



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

*“Estudio de las propiedades ópticas y electrónicas
de películas de silicio polimorfo nanoestructurado
obtenidas por PECVD y desarrollo de sistemas y
programas para su caracterización”*

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

Ing. Leon Hamui Balas

Tutor: *Dr. Guillermo Santana Rodríguez*



México, D.F

Enero, 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

Muchas gracias al CONACyT México por la beca otorgada para los estudios de maestría CVU 297213.

Agradezco el apoyo parcial financiero para la realización de este trabajo otorgado por CONACyT México bajo el proyecto #48970, a PAPIIT-UNAM bajo los proyectos IN116409-2 y IN115909-2 y al ICyTDF con el proyecto PIFUTP08-143.

Agradezco a la Sociedad Mexicana de Materiales por los apoyos otorgados para la presentación de mi trabajo en los Congresos IMRC-Cancún 2009 y 2010.

Se agradece al Dr. A. Ortiz† y al Dr. J.C. Alonso por la utilización de las instalaciones de sus laboratorios para la preparación de las muestras. Un agradecimiento a los técnicos M. T. Vázquez Mejía, O. Jiménez, C. González y J. Camacho por sus servicios.

Agradezco a mi familia por el apoyo constante, ayuda incondicional, que me han brindado durante todos mis estudios, además de su cariño, amor y paciencia.

Agradezco a mi papa por todas sus enseñanzas, su ayuda para tomar las mejores decisiones y la motivación que me dio para continuar con mis estudios de posgrado. Le agradezco mucho por su cariño y todo su apoyo cuando lo necesité.

Le doy gracias a mi mama por la gran paciencia que me ha tenido, sus decisiones, la gran ayuda y buenos consejos que me ha brindado, además le agradezco por su apoyo constante día a día. También le doy gracias por todo su cariño y amor en todo momento.

A mis hermanos les agradezco por su compañía, amistad y más que nada toda su comprensión que me dieron a lo largo de mis estudios.

Agradezco al Dr. G. Santana por sus enseñanzas, su amistad y su dirección para poder realizar mis estudios.

Un agradecimiento a la Dra. M. Monroy y al Dr. M. F. García y a mis compañeros por su amistad, motivación y más que nada su ayuda y compañía.

Agradezco a la Dra. S. Rodil por sus valiosos comentarios que ayudaron a perfeccionar este documento.

Resumen

En este proyecto relacionamos las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de silicio polimorfo (pm-Si) con su estructura interna. Las películas fueron crecidas mediante la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD por sus siglas en inglés) usando una mezcla de gases de argón (Ar), hidrógeno (H₂) y diclorosilano (SiH₂Cl₂). Las condiciones de depósito fueron seleccionadas para obtener nanocristales de silicio embebidos en una matriz de silicio amorfo, material al que se le denomina silicio polimorfo. En los últimos años, este material ha obtenido una gran aceptación para el desarrollo de celdas solares con base en silicio debido a sus propiedades ópticas y eléctricas mejoradas. La introducción de las especies cloradas modifica la distribución y tamaño de los nanocristales de silicio embebidos en la matriz amorfa y, por tanto, las propiedades optoelectrónicas de estos materiales. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y mediciones de Raman confirman la existencia de estructuras internas muy variadas (fracciones cristalinas desde 12% hasta 54%) que dependen de los parámetros de crecimiento. En este trabajo se estudió la fotoconductividad, la conductividad a distintas temperaturas y el coeficiente de absorción efectivo para muestras obtenidas por diversas condiciones de depósito y se relacionó la fracción cristalina con las propiedades optoelectrónicas. Fue necesaria la implementación de un sistema de caracterización eléctrica que permitiera efectuar las mediciones de conductividad a diferentes temperaturas y bajo iluminación. Con este sistema se observó que las películas sin impurificar presentan valores de conductividad en oscuro entre 10^{-8} y 10^{-10} S cm⁻¹ a temperatura ambiente. Lo anterior puede ser comparado con los valores de la conductividad del silicio amorfo convencional, los cuales se encuentran entre 10^{-9} y 10^{-11} S cm⁻¹. La conductividad presentó un incremento de 2 a 3 órdenes de magnitud al variar la temperatura desde 25°C hasta 150°C. Por otro lado, cuando las películas fueron expuestas a una iluminación estándar (100 mW/cm²) se observó una respuesta de fotoconductividad de más de tres órdenes de magnitud a partir del estado estacionario para todas las muestras. El coeficiente de absorción efectivo disminuye al aumentar la fracción cristalina en las películas. Las propiedades ópticas y de transporte de estas películas dependen fuertemente de sus características estructurales, en particular, del tamaño nanométrico y la densidad de las inclusiones. Las propiedades estudiadas en este trabajo son comparables o mejores que las que presentan muestras de a-Si:H de grado electrónico. A partir de estos resultados se propone una estructura de celda solar tipo p-i-n de películas delgadas de silicio polimorfo con gradiente de gap óptico (E_g). Las diferentes partes que integran la estructura de la celda solar fueron propuestas con base en las propiedades optoelectrónicas experimentales de las películas delgadas de silicio polimorfo.

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	6
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS PARTICULARES:.....	6
III. HIPÓTESIS:	7
IV. FÍSICA DEL MATERIAL PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS	8
EL SILICIO.....	8
LAS CELDAS SOLARES.....	9
EL SILICIO AMORFO COMO MATERIAL PARA CELDAS SOLARES	13
EL EFECTO STAEBLER WRONSKI	15
EL SILICIO POLIMORFO.....	16
V. TRABAJOS PREVIOS EN PM-SI	17
DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR ASISTIDO POR PLASMA DIRECTO (PECVD).....	17
CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE SILICIO POLIMORFO	18
<i>i. Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)</i>	18
<i>ii. Espectroscopía Raman</i>	19
<i>iii. Espectrometría ultravioleta-Visible (UV-vis)</i>	21
VI. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
MEDICIONES ELÉCTRICAS.....	24

<i>i.</i> <i>Medición de curvas I-V</i>	24
1. Medición de resistividad a dos puntas	24
2. Medición de resistividad a cuatro puntas.....	26
<i>ii.</i> <i>Fotoconductividad y fotosensitividad</i>	29
SISTEMA DE MEDICIÓN ELÉCTRICA.....	30
<i>i.</i> <i>Diseño y construcción de un sistema de medición a dos puntas</i>	30
<i>ii.</i> <i>Diseño y construcción de un sistema de medición a cuatro puntas</i>	34
<i>iii.</i> <i>Implementación de control de temperatura</i>	37
<i>iv.</i> <i>Implementación de medición bajo iluminación</i>	39
COEFICIENTE DE ABSORCIÓN EFECTIVO.....	39
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:	40
PROPIEDADES ESTRUCTURALES	40
PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....	47
<i>i.</i> <i>Curvas I-V</i>	47
<i>ii.</i> <i>Conductividad a diferentes temperaturas</i>	48
<i>iii.</i> <i>Energía de activación</i>	49
<i>iv.</i> <i>Conductividad en obscuro</i>	50
<i>v.</i> <i>Conductividad en iluminación</i>	51
<i>vi.</i> <i>Fotoconductividad</i>	53
<i>vii.</i> <i>Fotosensitividad</i>	55

PROPIEDADES ÓPTICAS.....	57
<i>i. Gap óptico.....</i>	<i>57</i>
<i>ii. Coeficiente de absorción efectivo.....</i>	<i>58</i>
ESTRUCTURA DE CELDA SOLAR.....	59
VIII. CONCLUSIONES.....	61
IX. APÉNDICES.....	62
APÉNDICE 1. PROGRAMA DE MEDICIÓN ELÉCTRICA A DOS PUNTAS.	62
APÉNDICE 2. PROGRAMA DE MEDICIÓN ELÉCTRICA A CUATRO PUNTAS.	66
APÉNDICE 3. PROGRAMA DE MEDICIÓN ELÉCTRICA PARA CÁLCULO DE RESISTIVIDAD.....	70
APÉNDICE 4. ESQUEMA DE JAULA DE FARADAY	73
APÉNDICE 5. ESQUEMAS DE SISTEMA DE MEDICIÓN DE DOS PUNTAS.....	74
APÉNDICE 6. ESQUEMAS DE SISTEMA DE MEDICIÓN DE CUATRO PUNTAS.....	75
APÉNDICE 7. ESQUEMAS DE SISTEMA DE DEPÓSITO DE ROCÍO PIROLÍTICO.....	79
X. REFERENCIAS:	80

I. Introducción

México es de los países con más alto grado de insolación del mundo con una media equivalente a 5 kWh/m². Actualmente, la capacidad de sistemas fotovoltaicos instalada se ha incrementado de 7 a 15 MW generando más de 8 GWh/año para electrificación rural, bombeo de agua y refrigeración [1]. Se espera tener instalados 25 MW con tecnología fotovoltaica (PV) para el 2013 y generar unos 14 GWh/año [1]. Sin embargo, los costos de generación e inversión de estos sistemas son aún muy altos (del orden de 12,000 a 20,000 dólares por kW y de 0.35 a 0.45 dólares por kWh generado, considerando tiempos de vida útiles de 20 años). Así, el costo de incrementar la capacidad fotovoltaica instalada en el país, de 15 MW a 25 MW para el 2013, implicaría más de 70 millones de dólares. Este dinero se fugaría en su mayoría del país al pagar a transnacionales extranjeras por no contar en México con las tecnologías para producir celdas solares y paneles fotovoltaicos. Todo lo anterior apunta, de acuerdo con el incremento en la demanda tanto urbana como en el campo mexicano, a la necesidad de desarrollar y fomentar tecnologías nacionales para la producción de partes y componentes de los sistemas fotovoltaicos. En relación a este objetivo, desde hace más de 20 años, en México se ha venido trabajando en el desarrollo de tecnologías para la fabricación de celdas solares de silicio tanto en bulto como en películas delgadas y sus combinaciones.

La industria solar fotovoltaica ha crecido de manera sostenida durante la última década y durante los primeros años de la actual, con índices de crecimiento anuales por encima del 30% [1-3]. La rápida expansión de la industria PV se encuentra estrechamente ligada a los programas de ayuda de los gobiernos y como una alternativa para frenar el cambio climático. El crecimiento de esta industria está condicionado por la demanda del silicio en bulto para la fabricación de la mayoría de las celdas solares. Esto ha provocado que el silicio sea cada vez más escaso y costoso, por lo cual ha aumentado el interés de la utilización de películas delgadas. Actualmente en la industria, el silicio cristalino tiene la más alta capacidad de manufactura para la producción de celdas solares. El silicio cristalino presenta muy buenas propiedades electrónicas y una baja absorción en el intervalo de máxima intensidad del espectro solar, comparado con el silicio amorfo. Se requieren espesores del orden de unos cientos de micrómetros para absorber la mayor parte de la radiación solar. Esto incrementa aun más su precio aunado a que es caro

debido a sus métodos de fabricación. Los materiales producidos como películas delgadas permiten un bajo consumo de materiales y además, se requieren bajas temperaturas de procesos para su depósito, reduciendo considerablemente los costos de producción. En los últimos 13 años se han logrado aportes importantes al desarrollo de nuevas estructuras e incremento en la eficiencia de las celdas solares de películas delgadas con base en innovaciones y nuevos materiales utilizados en su proceso tecnológico [4-6].

El primer trabajo de investigación acerca del depósito de silicio amorfo (a-Si) mediante una descarga de silano fue realizado en 1969 por Chittik [7]. Unos años más tarde, Carlson y Spear-Lecomber descubrieron la posibilidad de dopar este material tipo n o tipo p al añadir hidrógeno durante el depósito [8,9]. En el año 1976 Carlson y Wronski construyeron la primera celda solar de a-Si:H tipo p-i-n de manera experimental y consiguieron una eficiencia de conversión de energía de 2.4%. Con esto mostraron que el a-Si:H tiene buenas propiedades optoelectrónicas, por lo que actualmente con dichas celdas se supera el 10% de eficiencia de conversión fotovoltaica. El a-Si:H es el material más importante en la producción comercial de películas delgadas en estos momentos. Esto se debe a que presenta buenas propiedades de absorción y es económica su fabricación, a pesar de que tiene malas propiedades de transporte.

No pasó mucho tiempo antes de que se supiera que la concentración de hidrógeno determinaba las propiedades optoelectrónicas de estos materiales. En 1977 Staebler y Wronski observaron grandes cambios en la fotoconductividad y la conductividad en oscuridad del a-S:H después que el material fuera expuesto a la luz durante un cierto tiempo. Esta exposición disminuye la eficiencia del dispositivo y afecta el rendimiento de las celdas solares [10,11]. Esta desventaja se debe a que la densidad de los enlaces sueltos (conocidos en la literatura como *dangling bonds*) en la región intrínseca se va incrementado conforme pasa el tiempo de exposición a la luz solar, por lo cual el rendimiento se satura a un nivel menor que el de la eficiencia inicial. Se observó que estos cambios meta-estables eran parcialmente reversibles cuando se le hace un recocido con temperaturas por encima de 150°C por unas cuantas horas [12]. A partir de estos conocimientos se han diseñado dispositivos que minimicen este efecto en la eficiencia produciendo celdas que tengan capas activas tan delgadas como sea posible.

Desde hace 6 años nuestro grupo de investigación del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, ha trabajado en la obtención y estudio de diversos compuestos de silicio obtenidos por la técnica de depósito en fase vapor asistido por plasma (PECVD). Esta técnica, por su versatilidad y sencillez, permite obtener una gran variedad de materiales a partir de la descomposición de distintos compuestos en un plasma, en particular, haluros de silicio (SiH_4 , SiF_4 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4) para obtener películas de silicio en sus diferentes fases. Más recientemente, y con el gran auge en la nanociencia y la nanotecnología, en nuestros laboratorios se han comenzado investigaciones para la obtención de novedosos materiales fotónicos a partir de nano-partículas de silicio embebidas en diferentes matrices de compuestos de silicio. En particular se ha estado trabajando en la obtención de nanocúmulos de silicio cristalino embebidos en silicio amorfo al cual se le nombra **“silicio polimorfo hidrogenado nanoestructurado”** (una película delgada nanoestructurada del silicio depositada por plasmas a partir de algún haluro de silicio), comúnmente conocido como silicio polimorfo. Este nuevo material presenta una amplia gama de características debido a su estructura única intermedia entre las películas delgadas de silicio amorfo ($\alpha\text{-Si:H}$) y la del silicio microcristalino ($\mu\text{-Si:H}$) [13-20].

El silicio polimorfo (también conocido en la literatura como silicio nano cristalino) como un nuevo material para celdas solares ha sido objeto de interés científico y tecnológico en los últimos años debido a sus excelentes propiedades. Algunas de estas propiedades son: una mayor conductividad eléctrica, mayor eficiencia de dopaje [21,22], menor densidad de defectos, bajo costo de fabricación y procesos completamente escalables. Además, el silicio polimorfo presenta menos problemas de degradación por efecto de la luz [69]. Los mecanismos de transporte de los portadores de carga están definidos por las propiedades estructurales (tamaño de los nanocristales de silicio y su densidad dentro de la matriz de silicio amorfo). El ancho de la banda prohibida (*gap* óptico) de este nuevo material puede variar desde 1.4 eV hasta 2.5 eV, dependiendo de la estructura [22-25]. Esto permite su uso como material absorbente o material ventana en dispositivos fotovoltaicos de películas delgadas. Las propiedades estructurales del silicio polimorfo están directamente relacionadas con los parámetros de depósito. Por lo tanto, se espera que al cambiar los parámetros de crecimiento se modifiquen las propiedades optoelectrónicas, lo cual permitiría el diseño y fabricación de una amplia variedad de estructuras para su uso en dispositivos fotovoltaicos. La expectativa es que reemplazando

el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) por diferentes formas de pm-Si en películas delgadas se pueda reducir el costo de la energía eléctrica solar incrementando la eficiencia y estabilidad de los dispositivos fotovoltaicos de películas delgadas basados en silicio.

Una de las estructuras más utilizadas en celdas solares de películas delgadas de silicio polimorfo son las tipo p-i-n o n-i-p dependiendo de la secuencia de depósito de las capas intrínsecas y dopadas. Para ambas estructuras la luz incide a través de la capa p, que favorece eficientemente la colección de huecos en el dispositivo que tienen una movilidad menor comparada con la movilidad de los electrones. Cada una de las películas individuales que componen la estructura pin tiene características particulares. Como material ventana se utiliza una película muy delgada (10-30 nm) tipo p⁺ con una brecha ancha (2 a 2.3 eV) de pm-Si para reducir las pérdidas por absorción. Esta película debe tener, además, una conductividad eléctrica lo suficientemente alta para garantizar una baja resistencia en serie y un alto voltaje de circuito abierto. La capa intrínseca i (300-500 nm) requiere un material con mayor coeficiente de absorción pues aquí es donde se generan la mayor cantidad de pares e-h y gap óptico entre 1.6 y 1.8 eV para absorber el intervalo de energías de mayor intensidad del espectro solar. Este material debe tener una alta fotoconductividad para así garantizar una alta movilidad de portadores de carga. La capa n⁺ (20-30 nm) debe tener similares propiedades eléctricas que la capa p⁺ para poder establecer (construir) un intenso campo eléctrico interno. El gap óptico de esta película debe ser el más pequeño de la estructura (1.2 a 1.45 eV) de manera que se absorba la radiación solar restante de baja energía. La estructura p-i-n se deposita sobre un substrato transparente que consiste típicamente de un vidrio de bajo costo cubierto de un óxido conductor transparente (TCO). Sobre el vidrio puede depositarse una capa que se utiliza como convertidor de frecuencia UV a visible para aumentar la absorción en la zona intrínseca [26,27]. El contacto posterior por lo general es una capa metálica altamente reflejante, depositada sobre una capa con índice de refracción coincidente.

De todo este análisis se concluye que la caracterización eléctrica y óptica del pm-Si es fundamental para el diseño de este tipo de estructuras. En el desarrollo del presente trabajo fue necesario automatizar equipos de medición eléctrica. Se diseñaron diversos programas que efectuaran un proceso de medición, que obtuviera los valores de conductividad en configuración de dos puntas y cuatro puntas. Los programas presentan

una interfaz gráfica amigable con el usuario que le permitan controlar los parámetros de la medición. Los equipos de medición eléctrica utilizados y la infraestructura fabricada permiten el desarrollo de muchos otros programas que son necesarios para caracterización eléctrica de materiales y de dispositivos fotovoltaicos en un futuro. Se fabricaron dos tipos de configuraciones eléctricas en dependencia del tipo de medición que se desea realizar. La utilización de un sistema de medición automatizado favorece la utilización de los equipos por usuarios inexpertos, disminuye los tiempos de medición, reduce los errores del operario, se obtienen medidas más confiables y registra todos los datos requeridos para el posterior análisis.

En esta investigación se realiza la caracterización optoelectrónica de películas delgadas de silicio polimorfo nanoestructurado en función de la fracción cristalina con el fin de determinar: conductividad y fotoconductividad, ancho de banda prohibida, coeficiente de absorción efectivo, caracterizaciones estructurales como espectroscopía Raman y (HRTEM). En este trabajo proponemos una estructura de celda solar de junta simple de películas delgadas de silicio polimorfo con gradiente de gap óptico. Películas delgadas de pm-Si con diferentes estructuras fueron depositadas variando los parámetros de crecimiento. La estructura de la celda solar fue diseñada con base en las propiedades optoelectrónicas experimentales de las películas delgadas de pm-Si.

De este modo, las celdas solares fabricadas con este material serían excelentes candidatos como fuentes de energía alternativa renovable ya que podrían convertir la luz del sol directamente a electricidad con una razonable eficiencia y un menor índice de degradación, proveyendo potencias casi permanentes a bajo costo de operación, no contaminantes y pudiéndose implementar a las tecnologías de fabricación de celdas solares ya existentes. Así, los sistemas fotovoltaicos, actualmente viables para sitios alejados de la red eléctrica y aplicable en electrificación, telefonía rural, bombeo de agua, etc., serán sistemas con menor degradación y a menores costos.

II. Objetivos

Objetivo General

Evaluar el efecto de la fracción cristalina de películas de silicio polimorfo nanoestructurado con variación de la potencia de crecimiento sobre sus propiedades ópticas y eléctricas.

Objetivos particulares:

- Obtener las características estructurales de películas crecidas con diferentes fracciones cristalinas por espectroscopía Raman y HRTEM.
- Hacer la caracterización optoelectrónica de los diferentes materiales obtenidos y relacionar estas propiedades con su estructura.
- Diseñar, montar y automatizar un sistema para la caracterización óptica y eléctrica de materiales semiconductores y aislantes. Con ayuda de este sistema se realizarán mediciones de conductividad en oscuro, bajo iluminación y variando la temperatura de películas delgadas de silicio polimorfo nanoestructurado.
- Proponer una celda solar utilizando silicio polimorfo hidrogenado con diferentes fracciones cristalinas para cada una de las partes que integran el dispositivo.

III. Hipótesis:

- El diclorosilano como gas precursor de silicio mejora las propiedades optoelectrónicas del pm-Si con respecto al silano, que es el gas utilizado actualmente en la producción de películas delgadas de silicio en la industria.
- Mediante el cambio de la fracción cristalina es posible obtener diferentes propiedades optoelectrónicas, como el coeficiente de absorción efectivo y la fotoconductividad del material.
- El silicio polimorfo puede presentar propiedades ópticas tan buenas como las del silicio amorfo y propiedades electrónicas cercanas a las del silicio cristalino.
- A partir de las mediciones ópticas y eléctricas es posible definir cuales son los materiales con propiedades optoelectrónicas óptimas para su uso como emisor, capa intrínseca o absorbente en dispositivos fotovoltaicos específicos, y por lo tanto, fijar las condiciones de crecimiento del material en cada caso.

IV. Física del material para aplicaciones fotovoltaicas

El silicio

El silicio es el segundo elemento más abundante en el planeta después del oxígeno, por lo que existe una alta disponibilidad y su costo dependería fundamentalmente del grado de pureza deseado y su cristalinidad. Este se presenta en la naturaleza en forma de óxidos de silicio. El silicio como material puede existir en forma cristalina o amorfa. El silicio presenta la siguiente estructura electrónica: $\text{Si}^{(14)} \rightarrow (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2)$, de los cuales $4e^-$ de valencia se encuentran débilmente ligados al núcleo y tienen la capacidad de interactuar con otros átomos.

