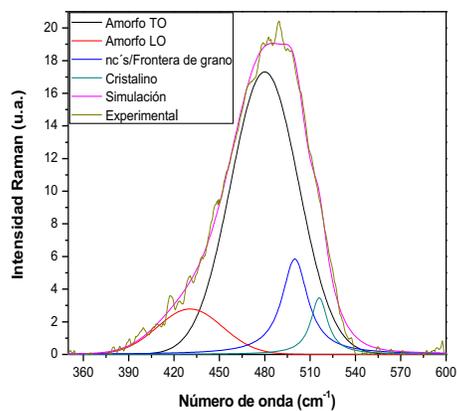


Muestra M48 6 meses después de su síntesis

7.2 Resultados RAMAN para las muestras de silicio polimorfo intrínseco

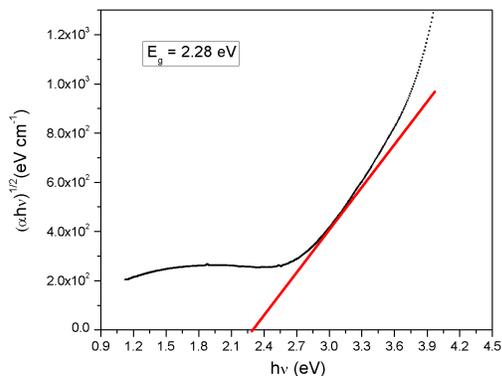


Muestra M40

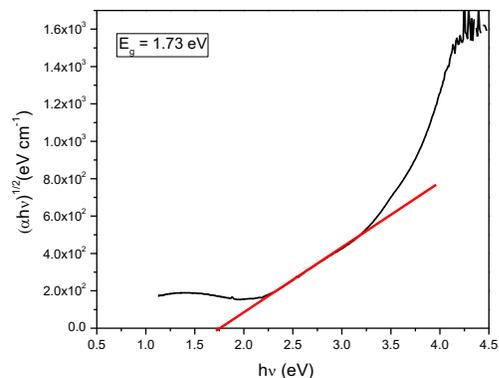


Muestra M48

7.3 Resultados del Gap óptico de las muestras de pm-Si:H intrínseco

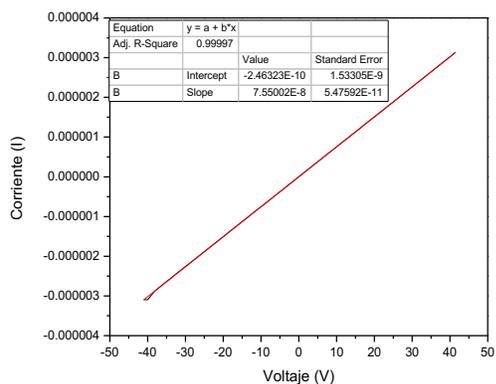


Muestra M39

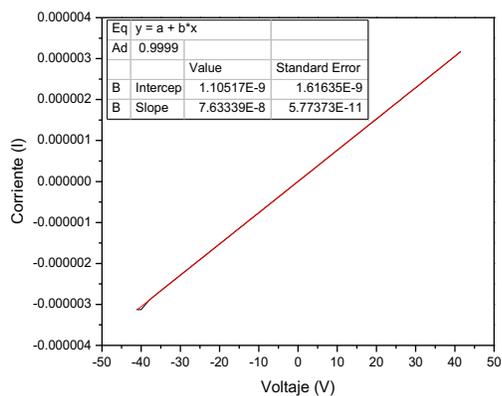


Muestra M48

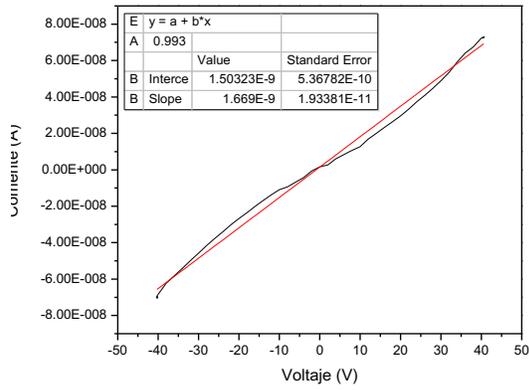
7.4 Resultados de las medidas eléctricas de las muestras de pm-Si:H intrínseco