En un semiconductor intrínseco (tipo i) el número de huecos es igual al número de electrones libres. En este tipo de semiconductores los enlaces se encuentran saturados a temperatura ambiente. Por efecto térmico se rompen enlaces que dejan electrones libres y huecos que contribuyen a la variación de la conductividad del material. Los semiconductores tipo n son aquellos a los que se les introduce impurezas donadoras en su matriz quedando un electrón débilmente ligado. Estos electrones quedan como portadores mayoritarios y se dice que es un semiconductor donador. En el caso de una matriz de silicio se introducen impurezas del grupo 5, como As o P. Los semiconductores tipo p son aquellos a los que se les introducen impurezas aceptoras en su matriz quedando enlaces no saturados (huecos) debido a la falta de electrones. Estos huecos quedan como portadores mayoritarios y se dice que es un semiconductor aceptor. En el caso particular de una matriz de silicio se introducen impurezas del grupo 3, por lo general, Al o B. En el diagrama de bandas que se muestra en la figura 4.1 se observa que para el semiconductor tipo i el nivel de Fermi está situado exactamente a la mitad entre la banda de conducción y la banda de valencia. Para el tipo n el nivel de Fermi está cercano a la banda de conducción debido al exceso de electrones libres y para el semiconductor tipo p el nivel de Fermi se encuentra cercano a la banda de valencia, lo cual se atribuye al exceso de huecos libres.

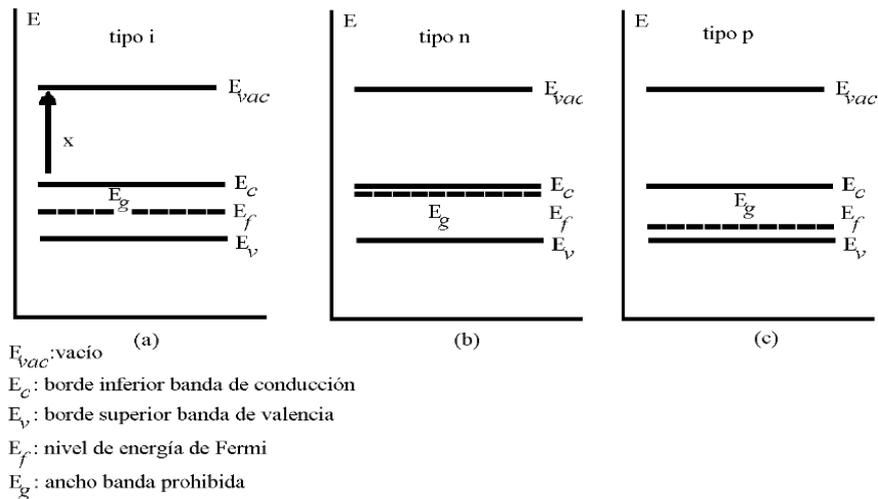


Figura 4.1. Representación esquemática del diagrama de bandas para un semiconductor tipo i, tipo n y tipo p.

Las celdas solares

Las celdas solares son dispositivos de conversión directa que son capaces de transformar la potencia radiante del sol en potencia eléctrica DC (corriente directa). El funcionamiento de una celda solar se basa en el efecto fotovoltaico. Este efecto se da de la siguiente manera para una unión p-n: Con la absorción de fotones se forman pares electrón hueco tanto en el semiconductor tipo p como en el tipo n. Debido a la difusión, los pares electrón hueco en cada semiconductor alcanzan la zona de campo eléctrico generado por la juntura. Mediante el campo eléctrico son separados y posteriormente desplazados a la región donde estos electrones y huecos son portadores mayoritarios. De esta forma la región p se carga positivamente mientras que la n negativamente, lo que da lugar a una fuerza electromotriz y a una corriente en un circuito exterior acoplado.

Cuando un fotón con energía mayor o igual a E_g es absorbido en el Si, un electrón hace una transición de la banda de valencia a la banda de conducción convirtiéndose en un electrón de conducción y dejando en la banda de valencia un hueco. Bajo estas condiciones se dice que un par electrón-hueco es generado. Los electrones excitados pierden rápidamente su energía mediante la termalización decayendo a la base de la banda de conducción, en la cual se difunde (conducción). Cuando el electrón del par e-h regresa (decae) de su estado excitado en la banda de conducción a la banda de valencia donde se encuentra el hueco se le conoce como un proceso de recombinación.

La figura 4.2 muestra el espectro de la radiación solar fuera y dentro de la atmósfera terrestre y su comparación con la radiación que emite un cuerpo negro a 5250 °C. La energía de los fotones se puede relacionar con la longitud de onda mediante la ecuación de Einstein $E = hc/\lambda$. Debido a que el ancho de la banda prohibida (E_g) es diferente en cada material, se absorben diferentes regiones del espectro. Esto se debe tomar en cuenta al diseñar dispositivos fotovoltaicos para que aprovechen al máximo la energía solar con la mayor eficiencia posible.

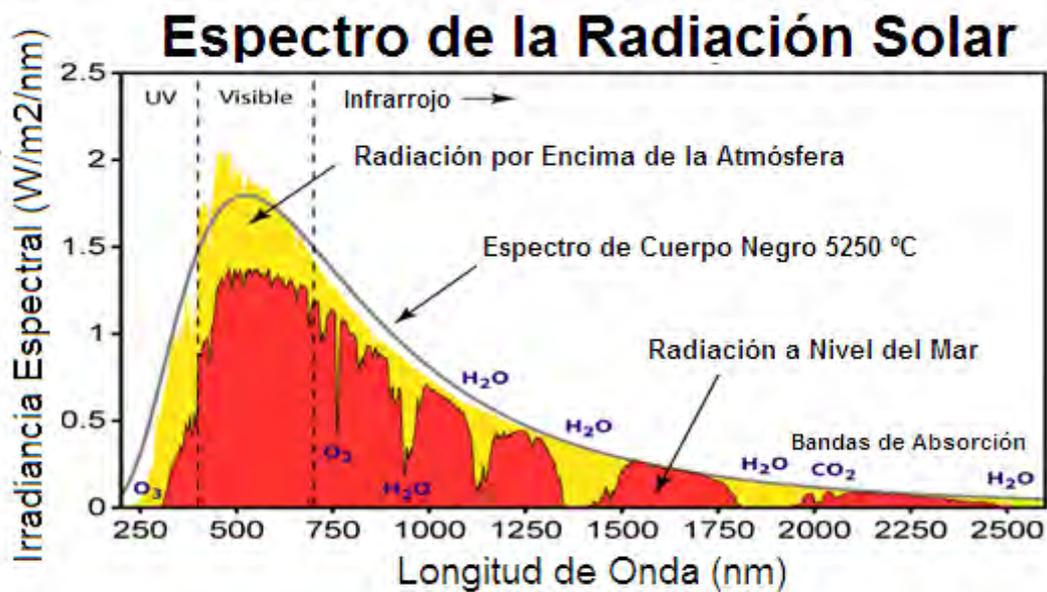


Figura 4.2. Espectro de la radiación solar por encima de la atmósfera, a nivel del mar y el espectro de radiación de cuerpo negro.

Según la literatura, la mayor eficiencia teórica para una celda solar se lograría para materiales cuyo E_g esté entre 1.4 y 1.5 eV [28,29]. El silicio cristalino (c-Si) tiene un ancho de banda prohibida indirecto de 1.1 eV y se necesitan entre 500 y 1000 μm para poder absorber más del 80 % de todo el espectro solar [28-30]. Por otro lado, el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) tiene un coeficiente de absorción muy alto y absorbe 40 veces más que el c-Si; por lo que es necesario sólo un pequeño espesor del silicio amorfo ($\leq 1 \mu m$) para absorber la radiación solar. El a-Si:H tiene un E_g que varía entre 1.6 y 1.8 eV en dependencia del contenido de hidrógeno [28,30]. Además su brecha óptica puede ser ajustada desde 1.3 hasta 2.2 eV formando aleaciones con germanio y carbono. Esta capacidad de modificar el ancho de la banda prohibida ha permitido obtener eficiencias hasta de un 15.2% en las celdas solares de multijunturas tipo p-i-n. En la figura 4.3 se observan las máximas eficiencias teóricas para celdas solares con

base en el ancho de la banda prohibida, lo cual depende principalmente del material que se utilice para la fabricación del dispositivo.

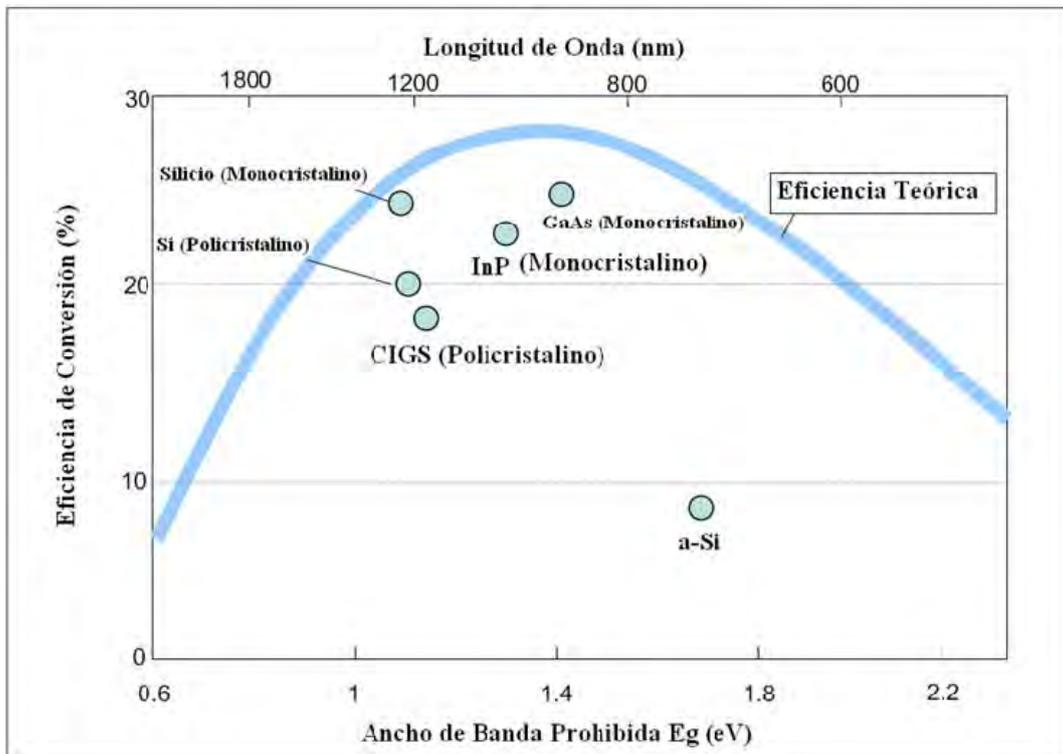


Figura 4.3. Eficiencia teórica máxima de una celda solar y las eficiencias de conversión de los distintos materiales con los que se fabrican actualmente [29].

El índice de refracción del c-Si varía entre 3.5 y 4, presentando una reflexión de la radiación solar incidente mayor al 30%, por ello se debe tratar su superficie para disminuir la reflectancia. El método más común para lograrlo es depositar una capa delgada de algún material transparente a la radiación solar con índice de refracción cercano a 2. Por lo general se utiliza nitruro de silicio como capa antirreflejante, de manera que la reflexión se reduzca a valores por debajo del 10 %. Otra manera de reducir la reflectancia del silicio es darle un texturizado a la superficie con una estructura piramidal, lo que provoca que se aumente la absorción en el Si por reflexión múltiple de la radiación solar incidente en las diversas pirámides. También se han utilizado combinaciones de los dos métodos antes mencionados que funcionan como trampas de luz.

Una celda solar de películas delgadas con estructura tipo p-i-n tiene como componentes principales un vidrio con un conductor transparente (Vidrio/TCO), una capa de semiconductor tipo p, una capa de semiconductor tipo i, una capa de semiconductor tipo

n y una base de metal que funciona como contacto trasero. Las películas de materiales conductores transparentes o TCO sobre el vidrio también sirven como contacto superior, por lo general se utiliza el óxido de estaño con indio (ITO) o el óxido de zinc impurificado con aluminio.

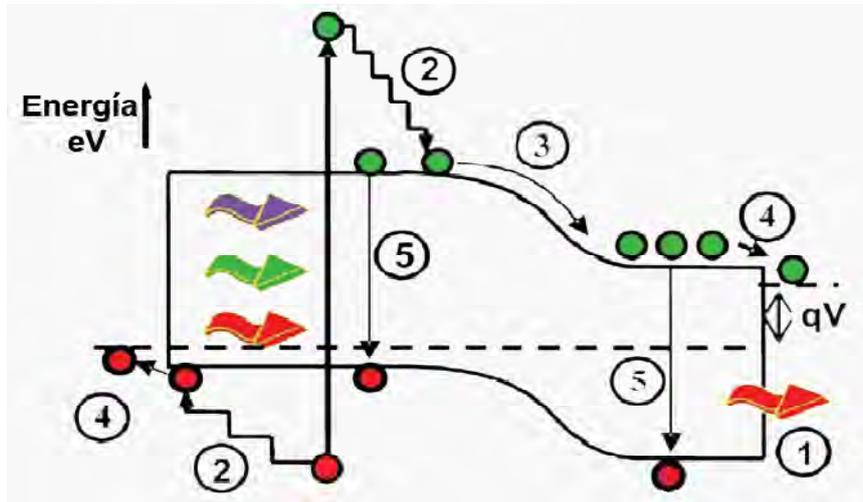


Figura 4.4. Esquema representativo de los principales procesos de pérdida en una celda solar de homojuntura

En la figura 4.4 se muestran los procesos de pérdidas en una celda solar de homojuntura. Estos procesos son: (1) fotones con energías menores que la banda prohibida del semiconductor (transparencia), (2) pérdidas por termalización de la red (calentamiento), (3 y 4) pérdidas a través de la unión y los contactos (fugas) y (5) pérdidas por recombinación. Los mecanismos de pérdidas más importantes en este tipo de celdas solares son la transparencia y la termalización de los portadores creados con energías superiores a la banda prohibida. Estos mecanismos son responsables de que prácticamente más del 50% de la radiación solar no se convierta en energía eléctrica en una celda solar.

En los semiconductores amorfos la movilidad de los portadores de carga es muy pequeña, efecto que se incrementa al doparlos. La longitud de difusión de portadores de carga en estos materiales es muy pequeña. Debido a esto, en general se coloca una capa de semiconductor tipo i (con mayor longitud de difusión) entre los semiconductores tipo p y tipo n para ampliar la zona de campo eléctrico y minimizar la recombinación. Una celda tipo p-i-n consta de una película tipo i de aproximadamente 500 nm entre dos películas, una de tipo p⁺ y una de tipo n⁻ de aproximadamente 10 nm, con una concentración de impurezas entre 10¹⁷ y 10¹⁹ cm⁻³.

El silicio amorfo como material para celdas solares

En el silicio amorfo cada átomo se encuentra enlazado con cuatro átomos vecinos con una simetría aproximadamente tetragonal. El silicio amorfo no tiene orden a largo alcance como en el caso del silicio cristalino. La desviación en la longitud de enlaces y las orientaciones ocasiona estados de colas de banda. El coeficiente de absorción que presenta es mucho mayor al del c-Si como se observa en la figura 4.5, por lo que no es necesario grandes espesores de películas para absorber por completo la luz solar incidente.

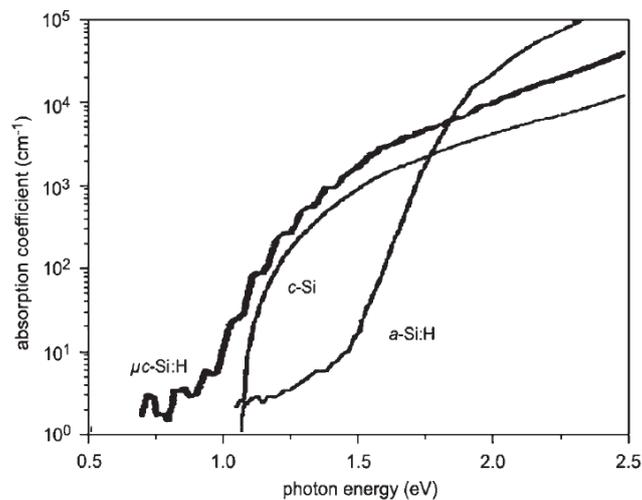


Figura 4.5. Espectro del coeficiente de absorción del silicio amorfo hidrogenado, el silicio cristalino y el silicio microcristalino hidrogenado.

Los semiconductores amorfos son muy propensos a contener defectos debido a enlaces rotos o libres (*dangling bonds*). El material se debe pasivar utilizando hidrógeno para saturar los *dangling bonds* y así disminuir la actividad de los defectos sobre los portadores de carga para obtener una mayor eficiencia en una celda solar. Debido a que en el a-Si quedan muchos *dangling bonds* a pesar de la pasivación con hidrógeno, siempre existe un número significativo de estados intermedios, generados por los defectos, en la banda prohibida como se aprecia en la figura 4.6a y 4.6b. La luz absorbida en este material crea pares electrón hueco que pueden ser atrapados en los estados localizados en el gap muy fácilmente. En la figura 4.6 se observa que para el a-Si se presentan estados extendidos y colas de estados tanto en la banda de valencia como en la de conducción.

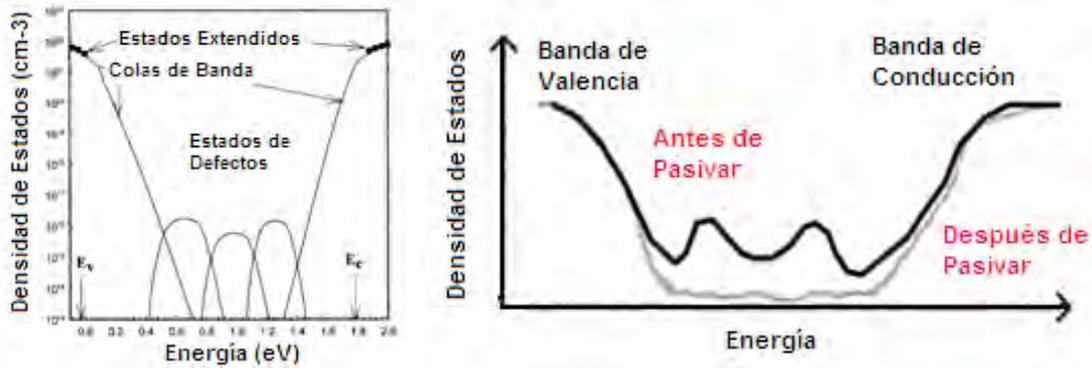


Figura 4.6. a) Densidad de estados del silicio amorfo, b) efecto de la pasivación en la densidad de estados del silicio amorfo hidrogenado [71].

Al utilizar celdas tipo p-i-n en el silicio amorfo se busca que la mayoría de los pares electrón-hueco se generen por absorción de la radiación electromagnética en la capa intrínseca. Cuando se genera un par electrón-hueco en la región i los portadores son rápidamente separados y conducidos a los contactos debido al campo eléctrico, además, estos pueden difundirse una mayor distancia que en un material tipo n o p. En el a-Si tipo n o tipo p la densidad de los enlaces sueltos es tan alta que cuando se genera un par electrón hueco se recombina instantáneamente, siendo la longitud de difusión de un par generado en estas capas casi cero. El campo eléctrico no es constante a través de la capa i. Se observa que este es mayor cercano a las interfaces donde se da una curvatura de la banda y a la mitad de la región intrínseca es menor. Los defectos nativos e inducidos pueden actuar como barreras de campo eléctrico y por esto mismo el campo eléctrico no es uniforme en la región intrínseca. Como desventajas en este tipo de dispositivos se tiene que la región i presenta una mayor resistencia, lo cual incrementa la resistencia en serie. Adicionalmente, este material presenta el efecto Staebler Wronski que será descrito en una sección más adelante, el cual reduce el rendimiento del dispositivo.

El efecto Staebler Wronski

El efecto Staebler Wronski es una degradación inducida por la luz en una celda solar de a-Si. La densidad de defectos se incrementa con relación al tiempo de exposición a la luz y provoca una reducción en la eficiencia de la celda solar. En una celda típica la eficiencia cae un 30% en los primeros 6 meses y el factor de llenado se reduce de 0.7 a 0.6 [10,11]. El factor de llenado es un parámetro que en conjunto con el V_{oc} y la I_{sc} determina la máxima potencia que se puede obtener de una celda solar. El factor de llenado se define como la razón de la máxima potencia obtenida de una celda solar y el producto de V_{oc} por I_{sc} . Estos defectos meta estables afectan de manera adversa la conducción de los electrones y de los huecos. Diversas investigaciones [21,22,31-37] muestran que se van formando enlaces sueltos o libres a medida que aumenta el tiempo de exposición de la celda solar a la radiación solar. Los *dangling bonds* se forman en posiciones donde el hidrógeno está débilmente ligado, de manera que se rompe el enlace y por efusión el hidrógeno sale de la muestra. Durante los últimos años se han mejorado las condiciones de crecimiento para evitar o disminuir este efecto durante la vida útil del dispositivo. En la figura 4.7 se observa como decrece el factor de llenado de la región intrínseca con relación al tiempo de exposición de la celda a la luz solar. Esta variación se debe a que a medida que aumenta el tiempo de exposición a la luz solar aumenta la resistencia en serie generada por la aparición de defectos en el material y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) disminuye. La degradación inducida por luz es un proceso parcialmente reversible mediante la hidrogenación. El V_{oc} es el máximo voltaje disponible en una celda solar y este se obtiene cuando la corriente neta a través del dispositivo es cero.

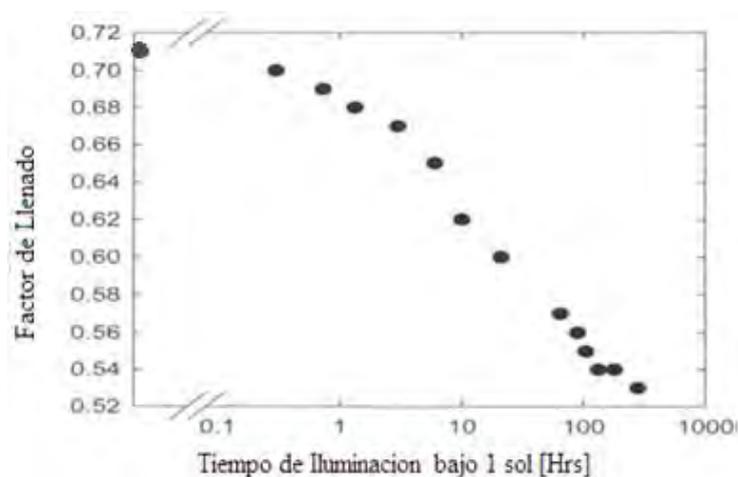


Figura 4.7. Efecto de la degradación por exposición prolongada a 1 sol en el factor de llenado de una celda solar de homojuntura de a-Si:H [71].

El silicio polimorfo

Para lograr que la tecnología de películas delgadas de silicio sea costeable es necesario mejorar la eficiencia y minimizar la degradación inducida por la luz. El material que presenta las características más prometedoras para este fin es el silicio polimorfo. Este consiste de cristales de silicio del orden de unos cuantos nanómetros de tamaño embebidos en una matriz amorfa, con orientaciones aleatorias. El silicio polimorfo hidrogenado (pm-Si:H) es un material que se encuentra en la transición entre el silicio amorfo hidrogenado y el silicio cristalino. Este presenta buena estabilidad bajo iluminación y por lo tanto tiene un alto potencial como un material estable para celdas solares [38-40]. El pm-Si:H obtenido por la técnica de PECVD con diferentes condiciones de depósito puede satisfacer los requerimientos de estabilidad en combinación con buenas propiedades electrónicas, mejores que las del silicio amorfo hidrogenado [41,42], debido a los efectos de confinamiento cuántico [43,44].

El pm-Si, generalmente se deposita utilizando una mezcla de silano e hidrógeno, con una alta relación de tasa de flujo hidrógeno-silano. Los átomos de hidrógeno remueven algunos de los enlaces débiles Si:H reduciendo el efecto de la degradación. Estos átomos también se enlazan en la superficie de los granos pasivándolos. Las propiedades del pm-Si dependen fundamentalmente de la presencia de la matriz amorfa en los límites de grano. Comparado con el silicio amorfo, el silicio polimorfo presenta mejores características de transporte eléctrico [45], la posibilidad de ajustar el ancho de banda prohibida [46,47] y la resistencia a la degradación inducida por luz [48]. Se ha observado que la mayoría de las propiedades metaestables del pm-Si están relacionadas a la matriz amorfa, la vasta cantidad de átomos de hidrógeno en la película y el substrato utilizado [38,49]. Yue y col. [50] observaron que no sólo la fracción volumétrica correspondiente a la fase amorfa es el único factor determinante en la metaestabilidad, sino también el tamaño de los granos y el ordenamiento de alcance intermedio o densidad de los granos (fracción cristalina), que además permite la variación de las propiedades ópticas [49,51]. Sumita y col. [38] observaron que la fotoconductividad del pm-Si:H después de 100 horas de iluminación se estabiliza en un valor a diferencia del a-Si:H que se sigue degradando, inclusive, después de 1000 horas de iluminación. También observaron que la degradación de la fotoconductividad decrece cuando la fracción cristalina aumenta [38], que es un factor estructural dependiente de los parámetros de depósito.

V. Trabajos previos en pm-Si

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

En trabajos anteriores dentro de nuestro grupo de investigación [70], se depositaron películas de silicio polimorfo hidrogenado sobre sustratos de cuarzo mediante la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma directo, la cual permite realizar depósitos a temperaturas bajas (menores a 300 °C). Los parámetros de depósito son fácilmente controlables y se obtienen películas de muy buena calidad y reproducibilidad para diferentes aplicaciones.

En la figura 5.1 se muestra un esquema de la cámara de depósito del sistema PECVD de acoplamiento capacitivo que se utilizó en este trabajo. Los electrodos son dos placas paralelas de acero inoxidable de 150 cm² con una distancia entre ellos de 1.5 cm. El electrodo inferior se encuentra conectado a una resistencia que permite su calentamiento hasta una temperatura de 400°C. Una fuente de radiofrecuencia con frecuencia de excitación de 13.56 MHz genera un plasma entre los dos electrodos donde se lleva a cabo la activación de las diferentes especies químicas que forman el depósito sobre el sustrato.

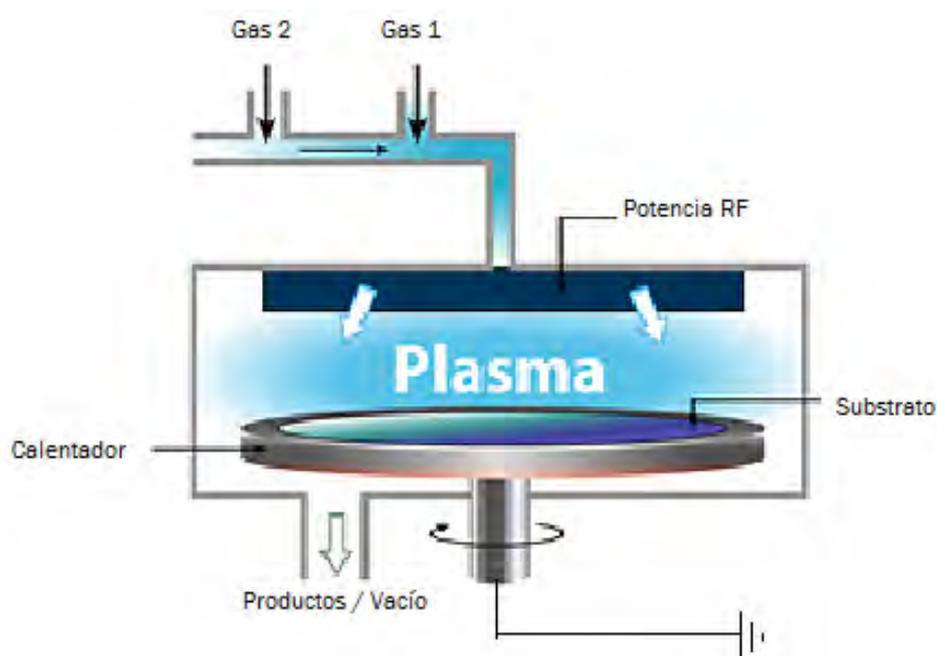


Figura 5.1. Representación esquemática del reactor de acoplamiento capacitivo utilizado para el depósito por PECVD de películas de pm-Si.

Durante el depósito se utilizó una descarga de $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$. Previo al depósito, la cámara del sistema PECVD fue evacuada hasta una presión de 10^{-6} Torr; subsecuentemente los gases fueron introducidos a la cámara [25,52,70]. Los flujos están dados en sccm (standard cubic centimeter per minute). Los parámetros del proceso que se mantuvieron constantes para todos los depósitos fueron la presión de la cámara (250 mTorr), la temperatura del sustrato (200°C), el tiempo de depósito (30 min) y la tasa de flujo de Ar (50 sccm), mientras que la razón de la tasa de flujo diclorosilano/hidrógeno y la potencia RF aplicada fueron variadas con el objetivo de obtener materiales con diferente estructura.

La relación entre el flujo de diclorosilano [SiH_2Cl_2] y el flujo de hidrógeno [H_2] R, está determinada por la siguiente ecuación $R = \frac{[\text{SiH}_2\text{Cl}_2]}{[\text{H}_2]}$. Se utilizaron dos valores de R: 0.05 y 0.1, lo que equivale a tasas de flujo de diclorosilano de 2.5 y 5 sccm, respectivamente. La potencia RF se varió con los valores de 10, 25, 50, 100 y 150 W.

Caracterización de películas de silicio polimorfo

i. Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) fueron realizados en un microscopio FEI-Titan 80-300KV con filamento de emisión de campo, el cual tiene lentes simétricas tipo S-TWIN ($C_s = 1.3$ mm). Las imágenes fueron obtenidas en el Foco Scherzer y adquiridas simultáneamente en línea con una cámara CCD (*Charge Coupled Device*). Para el análisis de las imágenes de HRTEM se utilizó el software Gatan DigitalMicrograph™ [70].

La microscopía electrónica de alta resolución permite medir el tamaño y densidad de los nanocristales de silicio embebidos en la película de silicio amorfo. Asimismo se puede observar el ordenamiento y la orientación que presentan los planos cristalinos. Su principio de funcionamiento es muy similar al de un microscopio óptico (Figura 5.2), pero en lugar de utilizar un haz de luz se usa un haz de electrones que tienen una longitud de onda mucho menor, del orden de 0.025\AA . Los electrones se producen generalmente en un filamento de tungsteno, mediante un proceso conocido como emisión termoiónica. Los electrones emitidos se aceleran y con ayuda de un potencial eléctrico se enfocan

mediante lentes electromagnéticas en lugar de lentes convencionales de vidrio o cuarzo como en un microscopio óptico. Los electrones atraviesan la muestra y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones [70].

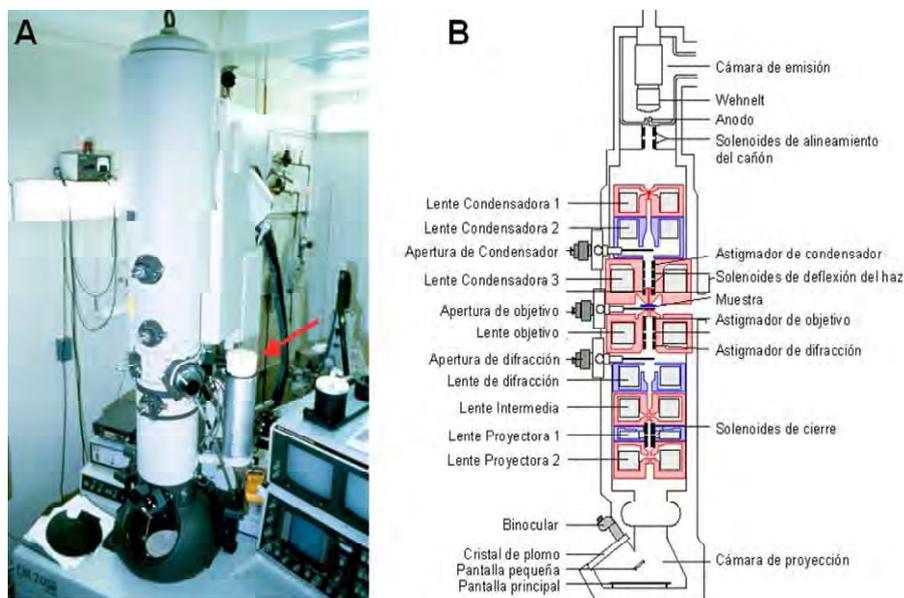


Figura 5.2. a) Microscopio electrónico de transmisión b) corte transversal que muestra sus componentes principales [70].

ii. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron adquiridos utilizando un equipo T64000 Jobin-Yvon Horiba con triple monocromador y un detector CCD enfriado, donde se usó como fuente de excitación la línea de 514.5 nm de un láser de Ar⁺ Lexcel (figura 5.3) con una potencia de 20mW. Todas las mediciones fueron efectuadas a temperatura ambiente en atmósfera de aire, en un intervalo de medición entre 10 y 1200 cm⁻¹ y el tiempo de integración de las mediciones fue de 1 min [70].

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que proporciona información química y estructural del material en estudio. Se hace incidir sobre el material analizado un láser monocromático, de manera que una pequeña porción de la radiación incidente es dispersada inelásticamente produciendo cambios ligeros en las frecuencias características de los átomos que constituyen el material en estudio [49,51,53,70]. Las frecuencias de los movimientos vibracionales y rotacionales están directamente relacionadas con la masa de las partículas que intervienen en los enlaces.

Existen tres tipos de dispersiones generadas en la interacción fotón-molécula: la dispersión de Rayleigh, la dispersión Raman Stokes y la dispersión RAMAN anti-Stokes. La dispersión de Rayleigh ocurre cuando un fotón es dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente debido a un choque elástico que no produce variaciones en los estados energéticos del fotón ni de la molécula. La dispersión Raman Stokes ocurre cuando el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía superior excitado e inmediatamente vuelve a uno de los niveles de energía permitidos mayor al que tenía inicialmente, emitiendo un fotón con frecuencia menor que la del fotón incidente. La dispersión RAMAN anti-Stokes sucede cuando el fotón interactúa con una molécula que se encuentra en un estado de mayor energía y después del choque pasa al estado base, produciendo como consecuencia un fotón dispersado con frecuencia mayor que la del incidente. La frecuencia a la que es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula [49,51,53,70].

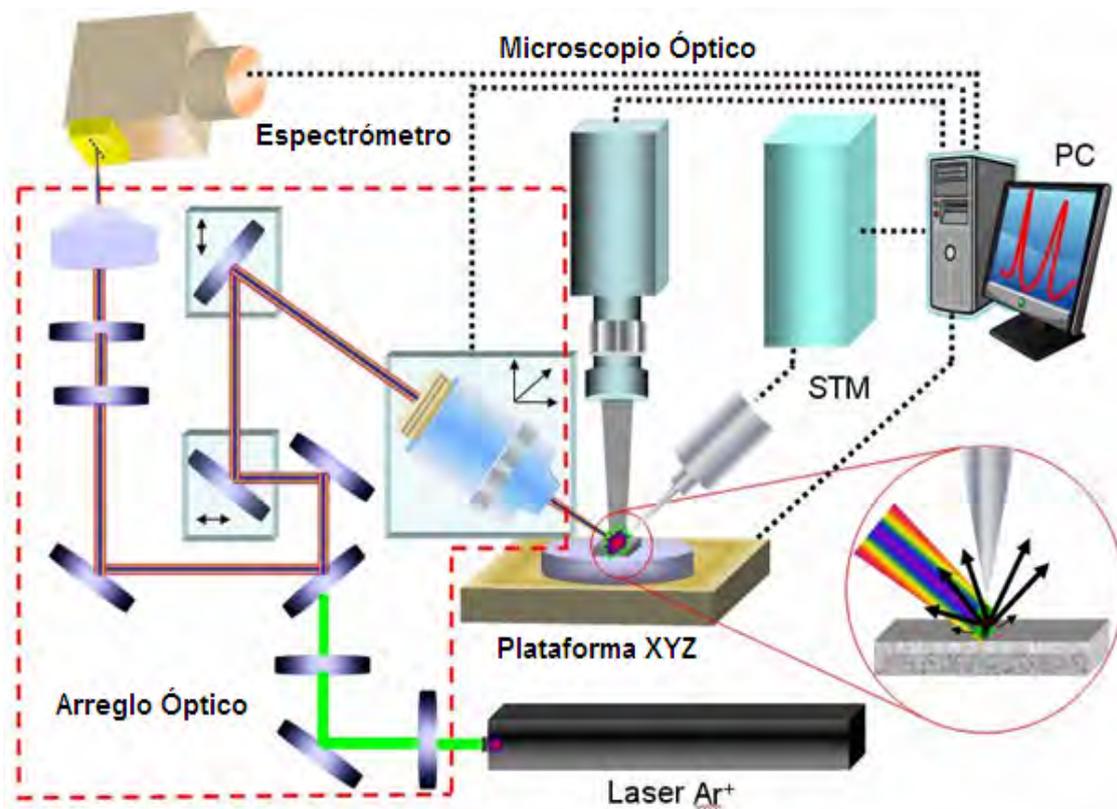


Figura 5.3. Componentes que integran un espectrómetro Raman.

iii. Espectrometría ultravioleta-Visible (UV-vis)

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia en un espectrómetro UV-Vis Jasco V-630 como se muestra en la figura 5.4, en una configuración de doble haz. Los espectros de transmisión fueron utilizados para determinar el coeficiente de absorción efectivo (α). La espectrometría UV-Visible es una técnica basada en la absorción de radiación ultravioleta o visible por parte de las moléculas de un sólido o líquido, en este caso una película sólida depositada sobre cuarzo, utilizando como referencia el mismo sustrato de cuarzo. Esta absorción, dependiente de la longitud de onda, provoca transiciones electrónicas entre estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) en un semiconductor.

Esta técnica es muy utilizada para determinar el borde de absorción o banda prohibida de materiales semiconductores, que para el caso de materiales de brecha directa corresponde a la diferencia entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia. Sin embargo, 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 gap óptico (E_{op}) es más complicada. Debido a esto existen varios métodos para la determinación de la banda prohibida. Los más utilizados para semiconductores amorfos son la brecha de iso-absorción y la brecha de Tauc [53-55]. La brecha de iso-absorción (E^{04}) 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} . La brecha de Tauc asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo, que las transiciones ópticas entre la 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 brecha de Tauc se considera como la mejor estimación del ancho de la banda prohibida en materiales semiconductores amorfos, se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha = B \frac{(E - E_{op})^2}{E} \quad \text{Ec. (5.1)}$$

donde α es el coeficiente de absorción para una longitud de onda determinada, E_{op} es el gap óptico del material y B 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 [55].

A partir del espectro de transmitancia T en función de la longitud de onda λ se puede determinar la absorbancia (A) de la muestra (considerando que la reflectancia y la dispersión son mínimas), mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T} \quad \text{Ec. (5.2)}$$

Donde I_0 es la intensidad del haz e I_t la intensidad transmitida. La relación entre la concentración y la absorbancia está descrita por la ley de Lambert-Beer [55].

$$A = \alpha l c. \quad \text{Ec. (5.3)}$$

Donde c es la concentración de la especie absorbente, l el espesor en cm, y α el coeficiente de absorción en cm^{-1} . El coeficiente de absorción es directamente proporcional al coeficiente de extinción k e inversamente proporcional a la longitud de onda λ :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Ec. (5.4)}$$

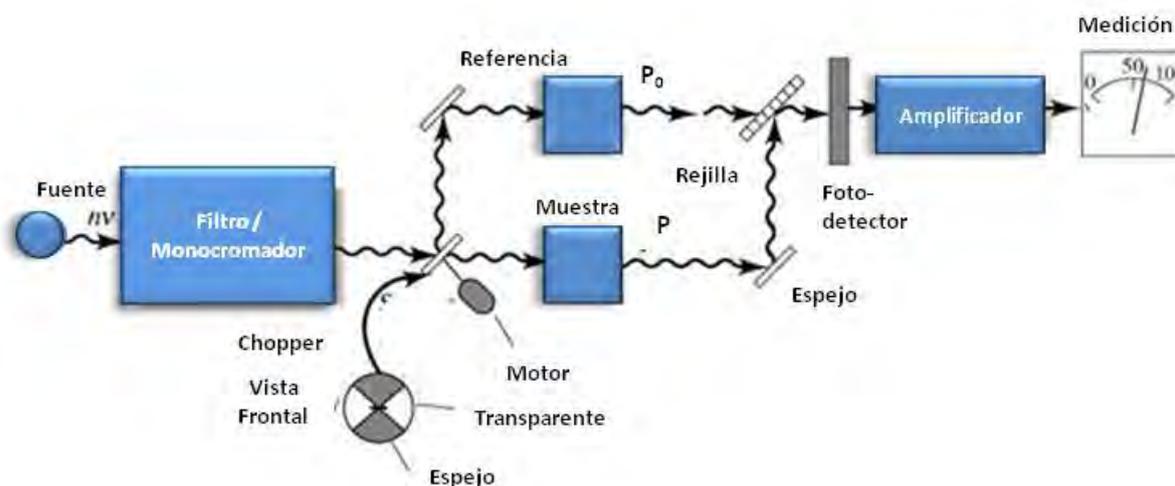


Figura 5.4. Espectrómetro UV-Vis.

En trabajos anteriores [70] utilizando la serie de muestras de silicio polimorfo usadas para el presente trabajo, se realizaron algunas mediciones eléctricas mediante un sistema de medición como el que se muestra la figura 5.5. El sistema consiste en un electrómetro, una fuente de voltaje y un controlador de temperatura.



Tabla 5.5. Sistema de medición eléctrica anterior (Laboratorio del Dr. Doroteo Mendoza) [70].

Como resultados del trabajo previo [70] se obtuvieron los datos mostrados en la tabla 5.1. Estos fueron relacionados a los parámetros de crecimiento y se concluyó que las características eléctricas de estas muestras se atribuyen a una buena pasivación de la superficie de la película alrededor de los nanocristales, al bajo contenido de enlaces Si-H y al mayor orden que presentan las películas.

R	Potencia (W)	% F C	Ea (eV)	σ_{oscuro} (S/cm)	σ_{ilum} (S/cm)	$\Delta\sigma$ (S/cm)	Foto-sensitividad
0.1	10	34.5	0.09	2.18E-10	1.96E-08	1.94E-08	8.89E+01
	25	32	0.59	8.97E-10	8.11E-08	8.02E-08	8.93E+01
	50	36.5	1.04	2.32E-09	8.70E-07	8.68E-07	3.74E+02
	100	19	0.67	5.11E-08	2.73E-06	2.68E-06	5.25E+01
	150	26.7	1.09	6.05E-09	3.50E-07	3.45E-04	5.68E+01
0.05	10	35.8	0.71	1.90E-08	9.68E-06	9.66E-06	5.08E+02
	25	41.2	0.34	1.85E-08	2.92E-06	2.90E-06	1.56E+02
	50	79.3	0.49	8.17E-09	1.83E-06	1.82E-06	2.23E+02
	100	23.1	0.35	8.67E-10	7.50E-08	7.41E-08	8.55E+01
	150	28.9	0.41	1.75E-09	2.64E-07	2.62E-07	1.49E+02

Tabla 5.1. Resultados obtenidos en el grupo para la serie de muestras [70].

En el presente trabajo se efectuó la optimización de las mediciones eléctricas mediante la construcción de varios sistemas completamente automatizados para la caracterización eléctrica de películas delgadas. Se repiten las mediciones optoelectrónicas de la serie de muestras de pm-Si (con variación de potencia durante el depósito) y se realiza un análisis más profundo en relación a la variación de la fracción cristalina.

VI. Metodología Experimental

La estructura de las películas depositadas fue analizada mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Además, se montaron diferentes técnicas de caracterización indispensables para el análisis y estudio de las características eléctricas de las películas. En particular, se montó y automatizó un sistema de cuatro puntas que nos permitió medir resistividad efectuando mediciones de I-V en oscuridad y bajo iluminación. A partir de estas mediciones se logró determinar el comportamiento de la fotoconductividad en función de la estructura de las películas. La realización de estos estudios permite identificar las características de las películas que serán candidatas a utilizarse como material ventana o absorbente en estructuras de celdas solares p-i-n.