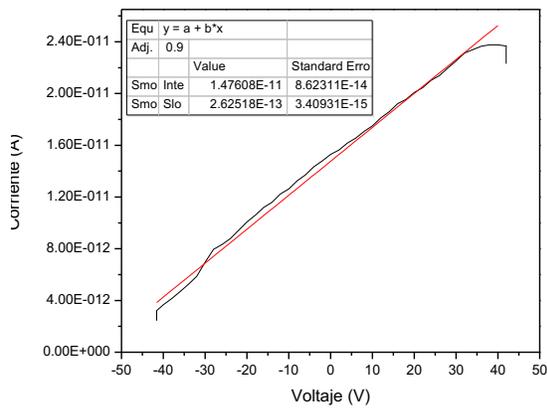
Muestra M39 medición en oscuridad



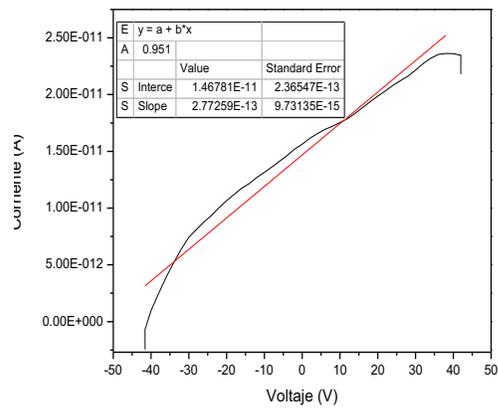
Muestra M39 medición bajo iluminación



Muestra M40 medición en oscuridad