Mediciones eléctricas

La conductividad en oscuro (σ_D) y la conductividad bajo iluminación (σ_I) se midieron usando un electrómetro programable Keithley 617, una fuente de corriente/voltaje Keithley 228 en geometría planar y una lámpara de halógeno con una intensidad equivalente a 100 mW/cm^2 con espectro similar al del sol. La fotoconductividad fue calculada como $\Delta\sigma = \sigma_I - \sigma_D$. Como contactos, se evaporaron electrodos de plata de alta pureza (99.999%) en las películas de pm-Si en un vacío menor a 10^{-5} Torr. Las dimensiones de los electrodos son: 1 mm de ancho, 150 nm de espesor y 0.1 mm de separación.

i. Medición de curvas I-V

Las mediciones de las curvas I-V se pueden hacer tanto en una configuración de dos puntas como en una de cuatro puntas dependiendo de la precisión requerida. La curva I-V se obtiene al variar la corriente en un intervalo establecido y midiendo el voltaje que cae en la muestra.

1. Medición de resistividad a dos puntas

En el sistema de medición a dos puntas la caída de voltaje en la muestra se mide en los mismos contactos por los que pasa la corriente. La geometría de los contactos se establece al evaporar contactos de plata sobre la muestra mediante una mascarilla

prefabricada. La ventaja fundamental de evaporar los contactos es que se puede controlar el área transversal de la película a través de la cual hay conducción eléctrica. En esta técnica el problema fundamental es que no se pueden evitar las pérdidas eléctricas por la polarización en los electrodos (sobrepotencial de electrodo). La geometría del contacto, la forma de la punta y el material con el que están fabricadas son parámetros de gran importancia para este tipo de mediciones.

La pendiente de la curva I-V obtenida nos determina la inversa de la resistencia del material a partir de la cual podemos obtener la resistividad, considerando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{R \times A}{l} = \frac{R \times t \times w}{l} \quad \text{Ec. (6.1)}$$

Donde A es el área de la sección transversal, t el espesor de la película, w el ancho de los electrodos y l es la longitud o distancia entre electrodos, como se muestra en la figura 6.1. Una gran ventaja del sistema de dos puntas es que nos permite hacer mediciones de películas de alta resistividad, ya que al variar las dimensiones de los contactos se obtienen mediciones de corriente menores para un mismo voltaje establecido entre las dos puntas del circuito.

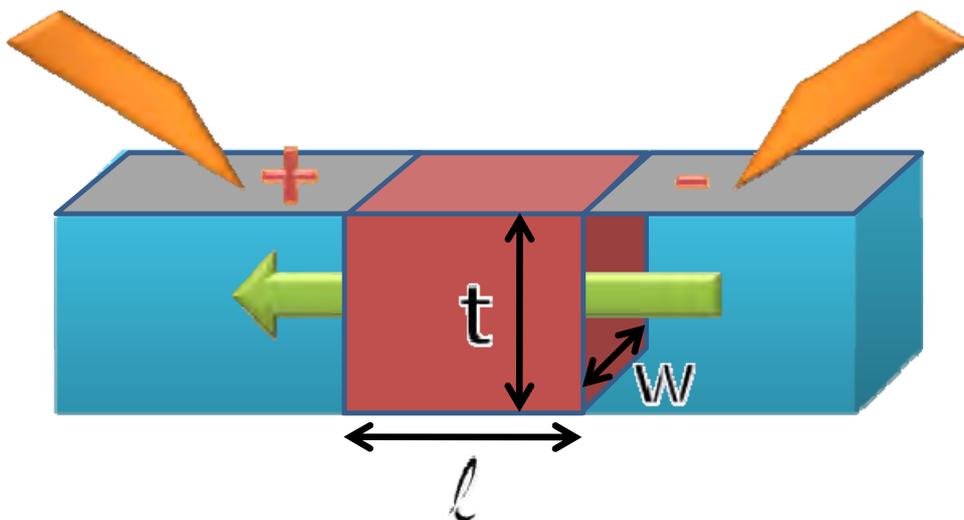


Figura 6.1. Modelo utilizado para el cálculo de la resistividad en una configuración dos puntas.

2. Medición de resistividad a cuatro puntas

El sistema de medición a cuatro puntas es un método muy utilizado para medir la resistividad de bulto o de películas delgadas. La diferencia fundamental con el método de dos puntas es que la corriente circula por contactos diferentes a los que miden el voltaje. Esto permite eliminar de la medición el sobrepotencial de electrodo y da una medida más confiable de la resistencia del material. El problema en este caso es que la medida es muy dependiente de la geometría de los contactos y su distribución espacial. En general las medidas se realizan en ausencia de contactos con equipos comerciales bien calibrados. Estos equipos han sido ampliamente estudiados y el fabricante ofrece todos los datos técnicos necesarios para el cálculo del factor geométrico. El sistema de medición de cuatro puntas empleado consta de un arreglo de cuatro puntas metálicas de tungsteno perfectamente colineales, igualmente espaciadas y con un radio definido (figura 6.2). Cada punta está soportada por resortes, para minimizar el daño sobre la muestra durante la medición. Para suministrar la corriente a través de las dos puntas externas se utiliza una fuente de corriente y el voltaje se mide con un voltímetro con muy alta impedancia de entrada entre las dos puntas internas. El espaciado entre las puntas (s) de nuestro instrumento es de 1 mm.

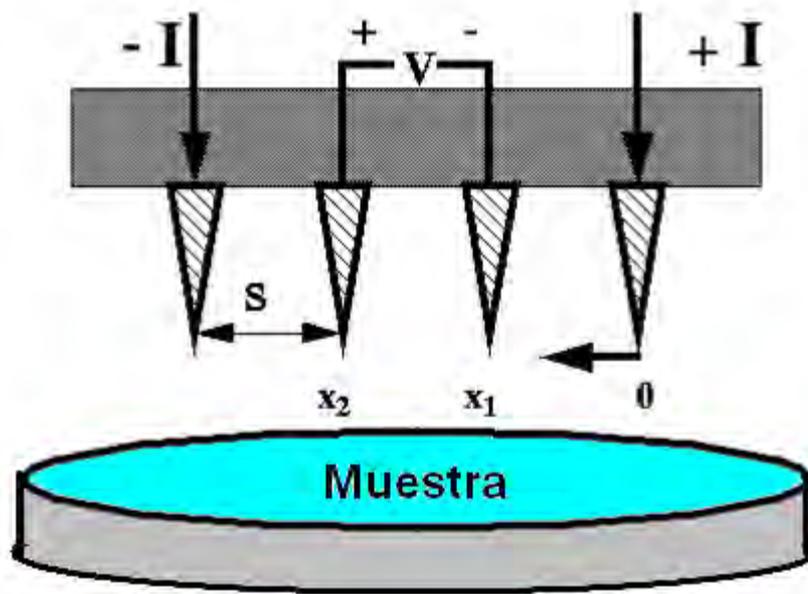


Figura 6.2. Modelo utilizado para el cálculo de la resistividad en una configuración de cuatro puntas.

Si se está midiendo la resistencia en bulto, donde el espesor es mucho mayor al espaciado entre las puntas ($t \gg s$), se asume que las puntas son infinitesimales y las

muestras son semi-infinitas en la dimensión lateral. Se asume una esfera de corriente que emana de las puntas externas hacia dentro del bulto [56,57], siendo la resistencia diferencial:

$$dR = \frac{dx}{A} \quad \text{Ec. (6.2)}$$

Se realiza la integración de la resistencia a lo largo de la distancia entre las dos puntas internas donde se efectúa la medición de voltaje y se obtiene que:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{x} \right) \Big|_{x_1}^{x_2} = \frac{1}{2s} \frac{\rho}{2\pi} \quad \text{Ec. (6.3)}$$

Debido a que el espaciado s es uniforme y a la superposición de la corriente en las dos puntas externas, se considera entonces que $R = V/2I$ y llegamos a la siguiente expresión para la resistividad de bulto:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad \text{Ec. (6.4)}$$

Para películas delgadas donde $t \ll s$, se obtienen aros de corriente en lugar de esferas que emanan de las puntas más externas hacia dentro de la película, por lo que la expresión para el área sería, $A = 2\pi x t$ y la integración de la resistencia a lo largo de la distancia entre las dos puntas internas quedaría:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x t} = \int_s^{2s} \frac{\rho}{2\pi t} \frac{dx}{x} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln(x) \Big|_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln 2 \quad \text{Ec. (6.5)}$$

Como consecuencia de considerar que $R = V/2I$, la resistividad laminar para una película delgada queda expresada como:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad \text{Ec. (6.6)}$$

Esta expresión es independiente del espaciado de las puntas s , a diferencia de la expresión para la resistividad de bulto. Esta expresión es frecuentemente utilizada para caracterizar películas semiconductoras como es el caso de regiones n^+ difundidas en un sustrato tipo p . En general la resistencia laminar está definida como $R_s = \rho/t$ con unidades de $\frac{\Omega}{\square}$ que expresan la resistencia en una muestra cuadrada y al sustituir en la ecuación anterior puede expresarse como:

$$R_s = k \left(\frac{V}{I} \right) \quad \text{Ec. (6.7)}$$

donde el factor k es un factor geométrico y además R_s es independiente del espesor. En el caso de una lámina delgada semi-infinita, $k = \frac{\pi}{\ln 2} = 4.53$, obtenido de la integración. El factor k será diferente para muestras no ideales y cuando la distancia entre las puntas es diferente a 1mm.

Para medir la resistividad en bulto cuando el espesor de la película o muestra es menor que la mitad del espaciado entre las puntas $t < s/2$ [57], la ecuación de Schroder quedaría:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \left(\frac{V}{I} \right) = 4.523t \left(\frac{V}{I} \right) \quad \text{Ec. (6.8)}$$

Para películas más gruesas la fórmula dependiente del espesor y el espaciado entre las puntas se muestra a continuación:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{\pi t}{\ln \left(\frac{\sinh \left(\frac{t}{s} \right)}{\sinh \left(\frac{t}{2s} \right)} \right)} \quad \text{Ec. (6.9)}$$

Todas estas ecuaciones son una aproximación donde se considera que la medición está efectuada de manera que la distancia entre cualquiera de las puntas de medición y el borde de la muestra sea de al menos $5s$. Dado el caso en el que esta distancia sea menor a $5s$, Valdes y col. [56] han derivado factores de corrección para seis diferentes configuraciones de frontera, tal que $\rho = a\rho$ donde a es el factor de corrección.

La resistividad es un parámetro importante en los semiconductores debido a que está relacionada directamente con el contenido de impurezas de la muestra, las cuales reducen la movilidad de los portadores. Además de los efectos de las impurezas sobre la movilidad de los portadores, ésta también se ve afectada por la densidad de defectos en el cristal y la dependencia con la temperatura.

El inverso de la resistividad nos establece la conductividad σ del material. Cuando el material no está expuesto a la luz la conductividad medida se denomina conductividad en oscuro σ_{oscuro} . En caso de exposición a la luz se denomina conductividad en iluminación σ_i .

ii. Fotoconductividad y fotosensitividad

En este caso las medidas se realizan análogamente al caso anterior, pero con las muestras bajo una iluminación constante. La iluminación de las muestras se realizó con una lámpara de halógeno, con espectro similar al espectro solar y potencia irradiada de 100 mW/cm². Para suministrar la corriente a la lámpara se utilizó una fuente de voltaje DC BK PRECISION 1688A de 3 a 14 V. Bajo iluminación se generan pares electrón-hueco por efecto de los fotones incidentes. La tasa de generación depende principalmente del coeficiente de absorción propio del material. El aumento de la concentración de portadores aumenta la conductividad del material. La fotoconductividad ($\Delta\sigma$) se define como la diferencia entre la conductividad bajo iluminación y la conductividad en oscuro como se muestra en la ecuación 6.10. Por otra parte, la fotosensitividad (S) indica cómo se ve afectada la conductividad del material bajo el efecto de la luz. La fotosensitividad se obtiene de la razón de la fotoconductividad y la conductividad en oscuro como se observa en la ecuación 6.11.

$$\Delta\sigma = \sigma_i - \sigma_{oscuro} \quad \text{Ec. (6.10)}$$

$$S = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{oscuro}} = \frac{\sigma_i - \sigma_{oscuro}}{\sigma_{oscuro}} \quad \text{Ec. (6.11)}$$

Sistema de medición eléctrica

i. Diseño y construcción de un sistema de medición a dos puntas

Para el desarrollo del presente trabajo fue necesario construir un sistema que permitiera hacer mediciones eléctricas en películas delgadas de silicio polimorfo. Las mediciones se hicieron en una configuración a dos puntas de manera automática para obtener una curva I-V en un intervalo de voltaje establecido por el usuario.



Figura 6.3. Jaula de Faraday y equipo de medición eléctrica de nuestro laboratorio.

Para la realización de las mediciones de corrientes y voltajes muy pequeños sin interferencia alguna, fue necesaria la fabricación de una jaula de Faraday. Además, se requirió que la jaula fuera completamente cerrada para hacer mediciones en oscuridad. Las dimensiones y esquema de la jaula de Faraday se muestran en el apéndice 4. En la figura 6.3 se presenta una foto de la jaula de Faraday construida, la cual cuenta con una tapa que permite el acceso para manipulación de los dispositivos colocados dentro de la misma. En la figura se observan también los equipos eléctricos utilizados para efectuar las mediciones.

Para obtener las curvas I-V de las mediciones eléctricas fue necesario automatizar los equipos de medición, dentro de los que destacan las fuentes y los electrómetros. Se diseñaron diversos programas para automatizar las mediciones y calcular los valores de conductividad. Los programas presentan una interfaz gráfica amigable con el usuario que le permiten controlar los parámetros de la medición. El diagrama de flujo mostrado en la figura 6.4 explica a grandes rasgos el funcionamiento de los programas desarrollados para las mediciones eléctricas. Los equipos de medición eléctrica utilizados y la infraestructura adquirida permiten la adaptación de otros programas modificando la configuración de los circuitos para una amplia variedad de mediciones eléctricas. El sistema de medición eléctrica automatizado es una herramienta indispensable en sistemas de caracterización. Los usuarios no familiarizados con los equipos de medición eléctrica pueden realizar mediciones sin tener mucho conocimiento acerca de estos. Los programas desarrollados facilitan la obtención de información de los materiales, disminuyen los tiempos de medición y reducen los errores del operario.

Este sistema se piensa aplicar en un futuro a la medición de respuesta espectral, fotocorriente, mediciones de fotoconductividad con excitación por láser, fotoconductividad a bajas temperaturas, corriente de corto circuito, voltaje de circuito abierto, tiempo de vida, longitud de difusión y movilidad de portadores mayoritarios y minoritarios, obtención de la eficiencia cuántica interna de generación de portadores y el cálculo del factor de llenado de dispositivos fotovoltaicos.

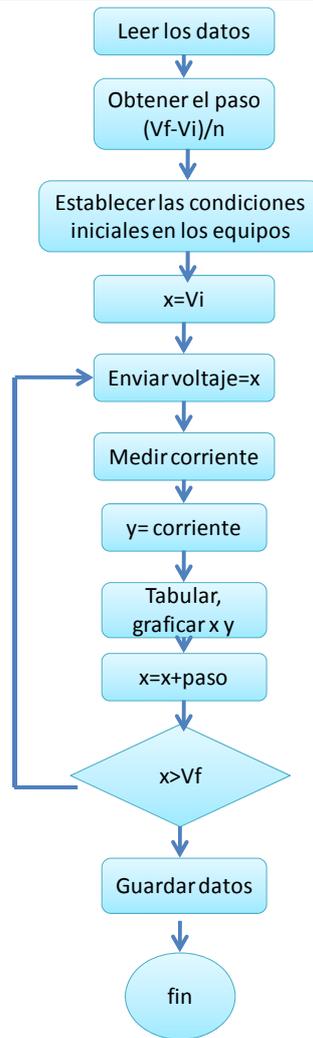


Figura 6.4. Diagrama de flujo de funcionamiento del programa de medición I-V.

Se fabricó un dispositivo de dos puntas que permitiera hacer contacto sobre las películas sin que se moviera durante la medición y además que se encuentre totalmente aislado eléctrica y térmicamente de la caja dentro de la cual se encuentra el dispositivo. Las puntas fueron hechas de alambre de cobre, a las cuales se les hizo una terminación en forma cónica para que hicieran contacto en un punto sobre los electrodos evaporados sobre la muestra. Las puntas están sujetas mediante una pieza fabricada en teflón, la cual se encuentra atornillada a unas placas de latón de dimensiones tales que permita el contacto con la jaula y además que tengan el peso necesario para que favorezca el contacto de la punta con la muestra (Figura 6.5). Estas puntas están conectadas mediante un cable blindado BNC en serie a un electrómetro en modo de amperímetro para medir la corriente en el circuito y en paralelo con una fuente de voltaje que establezca un voltaje específico entre las dos puntas de manera constante. Esta

configuración se muestra en la figura 6.6. Las dimensiones y esquema del sistema de medición en dos puntas se muestran en el apéndice 5.

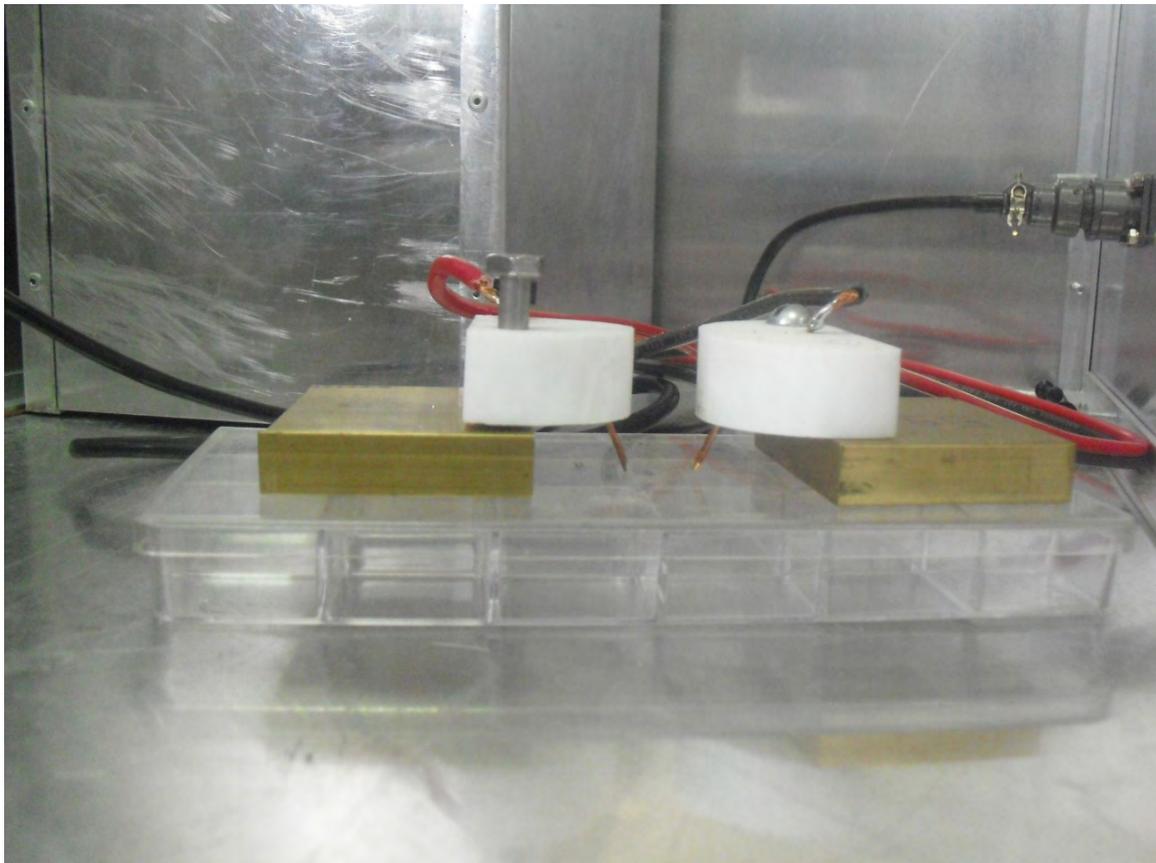


Figura 6.5. Dispositivo de medición en configuración de dos puntas.

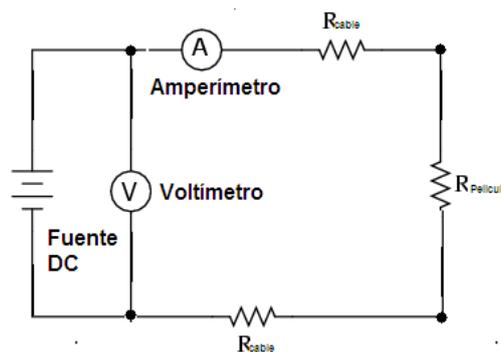


Figura 6.6. Circuito eléctrico de medición equivalente en configuración de dos puntas.

Mediante un programa hecho en el software Lab-View se automatiza tanto el electrómetro como la fuente de voltaje para hacer las mediciones eléctricas en un intervalo de voltajes y con un intervalo de mediciones establecidas por el usuario. Los dispositivos se encuentran conectados a la computadora mediante una tarjeta GPIB que permite la interfaz entre éstos. El programa está hecho de tal manera que haga un

barrido de voltajes con un paso especificado por el usuario, enviando el valor que se desea imponer a la fuente de voltaje y registrando la corriente que lee el amperímetro. A continuación se grafican estos valores, se tabulan y se guardan en un archivo de texto que posteriormente puede ser manipulado por el usuario. La interfaz gráfica del usuario se muestra en la figura 6.7 y el programa más detallado en el apéndice 1.