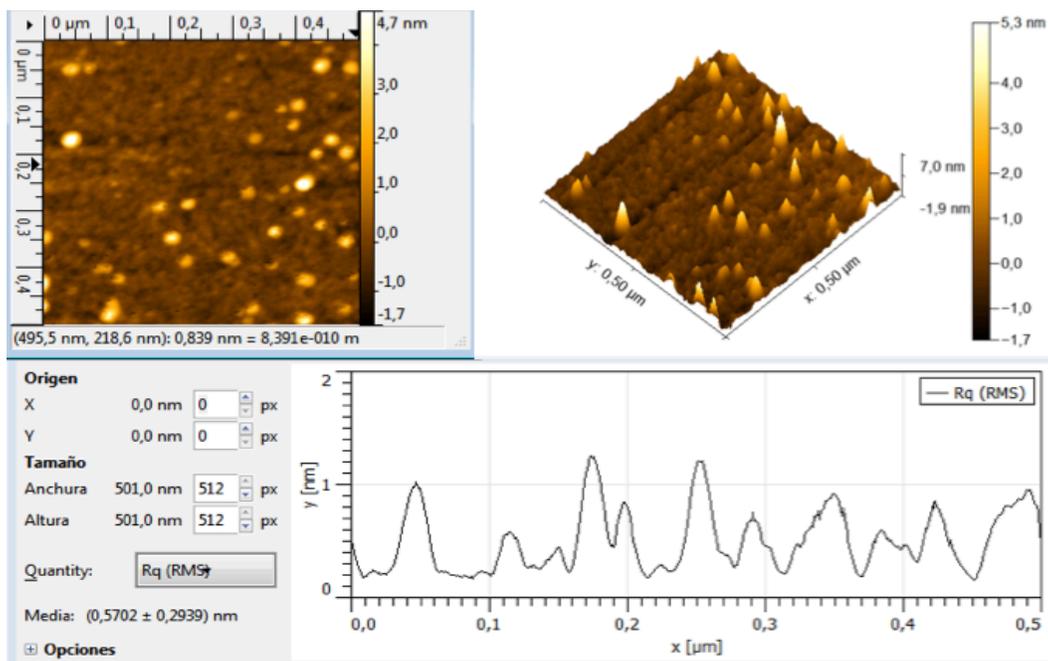


Muestra M48 medición en oscuridad

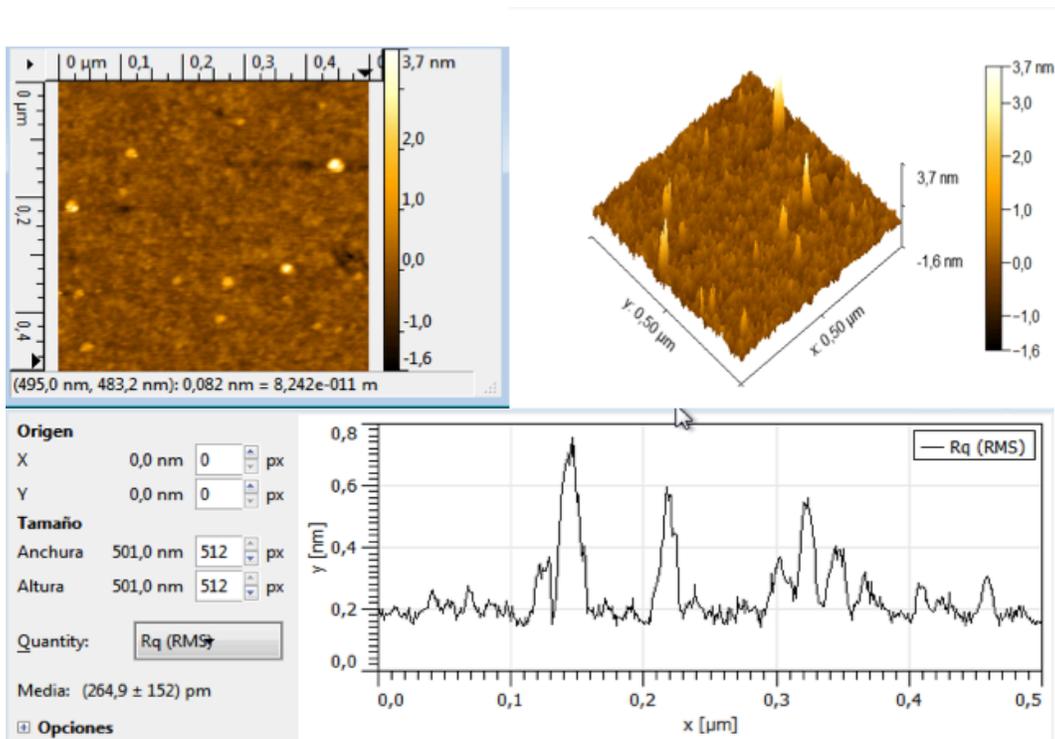


Muestra M48 medición en bajo luz

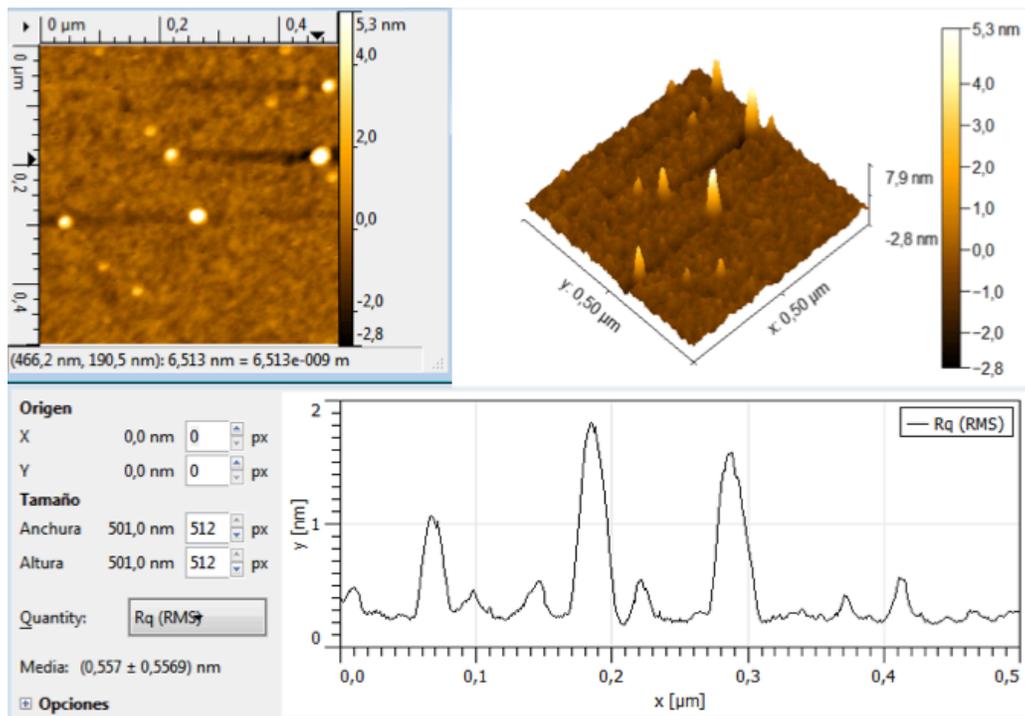