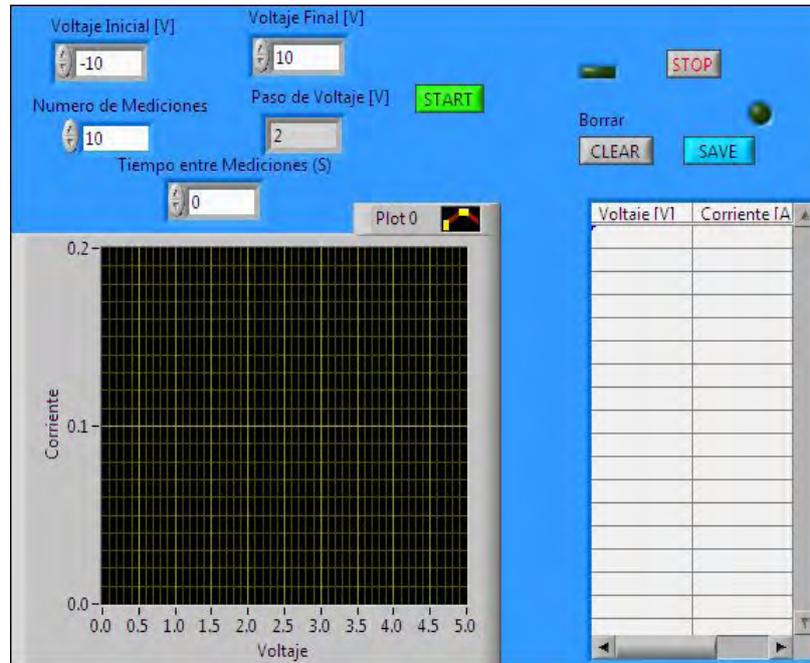


Figura 6.7. Interfaz gráfica del usuario para la obtención de curvas I-V en configuración de medición a dos puntas.

ii. Diseño y construcción de un sistema de medición a cuatro puntas

Se fabricó un dispositivo de cuatro puntas que permitiera hacer contacto sobre las películas con un cabezal comercial. El dispositivo cuenta con un mecanismo de palanca que al moverla en una dirección genera una elevación en la plancha de aluminio sobre la cual se encuentra la muestra. El cabezal se encuentra totalmente aislado eléctrica y térmicamente de la caja mediante un soporte de teflón. El mecanismo de palanca está diseñado con un tope máximo para evitar que se rompan las muestras por una aplicación innecesaria de fuerza. También se diseñó con una baja velocidad de desplazamiento, de manera que la fuerza necesaria para efectuar el desplazamiento sea mayor, favoreciendo el contacto de las puntas con la muestra. El contacto es garantizado en todo momento al no permitir que haya un desplazamiento de la plancha por su mismo peso. Las puntas internas están conectadas mediante un cable blindado BNC a

un electrómetro en modo de voltímetro para medir la caída de voltaje entre éstas. Las puntas externas se conectan a una fuente de corriente que establezca una corriente específica en el circuito de manera constante. Esta configuración se muestra en la figura 6.8 y en la figura 6.9 se muestra la foto del dispositivo de medición a cuatro puntas. Las dimensiones y esquema del sistema de medición en cuatro puntas se muestran en el apéndice 6.

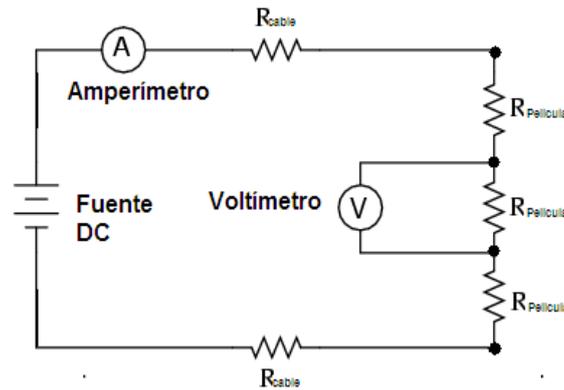


Figura 6.8. Circuito eléctrico de medición equivalente en configuración de cuatro puntas.



Figura 6.9. Dispositivo de medición en configuración de cuatro puntas.

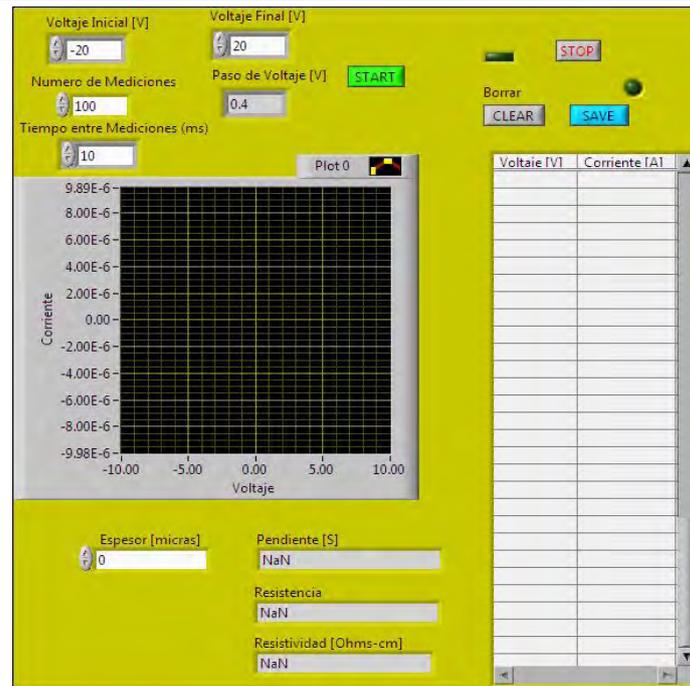


Figura 6.10. Interfaz gráfica del usuario para la obtención de curvas I-V en configuración de medición a cuatro puntas.

Mediante un programa hecho en el software Lab-View se automatizan tanto el electrómetro como la fuente de corriente para hacer las mediciones eléctricas en un intervalo de voltajes y con un intervalo de mediciones establecidas por el usuario. Los dispositivos se encuentran conectados a la computadora mediante una tarjeta GPIB que permite la interfaz entre éstos. El programa está hecho de tal manera que haga un barrido de corrientes especificadas por el usuario, enviando el valor que se desea imponer a la fuente de corriente y registrando el voltaje que lee el voltímetro. A continuación se grafican estos valores y se tabulan para después ser guardados en un archivo de texto y manipulados por el usuario. La interfaz gráfica del usuario se muestra en la figura 6.10. Por otro lado, si se especifica el espesor de la película a medir, el programa está diseñado para obtener la pendiente de la curva I-V mediante los valores extremos que comprenda la región lineal. A partir de la pendiente se calcula automáticamente la resistencia y la resistividad. El programa que efectúa la interfaz gráfica se encuentra detallado en el apéndice 2.

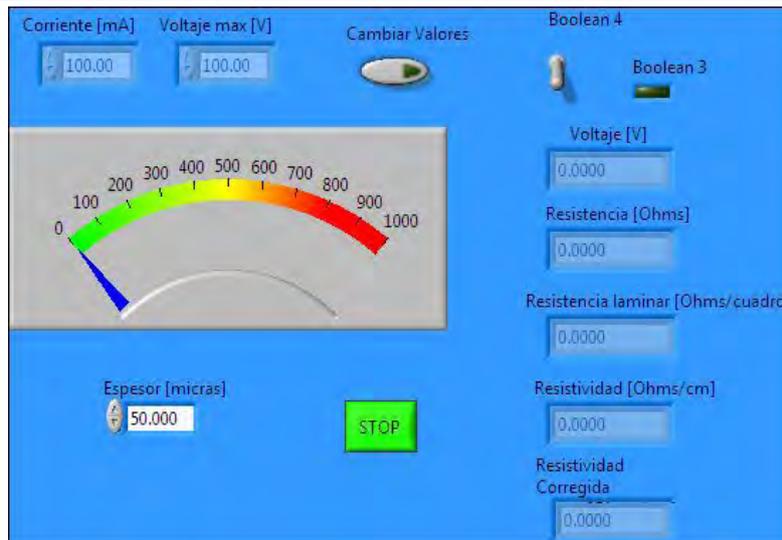


Figura 6.11. Interfaz gráfica del usuario para el cálculo de resistividad en un punto, en configuración de medición a cuatro puntas.

Se realizó otro programa (figura 6.11) que se encarga de medir rápidamente la resistencia, resistividad laminar y resistividad para una muestra. En este programa se establece una corriente definida por el usuario en el circuito y se mide el voltaje. A partir de esta medición y el espesor de la película proporcionado por el usuario es posible determinar los valores mencionados anteriormente y descritos en la sección anterior. El programa de medición más detallado se encuentra en el apéndice 3.

iii. Implementación de control de temperatura

La plancha de aluminio que forma parte del dispositivo de medición a 4 puntas se fabricó con dos barrenos que permitan la introducción de dos resistencias térmicas de 30 W, que sirvan como calentador eléctrico. Las resistencias están conectadas a un controlador de temperatura, que requiere de un termopar cercano a la muestra para asegurar que la temperatura de la película sea la registrada por el controlador. Mediante el controlador de temperatura se puede establecer una temperatura fija, entre ambiente y 150 °C, a la cual se mantenga la muestra. También se puede programar una rampa de calentamiento, que sirve para efectuar una medición de conductividad a diferentes temperaturas, a partir de la cual se puede obtener la energía de activación. Para estas mediciones se establece una corriente y se observa la variación del voltaje entre las dos puntas internas en función de la temperatura. En el caso de medición en dos puntas se establece un voltaje fijo y se registra la variación de la corriente con la temperatura. Esta

variación permite obtener la energía de activación a partir de la expresión de Arrhenius (Ec. 6.12) [58,59]. Por lo tanto, se calcula la conductividad y se grafica el $\ln \sigma$ contra el inverso de la temperatura. La energía de activación se calcula a partir del producto de la pendiente de la recta por la constante de Boltzman k en unidades eV/K, como se muestra en la ecuación 6.13. Esta energía es la necesaria para que ocurra la conducción de portadores de carga.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Ec. (6.12)}$$

$$E_a = \frac{m \times K}{q} \quad \text{Ec. (6.13)}$$

En la figura 6.12 se pueden observar las dos configuraciones desarrolladas en el presente trabajo para la realización de las mediciones eléctricas, en dos puntas y cuatro puntas dentro de la jaula de Faraday.

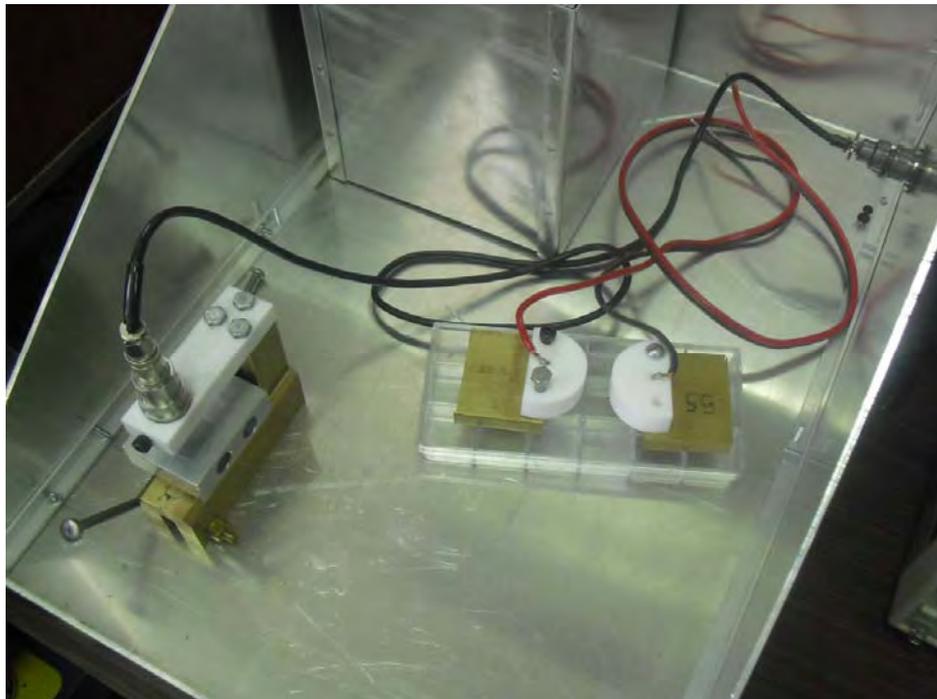


Figura 6.12. Circuito eléctrico de medición. Dispositivos de medición en configuración de dos puntas y de cuatro puntas dentro de la Jaula de Faraday.

Las mediciones realizadas son comparables con mediciones eléctricas realizadas anteriormente con otros equipos y no hay una gran dispersión de los datos para estas películas de silicio polimorfo. El sistema de medición construido se calibró con varias de las mediciones obtenidas anteriormente. Como ejemplo, para la muestra de 25 W y $R=0.05$ se obtuvo un valor de conductividad en oscuro de 1.83×10^{-9} S/cm, mientras que la medida anterior fue de 1.85×10^{-9} S/cm y la conductividad bajo iluminación obtenida con este equipo fue de 2.87×10^{-6} S/cm contra 2.92×10^{-6} S/cm obtenido previamente. De este modo, con el sistema implementado se obtuvo un valor de fotoconductividad de 2.87×10^{-6} S/cm, mientras que con la medición obtenida anteriormente fue de 2.90×10^{-6} S/cm [70].

iv. Implementación de medición bajo iluminación

Para medir la conductividad bajo iluminación se colocó una lámpara de halógeno dentro de la jaula de Faraday. La intensidad de la luz emitida por la lámpara se regula con una fuente de voltaje DC. Esto permite estudiar la variación de la conductividad de las películas en función de la intensidad de iluminación. Delante de la lámpara se colocó una compuerta que se abre para permitir el paso de la luz hacia dentro de la caja. De este modo se puede controlar con precisión el momento en que se comienza a iluminar la muestra y el tiempo de exposición de ésta a la luz. De esta manera se pueden obtener curvas de conductividad bajo iluminación pulsada, donde se pueden obtener datos como el tiempo de relajación. También se puede estudiar la estabilidad del material bajo iluminación prolongada en relación a la conducción de portadores de carga a lo largo del tiempo.

Coeficiente de absorción efectivo

El coeficiente de absorción efectivo no considera las pérdidas por dispersión y reflexión de la luz incidente. Para la serie de muestras del presente trabajo se asume que las pérdidas por dispersión y reflexión son similares. Debido a que se busca comparar el coeficiente de absorción entre muestras del mismo tipo, es suficiente conocer el coeficiente de absorción efectivo para relacionarlo con la fracción cristalina de las diferentes películas. Por lo tanto el cálculo del coeficiente de absorción se realizó mediante la ley de Lambert-Beer [55] descrita anteriormente.

VII. Resultados y discusión:

Propiedades estructurales

Las imágenes de HRTEM obtenidas muestran el tamaño promedio y la densidad de los nanocristales para las películas crecidas a diferentes tasas de flujo R y potencias RF. Se observó que a menores potencias RF (50 W) la matriz es predominantemente amorfa con pequeños cristales (figura 7.1a). El incremento de la potencia RF incrementa el tamaño y la densidad de los nanocristales en la película (figura 7.1b). Por otro lado, al incrementar la dilución de hidrógeno durante el depósito, aumenta el tamaño y la densidad de los nanocristales para una misma potencia. Sin embargo, este cambio en la cristalinidad es más pronunciado para mayores diluciones de hidrógeno (figuras 7.1 c) y d)). Las imágenes de HRTEM muestran que al regular la potencia RF y la dilución de hidrógeno se pueden obtener películas delgadas de silicio polimorfo con diferentes microestructuras desde predominantemente amorfo con pequeños nanocristales hasta casi completamente nanocristalina. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución confirman la existencia de nanocristales embebidos en una matriz amorfa con tamaños promedios entre 2 y 6 nm.

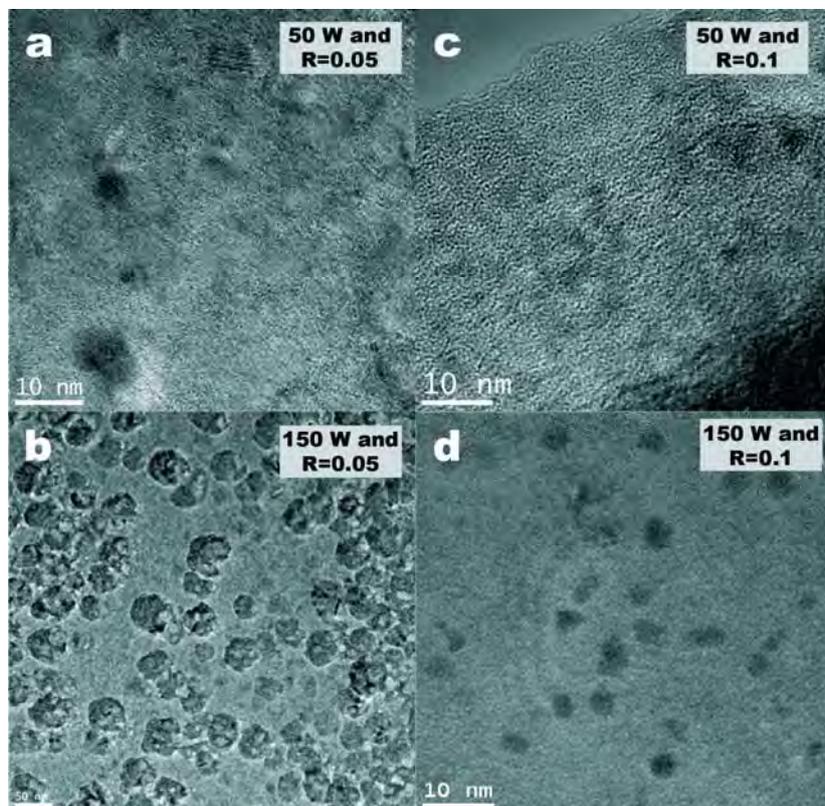


Figura 7.1. Imágenes de HRTEM de películas de pm-Si crecidas a : a) 50 W y R=0.05, b) 150 W y R=0.05, c) 50 W y R=0.1 y d) 150 W y R=0.1.

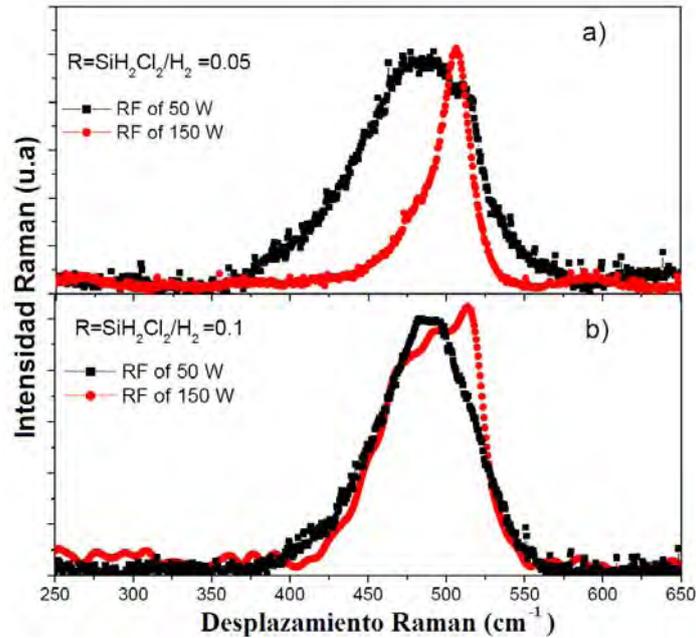


Figura 7.2. Espectro Raman representativo de películas de pm-Si para dos potencias (50, 150), crecidas con a) $R=0.1$ y b) $R=0.05$.

Se efectuaron estudios de espectroscopía Raman para describir cuantitativamente la variación de la fracción cristalina (X_c) en las películas. La figura 7.2 muestra un espectro Raman representativo de las películas depositadas con diferente razón de tasa de flujo R y diferente potencia RF . En general, se asume que para una fase mixta de amorfo/cristalino en películas delgadas de silicio, como el pm-Si, el espectro Raman se compone de dos contribuciones al pico transversal óptico (TO): un pico estrecho alrededor de 520 cm^{-1} y un pico ancho alrededor de 480 cm^{-1} , que corresponden a las fases cristalina y amorfa, respectivamente [60,69,70]. Se puede observar que para 50 W las muestras son predominantemente amorfas ya que la señal Raman consiste de un pico ancho centrado en 480 cm^{-1} . Con el incremento de la potencia RF se observa un pico intenso centrado cercano a 520 cm^{-1} , lo cual indica que las películas son más cristalinas con respecto a las muestras depositadas a 50 W. Por otra parte, en diluciones mayores de hidrógeno se incrementa la cristalinidad. Para las muestras depositadas a 150 W y $R=0.05$ un pico muy intenso centrado alrededor de 507 cm^{-1} da evidencia de la estructura nanocristalina en la muestra [69], mientras que para las muestras depositadas a 50 W se observa un hombro alrededor de 510 cm^{-1} . Todos estos resultados confirman las tendencias observadas por HRTEM. El espectro Raman de las muestras fue analizado mediante su deconvolución en tres picos que corresponden a la fase cristalina (520 cm^{-1}), nanocristalina ($500\text{-}519\text{ cm}^{-1}$) y amorfa (480 cm^{-1}) [60,69,70].

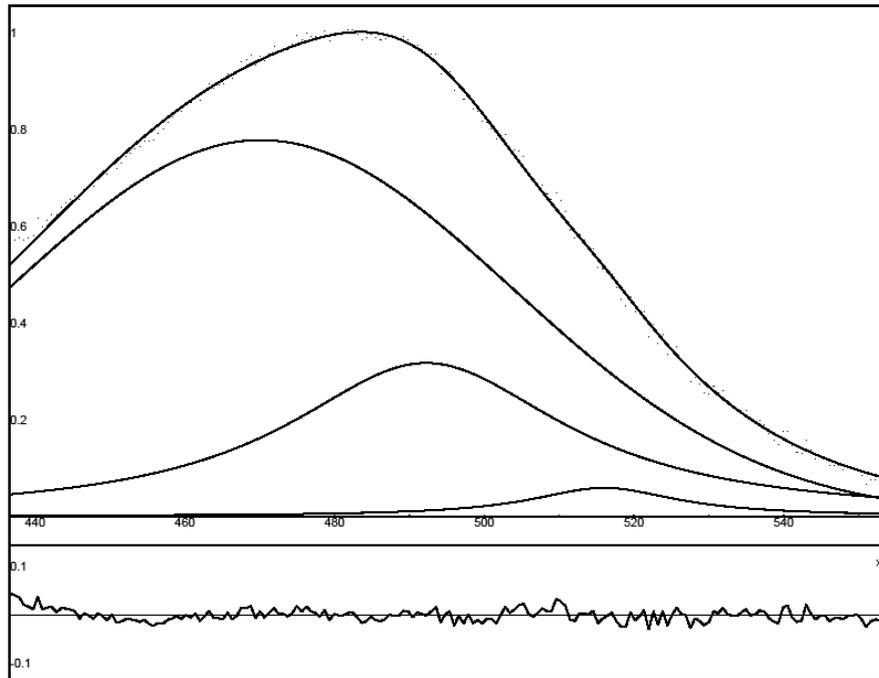


Figura 7.3. Resultado de la deconvolución de un espectro Raman representativo de las películas de pm-Si (potencia de 150 W y R=0.1).