7.5 Resultados de AFM



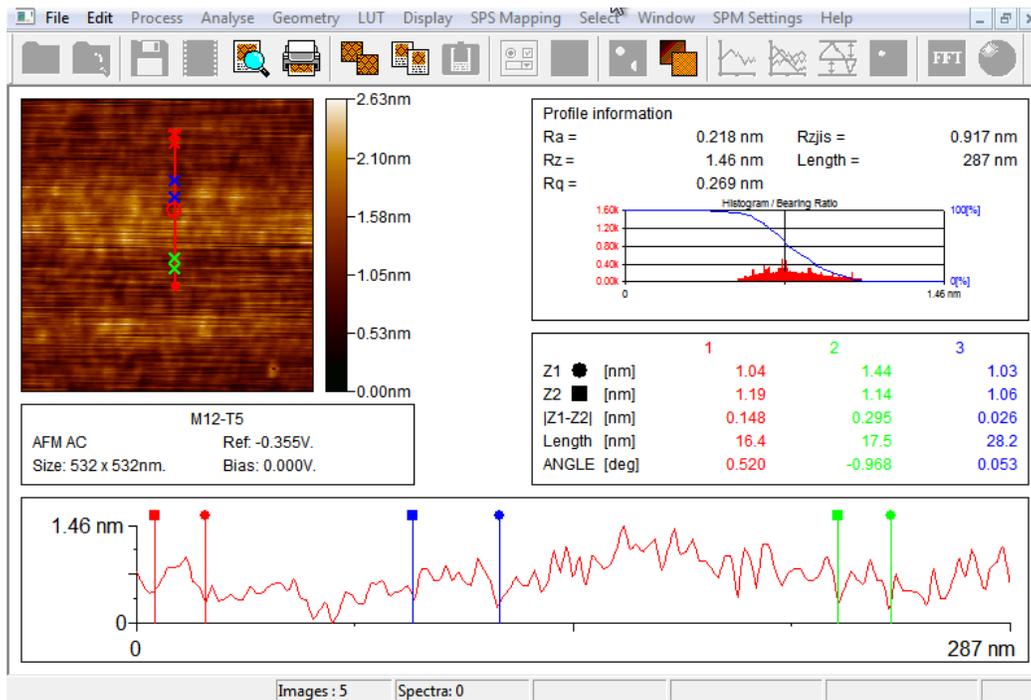
Muestra M56.8



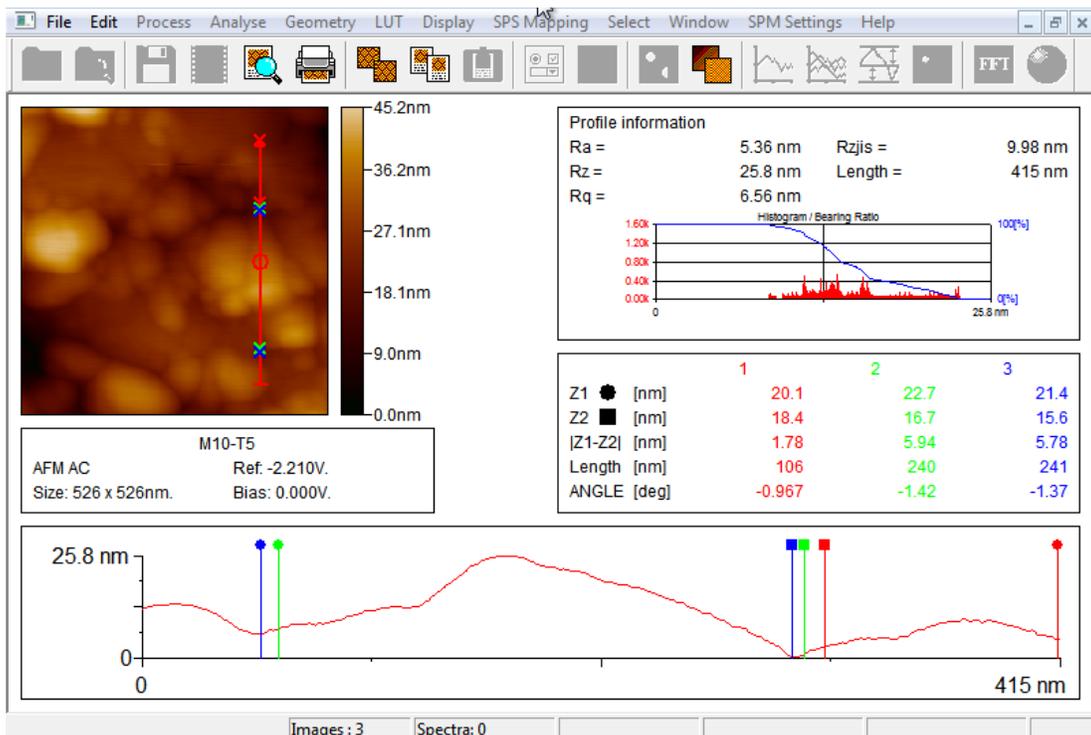
Muestra M56.9



Muestra M56.10



Muestra M57.4



Muestra M56.2