El ajuste de los picos se efectuó de la siguiente manera: para el pico correspondiente a la fase amorfa se realizó un ajuste mediante un pico Gaussiano, a diferencia del ajuste para los picos correspondientes a las fases cristalina y nanocristalina donde se utilizó curvas Lorentzianas (figura 7.3). Esto se debe a que se obtiene un mejor ajuste del espectro Raman en la caída de la curva y además es el ajuste que típicamente se utiliza en la literatura para el pm-Si [69]. Este ajuste es diferente al utilizado anteriormente [70] para la deconvolución del espectro Raman, donde se consideraron tres picos Gaussianos para las diferentes fases que constituyen el material. El área de cada uno de estos picos fue utilizada para calcular la fracción cristalina. Este parámetro se calcula mediante la siguiente expresión $X_c = I_c / (I_c + yI_a)$ [60], donde I_c es la suma de las áreas correspondientes a las fases nanocristalina y cristalina, I_a es el área del pico correspondiente a la fase amorfa y a “y” se le conoce comúnmente como el factor de dispersión para estos casos [60]. Se consideró $y \cong 0.9$ para nuestras muestras. Esto se debe a que utilizando el modelo de Brunel [60], tal que $y(L) = 0.1 + \exp(-L/250)$ donde L es el tamaño de los nanocristales de silicio embebidos en la matriz amorfa, el intervalo de “y” obtenido para nuestras muestras se encuentra entre 0.9 y 1.0. El modelo de Brunel determina que un valor de $y=1.0$ se atribuye a un material cristalino [60] y las películas de pm-Si no son completamente cristalinas, por lo tanto se considera $y \cong 0.9$ un

valor óptimo para el cálculo de la fracción cristalina. Se obtuvieron cambios importantes en la fracción cristalina, de 12 % a 54 %, con la variación de los parámetros de crecimiento R y la potencia RF. Para bajas diluciones de hidrógeno la fracción cristalina aumenta con el incremento de la potencia RF. Sin embargo, para mayores diluciones de hidrógeno la fracción cristalina presenta un comportamiento anómalo con el incremento de la potencia RF. Esto está relacionado con la combinación de los regímenes de crecimiento y ataque con una mayor cantidad de hidrógeno en el plasma durante el depósito y a la presencia de cloro [61]. La fracción cristalina obtenida puede ser igual para dos muestras con microestructuras diferentes. Esto se ocurre porque un mismo valor de fracción cristalina se puede obtener con combinaciones diferentes de tamaño y densidad de los nanocristales embebidos en la matriz amorfa. La fracción cristalina, tal como se definió anteriormente, no hace distinción entre las fases nanocristalina y cristalina. En general, esto nos infiere que el incremento de la fracción cristalina no implica el aumento de la densidad o tamaño de los nanocristales. Haciendo un análisis más específico, se calculó la fracción nanocristalina de las películas de pm-Si para observar el efecto de esta en las propiedades electrónicas del material. El área del pico correspondiente a la fase nanocristalina está expresada por I_c , de manera que se calcula la fracción nanocristalina con la ecuación mostrada anteriormente y se obtienen los resultados mostrados en la tabla 7.1. En esta tabla también se muestra que porcentaje constituye la fase nanocristalina de la fase cristalina total obtenida.

R	Potencia	Fracción Cristalina	Fracción Nanocristalina	$\frac{f_{nc}}{f_c} \times 100$
0.10	10	18.1	15.9	87.7
	25	19.0	7.5	39.6
	50	21.9	20.4	93.1
	100	22.1	21.5	97.2
	150	27.4	19.0	69.2
0.05	10	13.1	11.0	84.0
	25	26.6	22.6	84.9
	50	25.0	21.6	86.3
	100	12.3	12.0	97.4
	150	53.9	29.4	54.5

Tabla 7.1. Relación entre la fracción nanocristalina y la fracción cristalina

En la tabla 7.2 se muestran los resultados de HRTEM y RAMAN obtenidos para las películas de silicio polimorfo nanoestructurado, así como también su gap óptico. En la tabla se muestran los tamaños promedio y la densidad de los nanocristales obtenidos mediante la técnica de HRTEM. La fracción cristalina obtenida a partir de la deconvolución de los espectros de Raman. Por último se presentan los valores del gap óptico calculados de acuerdo al modelo de Tauc [55] a partir de las mediciones de UV-Visible. Las desviaciones estándar presentes en la tabla 7.2 se deben al ancho de la distribución de tamaños de los nanocristales dentro de la matriz amorfa, ya que en las películas de pm-Si existen diferentes tamaños de nanocristales.

Condiciones de depósito		Tamaño promedio de los cristales (nm)	Fracción cristalina dentro de la matriz amorfa (%)	Densidad de nanocristales $\times 10^{12}$ (nc-Si/cm ²)	Gap óptico	
Razón [SiH ₂ Cl ₂ / H ₂]	Potencia (W)				E _α (eV)	λ _α (μm)
0.10	10	2.4 ± 0.4	18.1	1.16	2.48	0.50
0.10	25	2.6 ± 0.5	19.0	2.18	2.50	0.49
0.10	50	2.9 ± 0.8	21.9	1.69	2.03	0.61
0.10	100	2.8 ± 1.0	22.1	1.44	1.90	0.65
0.10	150	4.3 ± 1.6	27.4	1.87	2.23	0.55
0.05	10	2.5 ± 1.2	13.1	0.42	2.35	0.53
0.05	25	3.7 ± 1.6	26.6	2.78	2.38	0.52
0.05	50	3.9 ± 1.7	25.0	1.47	2.70	0.46
0.05	100	4.3 ± 2.0	12.3	3.18	2.45	0.51
0.05	150	2.9 ± 1.3	53.9	1.71	1.95	0.64

Tabla 7.2. Resultados de las películas de silicio polimorfo y algunos resultados obtenidos anteriormente [70].

La densidad de nanocristales mostrada en la tabla 7.2 se obtiene a partir de las imágenes de HRTEM. Para obtener este valor se consideró la cantidad de nanocristales de silicio que se encuentran dentro de una superficie de un centímetro cuadrado. A medida que se incrementa la potencia para $R=0.1$, se observa un incremento en la fracción cristalina. Para altas diluciones de hidrógeno no presenta una relación del incremento de la fracción cristalina con el aumento de la potencia. Sin embargo, la fracción nanocristalina no presenta ninguna relación con la potencia, para ambas diluciones de hidrógeno. No se observa relación alguna entre la fracción cristalina y la densidad o tamaño de los nanocristales. Esto mismo sucede al hacer un análisis en dependencia de la fracción nanocristalina. En cualquier caso, la fracción cristalina es el parámetro que se elige para el análisis de las propiedades optoelectrónicas debido a la posible relación de la componente amorfa del material con su absorción.

La tabla 7.3 muestra los espesores obtenidos para las películas de pm-Si:H [70]. Los espesores de las muestras fueron mayores para las películas depositadas a una tasa de flujo $R=0.1$.

Potencia Plasma (W)	R=0.05		R=0.1	
	Espesor (nm) [±0.5 nm]	Tasa (A/s)	Espesor (nm) [±0.5 nm]	Tasa (A/s)
10	137.2	0,76	368.9	2,05
25	155.2	0,86	326	1,81
50	170.7	0,95	246.8	1,37
100	108.3	0,60	306.3	1,70
150	180.8	1,00	552.8	3,07

Tabla 7.3. Espesores de las películas delgadas de pm-Si:H para las diferentes condiciones de depósito [70].

Como se observó en la tabla 7.2, a medida que aumentamos la potencia durante el depósito el tamaño promedio de los nanocristales en el pm-Si:H presenta una tendencia creciente. Con el incremento de la dilución de hidrógeno durante el depósito se obtienen tamaños entre 2 y 6 nm tomando en cuenta las barras de error como se observa en la figura 7.4. Por consiguiente, los parámetros de crecimiento también influyen en la densidad de los cristales de silicio dentro de la red amorfa, que en combinación con el tamaño, afectan fuertemente la fracción cristalina de las muestras, parámetro que

también puede ser controlado durante el depósito. En la figura 7.5 se muestran los tamaños promedio de los nanocristales de silicio en relación a la fracción cristalina de las muestras. Para $R=0.1$ los tamaños de los nanocristales aumenta con el incremento de la fracción cristalina. A diferencia de lo que ocurre a mayores diluciones de hidrogeno, donde se observa una ligera variación de los tamaños de los nanocristales con el incremento de la fracción cristalina tomando en consideración las barras de error. Esto se debe a que el aumento de la fracción cristalina no solo implica el incremento de los tamaños de los nanocristales, sino también la densidad de estos nanocristales se ve afectada.

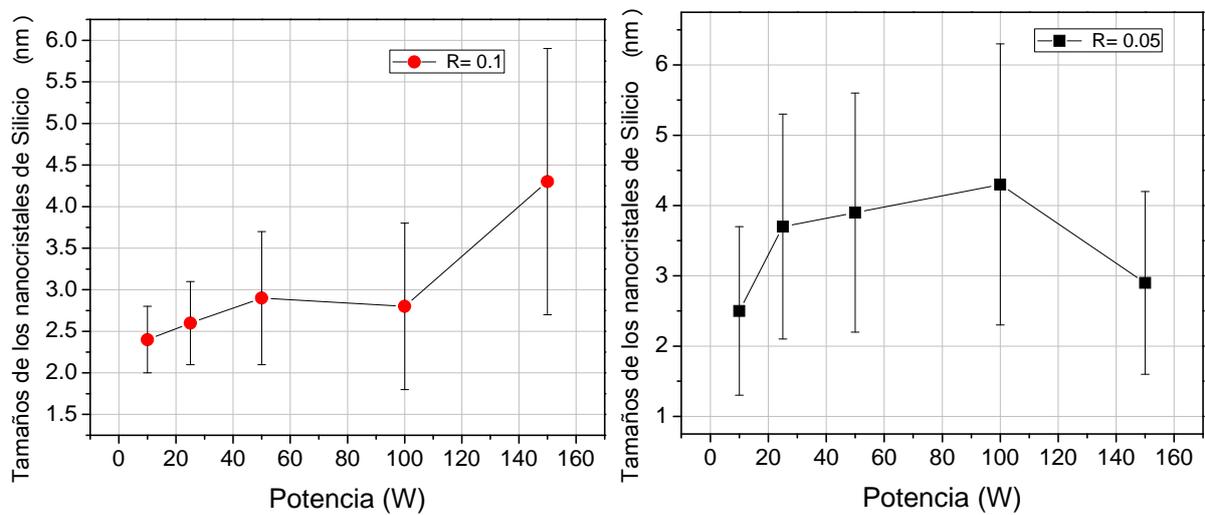


Figura 7.4. Tamaños promedio de los nanocristales de silicio embebidos en la matriz amorfa para las diferentes potencias utilizadas con a) $R=0.1$ y b) $R=0.05$.

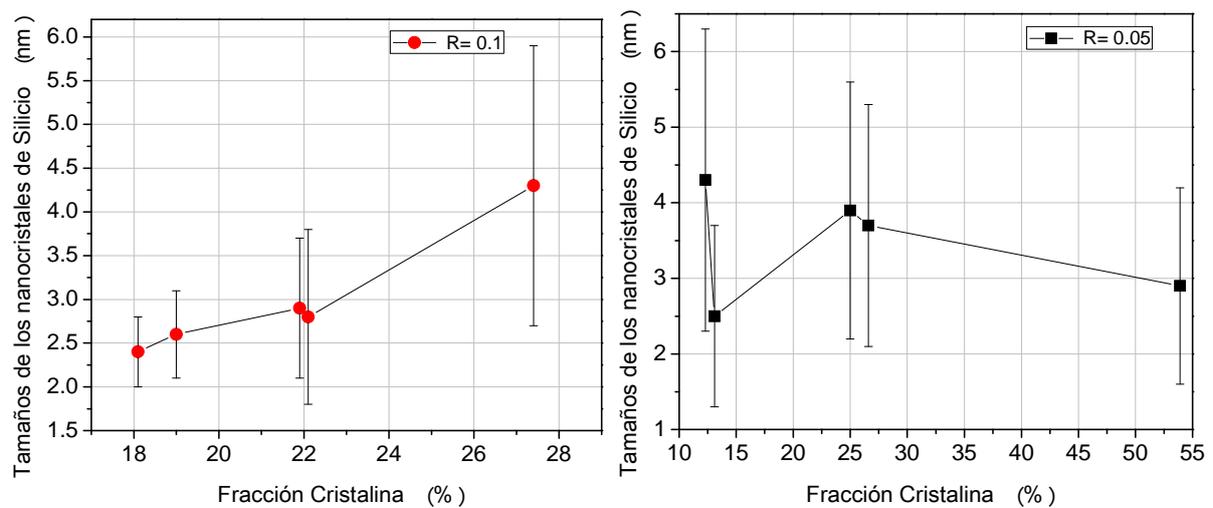


Figura 7.5. Tamaños promedio de los nanocristales de silicio embebidos en la matriz amorfa en relación a la fracción cristalina para a) $R=0.1$ y b) $R=0.05$.

Propiedades eléctricas

i. Curvas I-V

En el presente trabajo, la mayoría de las mediciones eléctricas se realizaron en la configuración de dos puntas. Se evaporaron contactos de plata sobre las diferentes películas de 1 mm de ancho w y la separación l entre ellos era de 0.1 mm. Los espesores de las películas son de fundamental importancia para calcular la conductividad eléctrica de las películas de silicio polimorfo obtenidas para diversas condiciones de depósito (tabla 7.3).

Se hicieron mediciones de Corriente-Voltaje, también conocidas como curvas I-V, para todas las películas. Las mediciones fueron hechas en oscuridad y a temperatura ambiente dentro de la jaula de Faraday para evitar mediciones erróneas. Se observó que las curvas de todas las muestras presentaban un comportamiento perfectamente óhmico (figura 7.6). La curva mostrada en la figura 7.6 presenta una pendiente de $2.6 \times 10^{-12} \Omega^{-1}$, pendientes similares se obtuvieron para las demás muestras. Los valores de resistividad variaron entre 10^8 y $10^{10} \Omega \text{ cm}$ al cambiar los parámetros de depósito. Con base en los valores obtenidos de resistividad, se realizaron los cálculos pertinentes para obtener la conductividad en oscuro de las películas de silicio polimorfo hidrogenado.

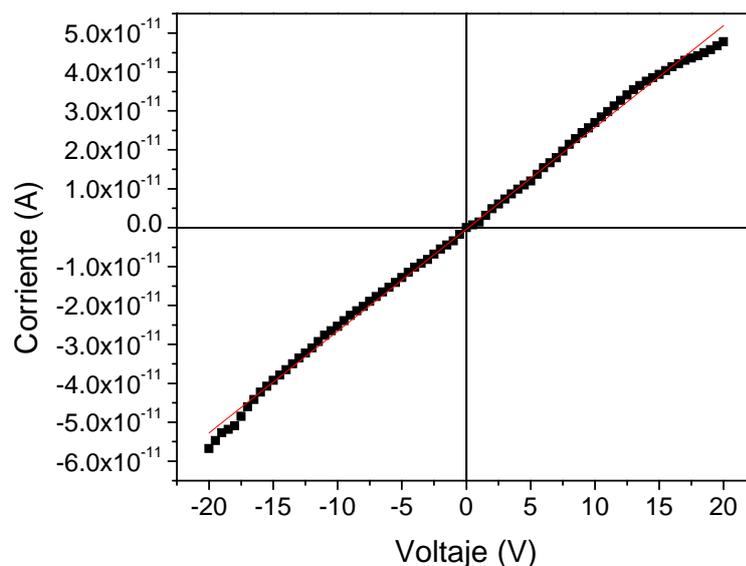


Figura 7.6. Curva I-V representativa del comportamiento de toda la serie de muestras de pm-Si.

ii. Conductividad a diferentes temperaturas

Se varió la temperatura de 25 °C a 150 °C con intervalos de 5 °C, polarizando la muestra a 70 V en configuración de dos puntas y en obscuridad. Se observó un incremento de 2 a 3 órdenes de magnitud en la conductividad con el incremento de la temperatura. Al graficar las curvas de $\ln \sigma(T)$ contra el inverso de la temperatura se obtuvieron diferentes pendientes al variar la potencia RF y la tasa de flujo R. Los valores de conductividad que se obtuvieron para temperaturas cercanas a 150 °C son del orden 10^{-11} - 10^{-14} S cm⁻¹. Los valores son bajos comparados con los valores del silicio amorfo convencional, entre 10^{-9} y 10^{-11} S cm⁻¹. Esto se atribuye a las fronteras de los nanocristales que pueden actuar como centros de recombinación para los portadores de carga. En la figura 7.7 se observa una curva representativa del logaritmo natural de la conductividad en función del inverso de la temperatura (Arrhenius).

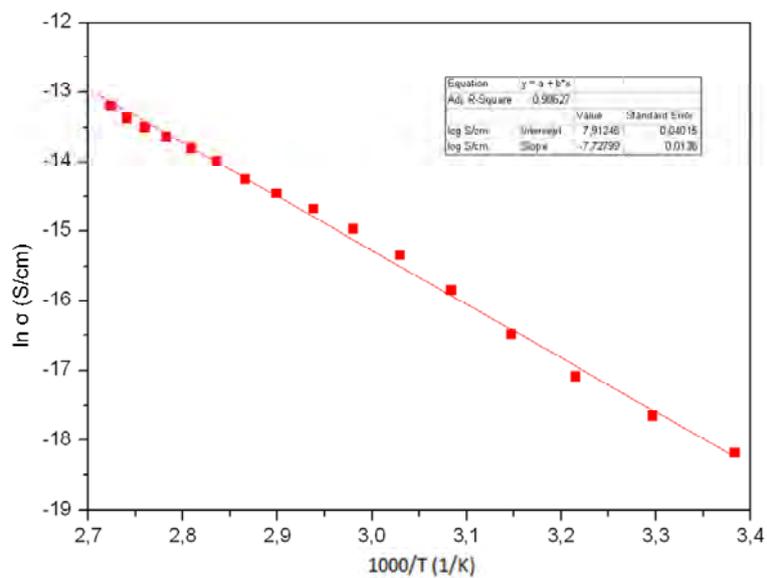


Figura 7.7. Curva de Arrhenius representativa del comportamiento de toda la serie de muestras de pm-Si.

iii. Energía de activación

A partir de la pendiente de las curvas de Arrhenius se obtuvieron las energías de activación (E_a) para las diferentes muestras de silicio polimorfo en función de la fracción cristalina, como se muestran en la figura 7.8. Para $R=0.1$ se observa que al incrementar la fracción cristalina existe una tendencia creciente de la E_a hasta llegar a un máximo en 21.9% y posteriormente un decremento. Este incremento de la E_a nuevamente se relaciona con las fronteras de los cristales que funcionan como trampas electrónicas. A pequeñas fracciones cristalinas, entre 18 % y 20 % para $R=0.1$, se obtienen las menores energías de activación, alrededor de 0.2 eV. Estas energías permiten la transición de los electrones a la banda de conducción con una pequeña excitación. Para $R=0.05$ las energías de activación varían entre 0.6 y 1.1 eV con un comportamiento casi constante, intervalo en el que se encuentra el silicio amorfo, lo que le confiere propiedades para su utilización como sensores térmicos. Para la serie de muestras de silicio polimorfo hidrogenado con $R=0.1$ la variación de las energías de activación con la fracción cristalina es mucho más amplia. A partir de estos resultados se observa que no existe una correlación entre la fracción cristalina y la energía de activación en estas muestras de pm-Si, por lo que se debe de buscar otro parámetro de comparación.

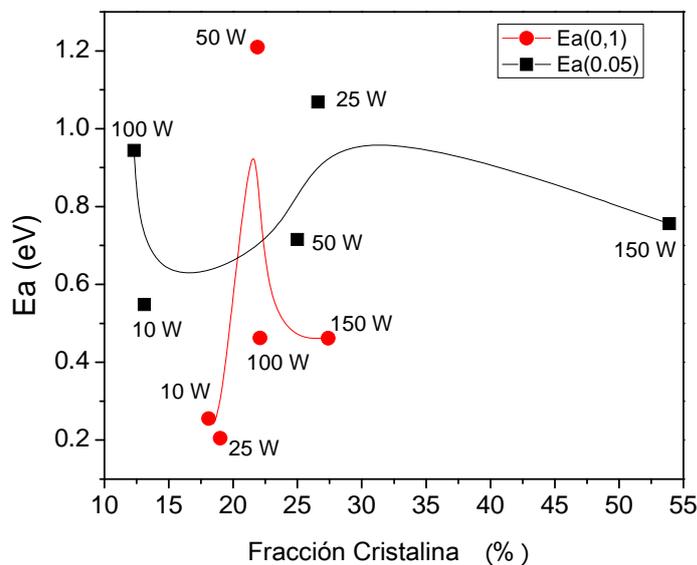


Figura 7.8. Energías de activación de películas de pm-Si en función de la potencia, crecidas con $R=0.1$ y $R=0.05$.

iv. Conductividad en oscuro

Se realizaron mediciones de conductividad en oscuro a temperatura ambiente y se graficaron en función de la fracción cristalina como se muestra en las figuras 7.9 a) y b). Se ha observado que estas películas intrínsecas presentan valores de conductividad en oscuro entre 10^{-8} a 10^{-10} S/cm y tienen una fuerte dependencia con la estructura. Para una tasa de flujo R de 0.1, a medida que incrementamos la fracción cristalina, hay un aumento de la conductividad. Cuando se alcanza una fracción cristalina cercana al 22 %, con un valor alrededor de 1.1×10^{-8} S/cm, luego comienza a disminuir. Para el caso en el que hay un mayor contenido de hidrógeno (figura 7.9b), con la variación de la fracción cristalina no se observa una tendencia marcada del comportamiento de la conductividad en oscuro. Sin embargo, con el incremento de la potencia la conductividad en oscuro disminuye, alcanzando un mínimo a la potencia de 50 W y después presenta un incremento hasta un valor máximo de 4.5×10^{-9} S/cm, valor de conductividad mucho más pequeño que el valor máximo para R=0.1. Para R=0.05 la tendencia es contraria al comportamiento que presentan las películas de pm-Si:H a menor contenido de hidrógeno.

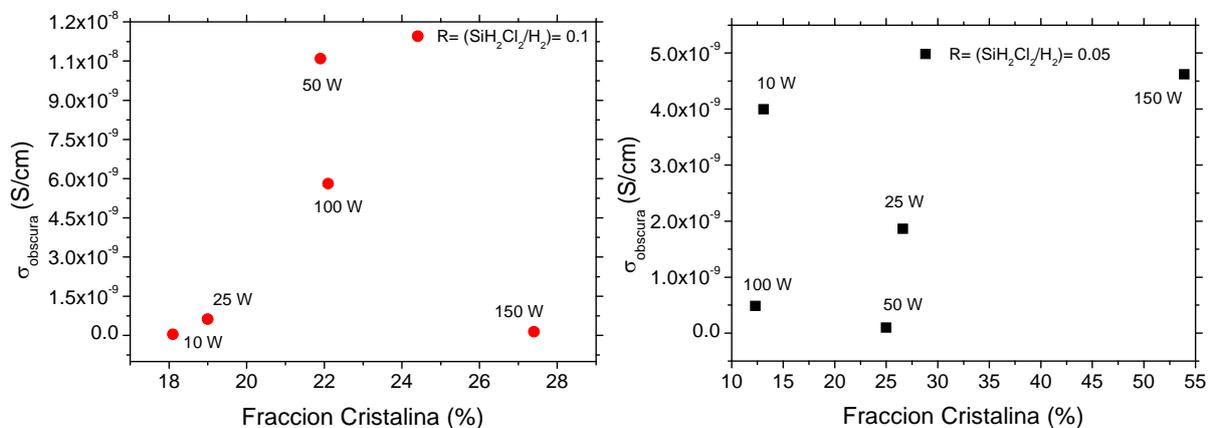


Figura 7.9. Conductividad en oscuro en función de la fracción cristalina de películas de pm-Si, crecidas con diferentes potencias RF y a) R=0.1, b) R=0.05.

A medida que aumentamos la fracción cristalina, como se observa en la figura 7.9 b), la conductividad no tiene una tendencia específica. Esto se debe a los grandes cambios que ocurren en la estructura del material bajo estas condiciones de crecimiento. Este comportamiento puede atribuirse a que a altas diluciones de hidrógeno la física del plasma durante el depósito cambia y esto ocasiona que se obtengan materiales muy diferentes en cuanto a sus propiedades estructurales: densidad y tamaño de

nanocristales. Por ejemplo, dos materiales con fracciones cristalinas similares pueden tener diferentes densidades de nanocristales con diferentes tamaños promedios. Si la película está compuesta por nanocristales con tamaños promedios entre 1.5 y 3 nm, para tener una fracción cristalina de más del 20 %, debe tener una alta densidad de estos nanocristales. Por consiguiente dentro de la matriz habrá una alta densidad de fronteras de granos o interfaces entre los nanocristales y la matriz amorfa y por tanto una mayor cantidad de centros de recombinación o barreras para la conducción de los portadores. Por otro lado, si los tamaños promedios de los nanocristales están entre 5 y 10 nm, para una película con una fracción cristalina cercana al 20 %; entonces la densidad de estos nanocristales sería menos de la mitad del anterior ejemplo. La cantidad de fronteras dentro de la matriz sería mucho menor y habría una menor cantidad de centros de recombinación disponibles. Como resultado de lo descrito anteriormente tendríamos dos materiales con fracciones cristalinas similares y muy diferentes parámetros optoelectrónicos. Esto explica el comportamiento de la conductividad mostrada en la figura 7.9 a) y b) para muestras con fracciones cristalinas similares y diferentes conductividades. El silicio amorfo tiene valores del orden entre 10^{-8} y 10^{-11} S/cm dependiendo del contenido de hidrógeno [71]. Estos valores son comparables con varios de los resultados mostrados en las figuras 7.9 a) y b).

v. Conductividad en iluminación

Al exponer las películas a la radiación electromagnética generada por una lámpara de halógeno de intensidad estándar (100 mW/cm^2) o equivalente a un sol, se observó una alta variación de la conductividad. Se observa una respuesta rápida a la exposición de la luz con variaciones en fotocorriente de hasta dos órdenes de magnitud (figura 7.10). La conductividad de las muestras aumenta más de tres órdenes en magnitud a partir del estado estacionario, es decir, en obscuridad. La corriente en la figura 7.10 decae rápidamente debido a que se apaga la lámpara en un tiempo determinado y posteriormente se presenta la relajación del material. Estas propiedades son comparables o mejores que las que presentan muestras de a-Si:H de grado electrónico [71]. Estas mejoras pueden permitir el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de alta eficiencia para conversión de energía, fabricados a partir de pm-Si.

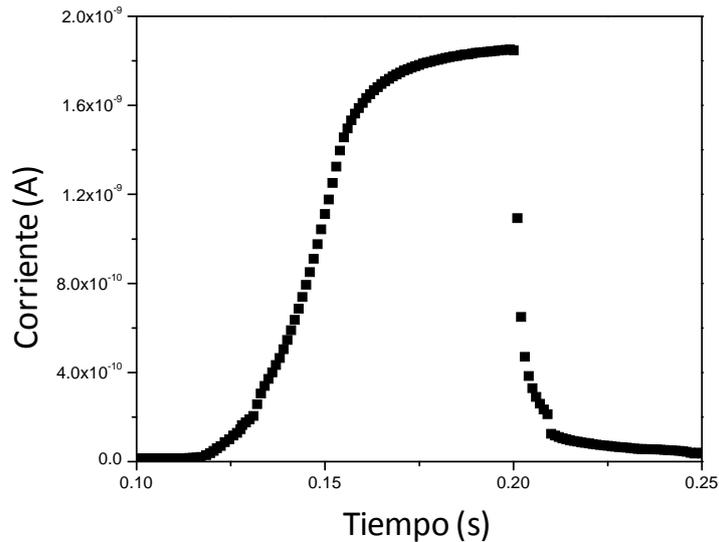


Figura 7.10. Curva representativa del comportamiento de la corriente con respecto al tiempo de exposición a la luz (1 sol).

La conductividad bajo iluminación a bajas diluciones de hidrógeno (figura 7.11 a)) presenta un comportamiento similar a la conductividad en oscuro con el incremento de la fracción cristalina. La σ_i aumenta con la fracción cristalina hasta alcanzar un valor máximo alrededor de 22 % y luego disminuye a un valor mínimo para 27 %. Al variar la dilución de hidrógeno (figura 7.11 b)) se observa que no hay una relación directa con la fracción cristalina debida a la variación de los parámetros durante el crecimiento de la película ya expuesto anteriormente. Sin embargo, con el incremento de la potencia se observa un decremento de la conductividad bajo iluminación hasta alcanzar un valor de 7.53×10^{-8} S/cm para 100 W y luego aumenta para 150 W. La máxima σ_i se obtiene para $R=0.05$ y 10 W de potencia con un valor alrededor de 9×10^{-6} S/cm.

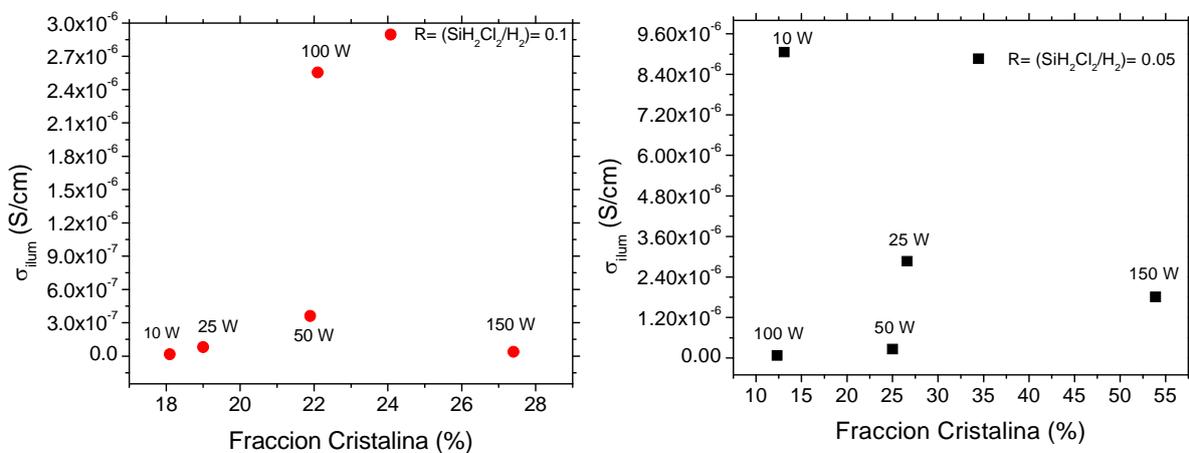


Figura 7.11. Conductividad bajo iluminación en función de la fracción cristalina de películas de pm-Si, crecidas con diferentes potencias RF y a) $R=0.1$, b) $R=0.05$.

vi. Fotoconductividad

La fotoconductividad de las películas depositadas con diferentes R y potencias RF se muestran en la figura 7.12. Vale la pena señalar que puede haber hasta un orden de magnitud de diferencia en la fotoconductividad entre las muestras depositadas a 10 W y las muestras depositadas a 150 W. La fotoconductividad del a-Si tiene valores del orden entre 10^{-7} y 10^{-8} S/cm [71]. Las muestras depositadas con mayores diluciones de hidrógeno presentan valores de fotoconductividad similares a éstos (figuras 7.12, 7.13 y 7.14).

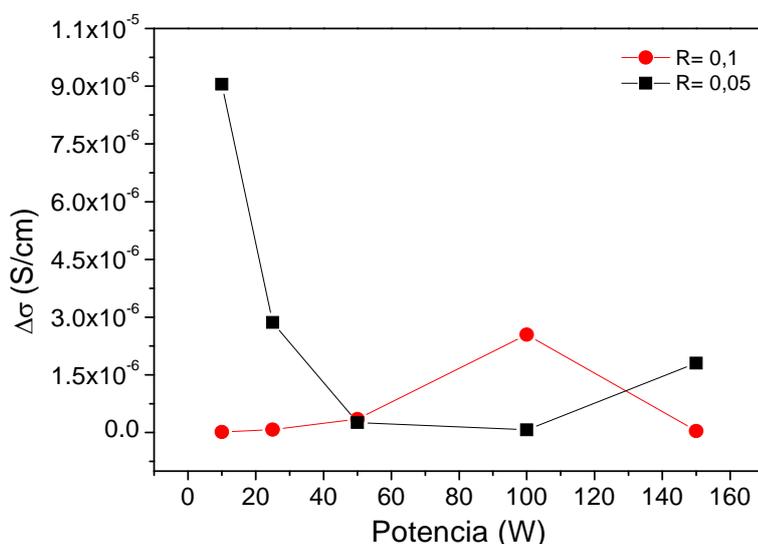


Figura 7.12. Fotoconductividad de películas de pm-Si en función de la potencia, crecidas con R=0.1 y R=0.05.

Se puede apreciar una disminución de la fotoconductividad conforme aumenta la potencia para las muestras depositadas con R=0.05. Sin embargo, para las muestras depositadas con menor dilución de hidrógeno la fotoconductividad aumenta hasta una potencia de 100 W y vuelve a disminuir. Las propiedades de transporte en este material son influenciadas por el desorden estructural causado por las variaciones de tamaño de los cristales, límites de grano, la fase amorfa y los huecos (posiciones vacantes) [62]. Un incremento en el bombardeo de hidrógeno atómico por el plasma puede causar desorción de hidrógeno atómico de la superficie, inducida por los iones durante el crecimiento [61]. Este proceso afecta considerablemente las propiedades optoelectrónicas de la matriz amorfa, esto debido a que la remoción de hidrógeno enlazado puede llevar a la formación de *dangling bonds* y además un incremento del

desorden estructural. Este efecto es minimizado al disminuir la dilución de hidrógeno durante el crecimiento.

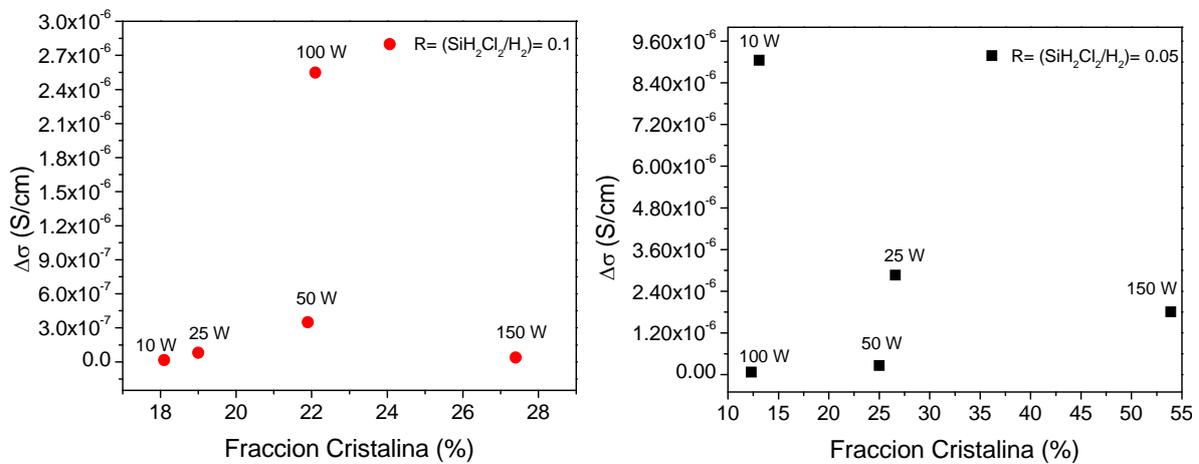


Figura 7.13. Fotoconductividad en función de la fracción cristalina de películas de pm-Si, crecidas con diferentes potencias RF y a) $R=0.1$, b) $R=0.05$.

En las figuras 7.13 a) y b) se muestra la variación de la fotoconductividad con la fracción cristalina. Se puede observar que la fotoconductividad de las muestras depositadas a $R=0.1$ tiene una menor variación en función de la fracción cristalina comparada con las muestras depositadas a $R=0.05$. Asimismo, los valores de fotoconductividad son menores para las muestras representadas en la figura 7.13 a). Estos resultados muestran que se pueden obtener propiedades eléctricas muy diferentes en el pm-Si en dependencia de los parámetros de crecimiento. Este último aspecto es muy importante durante la toma de decisiones, en cuanto a qué parámetros de crecimiento se deben utilizar para fabricar un emisor o un material intrínseco absorbente en la estructura de una celda solar de películas delgadas. En la sección 7.1 se realizaron los cálculos pertinentes para la obtención de la fracción nanocristalina de las películas de pm-Si. Esto fue hecho para observar la contribución de los nanocristales en las propiedades optoelectrónicas de las películas, los cuales constituyen un porcentaje de la fracción cristalina. Para analizar cómo afecta los nanocristales en las propiedades electrónicas, se muestra en las figuras 7.14 a) y b) la variación de la fotoconductividad en función de la fracción nanocristalina. Esto se hizo para conocer cómo afectan los nanocristales en los mecanismos de transporte de los portadores de carga. Para $R=0.1$, a medida que aumenta la fracción nanocristalina la fotoconductividad se mantiene constante hasta llegar a un valor de 19 %, a partir del cual comienza a incrementarse drásticamente alcanzando un valor máximo a la fracción nanocristalina de 21.5 %. A mayores

diluciones de hidrógeno se observa una disminución de la fotoconductividad a un valor mínimo en 12 % de fracción nanocrystalina y posteriormente un incremento no muy pronunciado hasta 29.4 %.

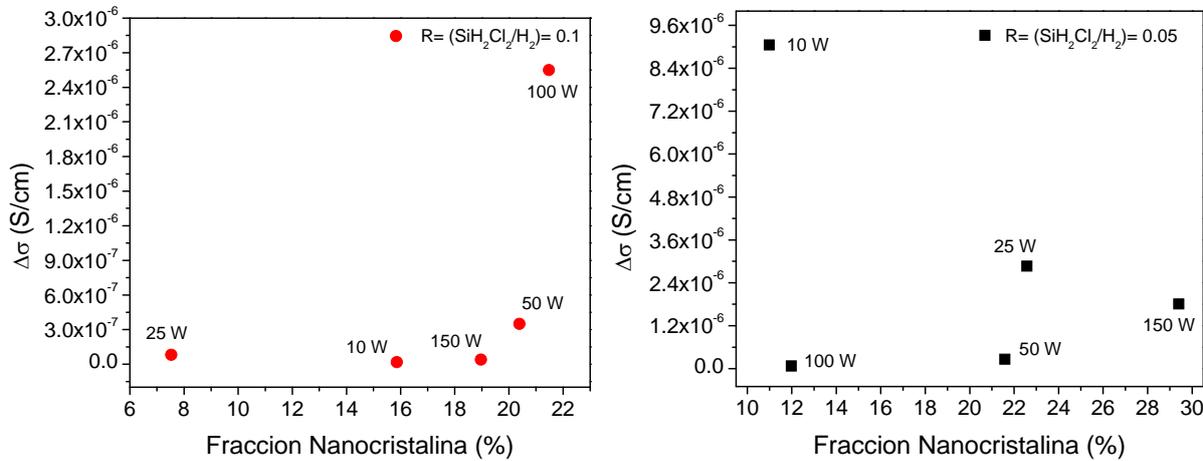


Figura 7.14. Fotoconductividad en función de la fracción nanocrystalina de películas de pm-Si, crecidas con diferentes potencias RF y a) $R=0.1$, b) $R=0.05$.

vii. Fotosensitividad

Las muestras de silicio polimorfo hidrogenado presentan una alta respuesta en la fotoconductividad. El tamaño nanométrico y la densidad de las inclusiones (fracción cristalina) son responsables del mejoramiento de las propiedades de este tipo de materiales, que los hace candidatos potenciales para el desarrollo de celdas solares con base en silicio más eficientes. Otro parámetro importante que determina la eficiencia de un material para aplicaciones fotovoltaicas es la fotosensitividad. En las figuras 7.15 y 7.16 se presenta la variación de la fotosensitividad con respecto a la fracción cristalina. Estos valores son comparables con la fotosensitividad del silicio nanocrystalino, que se encuentra en el intervalo de 10^2 a 10^3 [72].

Se observa que para bajas diluciones de hidrógeno la fotosensitividad tiene una variación de hasta un orden de magnitud, a diferencia de las muestras depositadas con alto contenido de hidrógeno que presentan una ligera variación con el incremento de la fracción cristalina (figura 7.15). Para $R=0.1$ se observa que para bajas potencias, la fotosensitividad disminuye con el incremento de la fracción cristalina. Posteriormente se observa que existe un aumento de la fotosensitividad para 100 W en 22 % pero continúa con la tendencia decreciente. Este comportamiento es consecuencia de lo explicado anteriormente, con respecto a los tamaños promedio y la densidad de los nanocristales embebidos en la matriz de silicio amorfo.

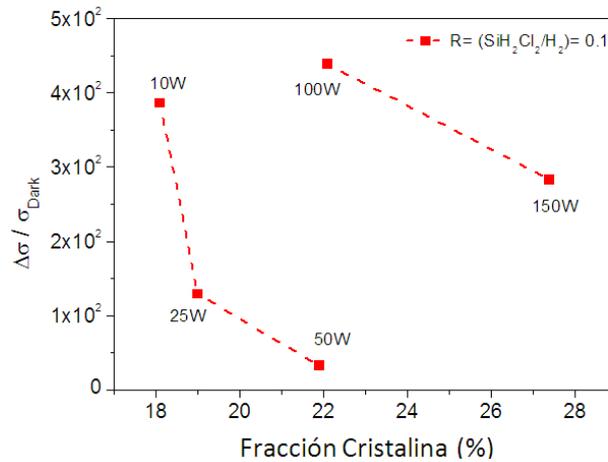


Figura 7.15. Fotosensitividad en función de la fracción cristalina de películas de pm-Si, crecidas con R=0.1 y diferentes potencias RF.

Para R=0.05 (figura 7.16) se observa que con el aumento de la fracción cristalina hay un incremento en la fotosensitividad, contrario al comportamiento que se da en las películas crecidas con bajas diluciones de hidrógeno. A 25 % disminuye, continuando con la disminución hasta llegar a 53.9 %. Se vuelve a observar el efecto de las altas diluciones de hidrógeno sobre las muestras de pm-Si:H al variar R.

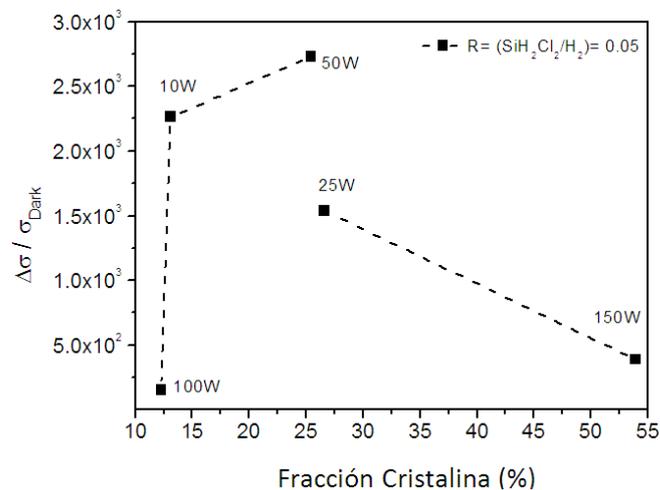


Figura 7.16. Fotosensitividad en función de la fracción cristalina de películas de pm-Si, crecidas con R=0.05 y diferentes potencias RF.

Propiedades ópticas

i. Gap óptico

En la tabla 7.2 se observan los valores del gap óptico calculados de acuerdo al modelo de Tauc [55] a partir de las mediciones de absorbancia UV-Visible [70]. En la figura 7.17 se muestra el comportamiento del Gap óptico en función de la fracción cristalina para las dos relaciones de tasas de flujo.

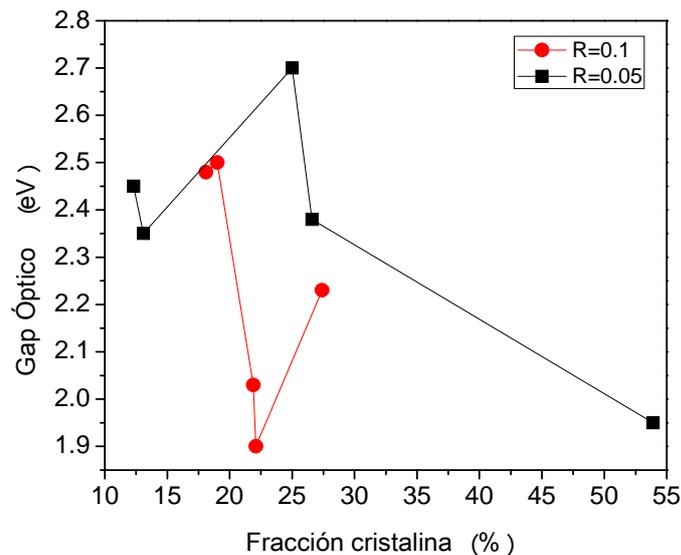


Figura 7.17. Coeficiente de absorción efectivo de películas de pm-Si a 2.19 eV, crecidas con diferentes potencias RF y a) R=0.1, b) R=0.05.

Para R=0.1, cuando la fracción cristalina aumenta se observa que el gap óptico decrece significativamente 0.6 eV desde su valor máximo, en un intervalo en fracción cristalina de 3 %, a un valor mínimo de 1.9 eV. A mayores diluciones de hidrogeno se observa un comportamiento igualmente decreciente con el aumento de la fracción cristalina, desde un valor máximo de 2.7 eV a 25 % hasta llegar a un valor mínimo de 1.95 eV en 53.9 %. Esto se debe a que a medida que se incrementa el tamaño de los nanocristales, el gap óptico va a disminuir por la transición de un material amorfo a uno completamente microcristalino.

ii. Coeficiente de absorción efectivo

Para comparar las propiedades de absorción de las películas, un coeficiente de absorción efectivo (α_{eff}) fue calculado a una energía específica de los fotones de 2.19 eV, la cual se encuentra en la región de máxima intensidad del espectro solar. Esta energía fue seleccionada con motivo de relacionar la fracción cristalina con el coeficiente de absorción y así observar su comportamiento. Además, la energía de fotones de 2.19 eV nos permite conocer la máxima generación de pares electrón-hueco que presentan las películas de pm-Si por efecto de la absorción de la radiación solar incidente.

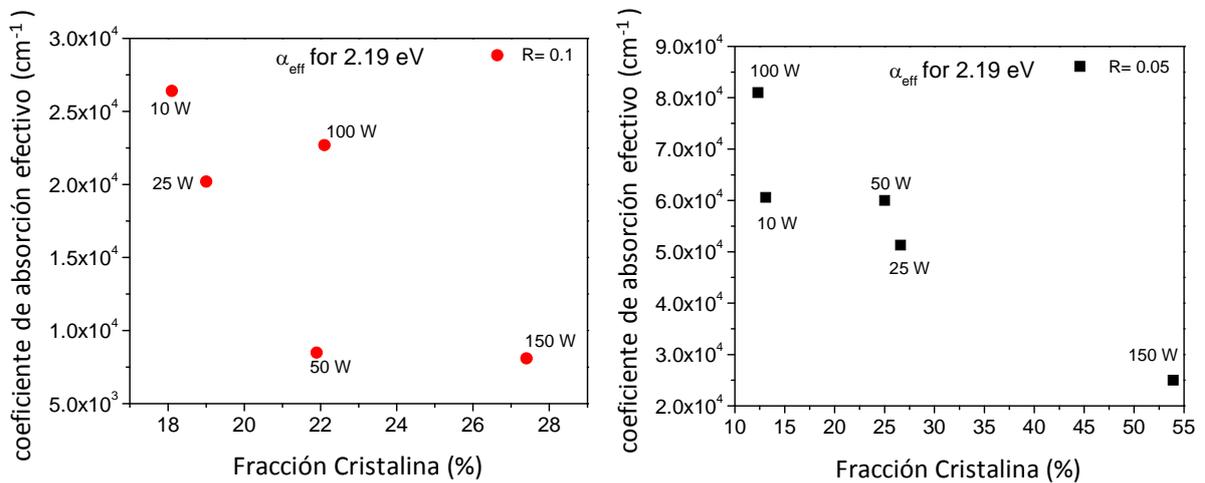


Figura 7.18. Coeficiente de absorción efectivo de películas de pm-Si a 2.19 eV, crecidas con diferentes potencias RF y a) R=0.1, b) R=0.05.

Las figuras 7.18 a) y b) muestran el coeficiente de absorción efectivo de las películas de pm-Si en función de la fracción cristalina. El coeficiente de absorción decrece a medida que la fracción cristalina aumenta para ambas diluciones de hidrógeno. El valor correspondiente de α en 2.19 eV para el a-Si:H estándar es de $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y para el silicio cristalino es de $8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [64]. Se puede observar en la figura 7.18 b) que el α_{eff} de algunas de las muestras depositadas a altas diluciones de hidrógeno tiene valores cercanos a los valores de absorción del a-Si:H, mientras que las muestras depositadas a una baja dilución de hidrógeno presentan propiedades de absorción muy similares a las del silicio cristalino. Estos resultados muestran que se pueden obtener muy diferentes propiedades de absorción en el pm-Si en dependencia de los parámetros de crecimiento.

En la tabla 7.4 se muestra un resumen de los resultados de las propiedades optoelectronicas obtenidos en el presente trabajo y como se relacionan con la variación de la fracción cristalina. La automatización de los equipos de caracterización permitió la obtención de estos resultados.

R	Potencia (W)	% F C	Ea (eV)	σ_{obsuro} (S/cm)	σ_{ilum} (S/cm)	$\Delta\sigma$ (S/cm)	Foto-sensitividad	α_{eff} (cm ⁻¹) a 2.19 eV
0.10	10	18.1	0.26	4.21E-11	1.63E-08	1.62E-08	3.86E+02	2.64E+04
	25	19.0	0.20	6.23E-10	8.10E-08	8.04E-08	1.29E+02	2.02E+04
	50	21.9	1.21	1.06E-08	3.60E-07	3.50E-07	3.30E+01	8.50E+03
	100	22.1	0.46	5.81E-09	2.56E-06	2.55E-06	4.39E+02	2.27E+04
	150	27.4	0.46	1.37E-10	3.90E-08	3.88E-08	2.83E+02	8.09E+03
0.05	100	12.3	0.94	4.85E-10	7.53E-08	7.48E-08	1.54E+02	8.10E+04
	10	13.1	0.55	4.00E-09	9.06E-06	9.05E-06	2.27E+03	6.06E+04
	50	25.0	0.72	9.58E-11	2.62E-07	2.62E-07	2.73E+03	6.00E+04
	25	26.6	1.07	1.86E-09	2.87E-06	2.87E-06	1.54E+03	5.13E+04
	150	53.9	0.76	4.62E-09	1.81E-06	1.81E-06	3.91E+02	2.50E+04

Tabla 7.4. Resumen de resultados obtenidos para la serie de muestras con variación de potencia durante el depósito.

Estructura de celda solar

A partir de las propiedades ópticas y de transporte de las películas de pm-Si discutidas anteriormente, se propone una estructura de celda solar de juntura simple de películas delgadas de silicio polimorfo con gradiente de gap óptico. Una representación esquemática de esta estructura se presenta en la figura 7.19. En esta propuesta no se consideran las pérdidas por reflexión en las diferentes interfaces mostradas. La optimización de los espesores y las propiedades ópticas del material dependen de la funcionalidad de cada una de las capas. El modelo mostrado en la figura 7.19, se encuentra determinado con base en las propiedades optoelectrónicas obtenidas experimentalmente. Las películas de pm-Si fueron seleccionadas para cada una de las capas en dependencia del funcionamiento y características que deben de presentar para su buen y óptimo desempeño en un dispositivo fotovoltaico. Para determinar el funcionamiento de este dispositivo es necesario realizar un modelo matemático complejo que tome en consideración las pérdidas presentes por reflexión en las interfaces, movilidad de portadores de carga, difusión de los pares electrón-hueco, entre

otros parámetros. Para conocer las pérdidas por reflexión es necesario determinar las diferencias en los índices de refracción para cada interface. Este modelado es importante tomarlo en consideración para una futura fabricación del dispositivo, sin embargo, esto se encuentra fuera de los límites del presente trabajo. La película de nitruro de silicio funciona como un convertidor de frecuencia y no como una película antirreflejante. Esta capa sirve para convertir los fotones de altas energías (ultravioleta) a energías que puedan ser absorbidas por el dispositivo (visible). La película con menor absorción fue la que se depositó a 150 W y $R=0.1$. Esta película presenta una mayor brecha óptica [52], de manera que se seleccionó como emisor porque en la parte superior de la estructura es deseable un material transparente. Por otro lado, para la capa intrínseca se seleccionó la película depositada a 10 W y $R=0.05$ debido a que presenta la más alta fotoconductividad y sus propiedades de absorción y brecha óptica son similares a la del a-Si:H convencional. Finalmente, la muestra depositada a 150 W y $R=0.05$ se seleccionó para la película posterior, la cual presenta la fracción cristalina más alta y el menor ancho de banda prohibida. Las propiedades de absorción de esta película son similares a las del silicio microcristalino a bajas energías de fotones, permitiendo que el material absorba la radiación solar restante (borde del rojo y el infrarrojo cercano), que no es absorbida por las dos primeras capas. Este último material presenta también una fotoconductividad adecuada, que es necesaria para el transporte de portadores de carga a la capa intrínseca.

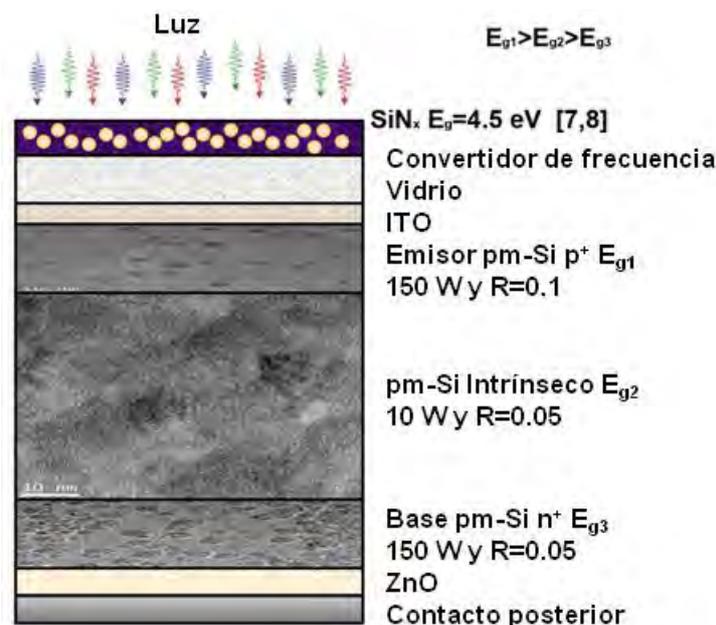


Figura 7.19. Representación esquemática de una celda solar de homojuntura de películas delgadas de Silicio polimorfo.

VIII. Conclusiones

Las propiedades ópticas de las películas de silicio polimorfo nanoestructurado son fuertemente influenciadas por la fase amorfa y las propiedades eléctricas por la fase cristalina, en particular por los nanocristales de silicio.

Mediante espectroscopía Raman y HRTEM se demostró que el tamaño de los nanocristales se encuentra relacionado directamente con la fracción cristalina para bajas diluciones de hidrógeno, en cambio para altas diluciones no se observa la misma tendencia.

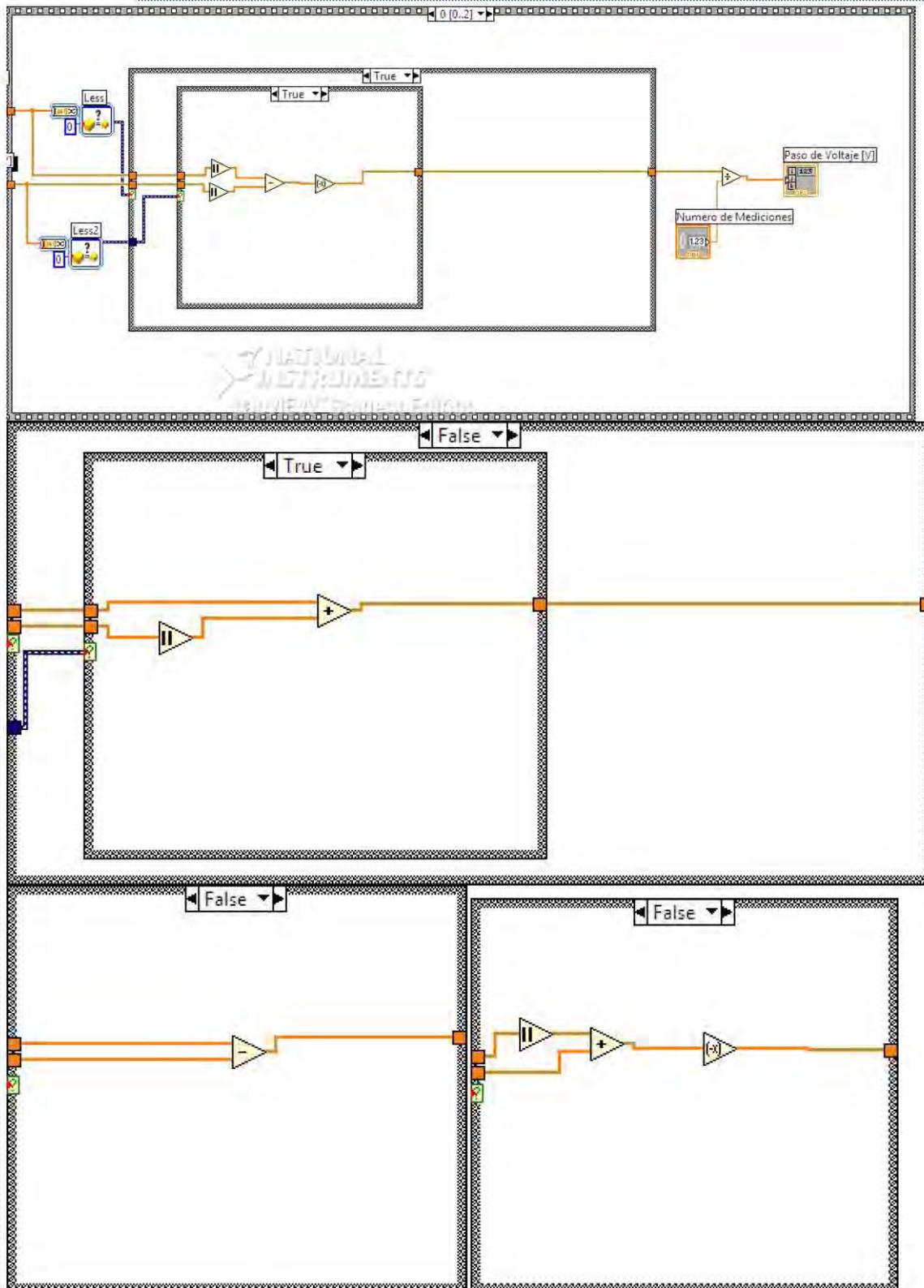
Las propiedades ópticas y de transporte de estas películas dependen fuertemente de sus características estructurales. Variaciones de hasta un orden de magnitud fueron observadas en la fotoconductividad y el coeficiente de absorción efectivo en relación a la fracción cristalina de las muestras depositadas con diferentes diluciones de hidrógeno, pero sin tendencia alguna en dependencia de la fracción cristalina.

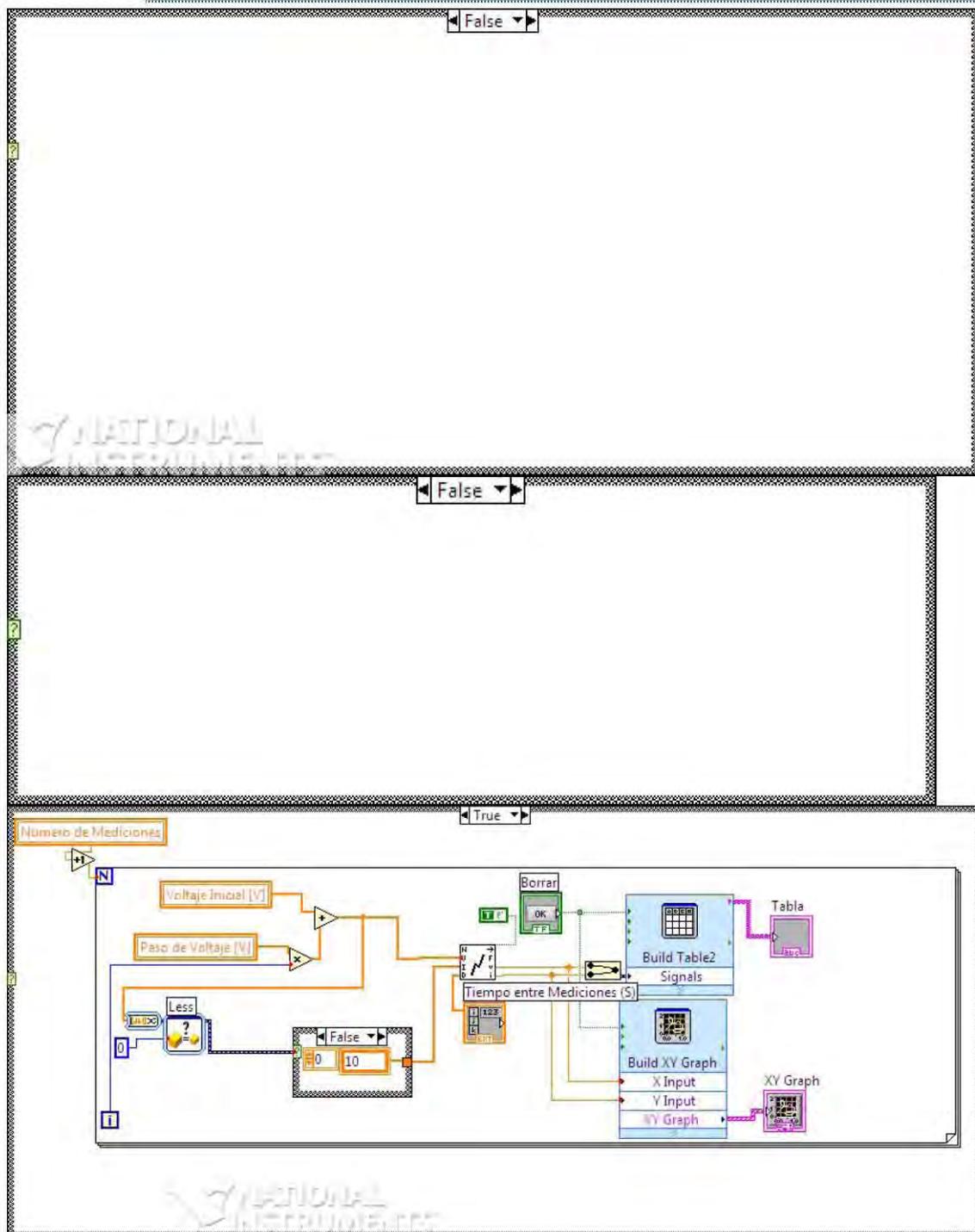
Las propiedades optoelectrónicas y los parámetros estructurales de las películas no se pudieron correlacionar satisfactoriamente al utilizar la fracción cristalina y la fracción nanocristalina como parámetros de estudio, por lo que se debe realizar la búsqueda de un nuevo parámetro de comparación.

Se desarrollaron sistemas de caracterización que involucraron el diseño, montaje y automatización de equipos para mediciones ópticas y eléctricas que permitan realizar mediciones de conductividad en oscuro, bajo iluminación, conductividad dependiente de la temperatura y fotoconductividad de películas delgadas.

Se propuso un diseño esquemático para una estructura de celda solar tipo p-i-n de películas delgadas de silicio polimorfo con gradiente de gap óptico con diferentes fracciones cristalinas para cada una de las partes que integran el dispositivo. La estructura de la celda solar se basó en las propiedades optoelectrónicas obtenidas experimentalmente de las películas delgadas de pm-Si. Una ventaja de este tipo de estructuras es que está constituida por el mismo tipo de aleación de silicio y las diferentes capas pueden ser obtenidas fácilmente mediante la variación de los parámetros de depósito en un mismo proceso de depósito, sin necesidad de romper el vacío.

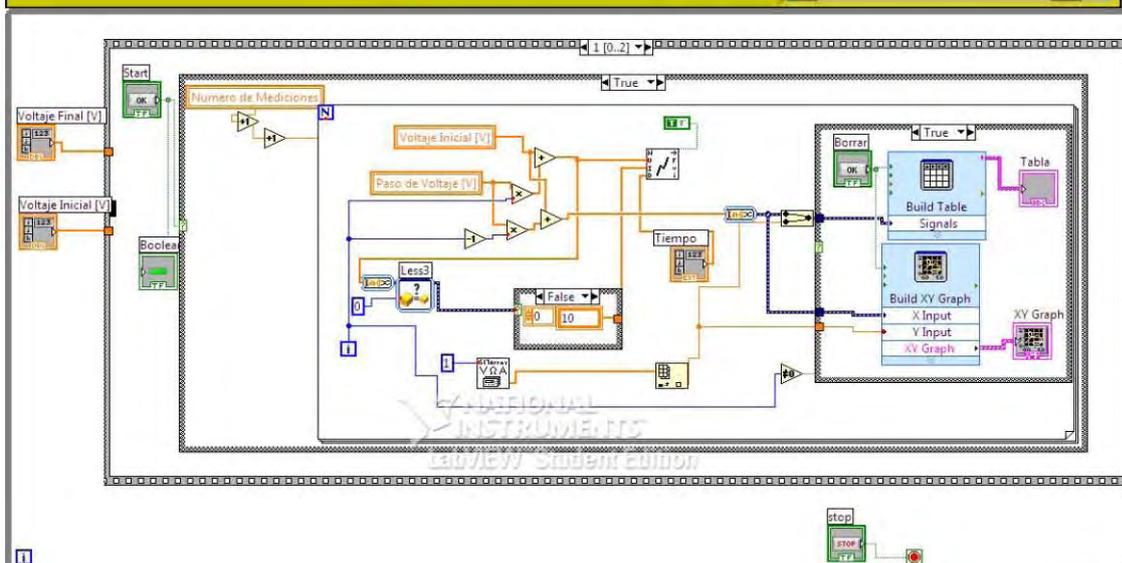
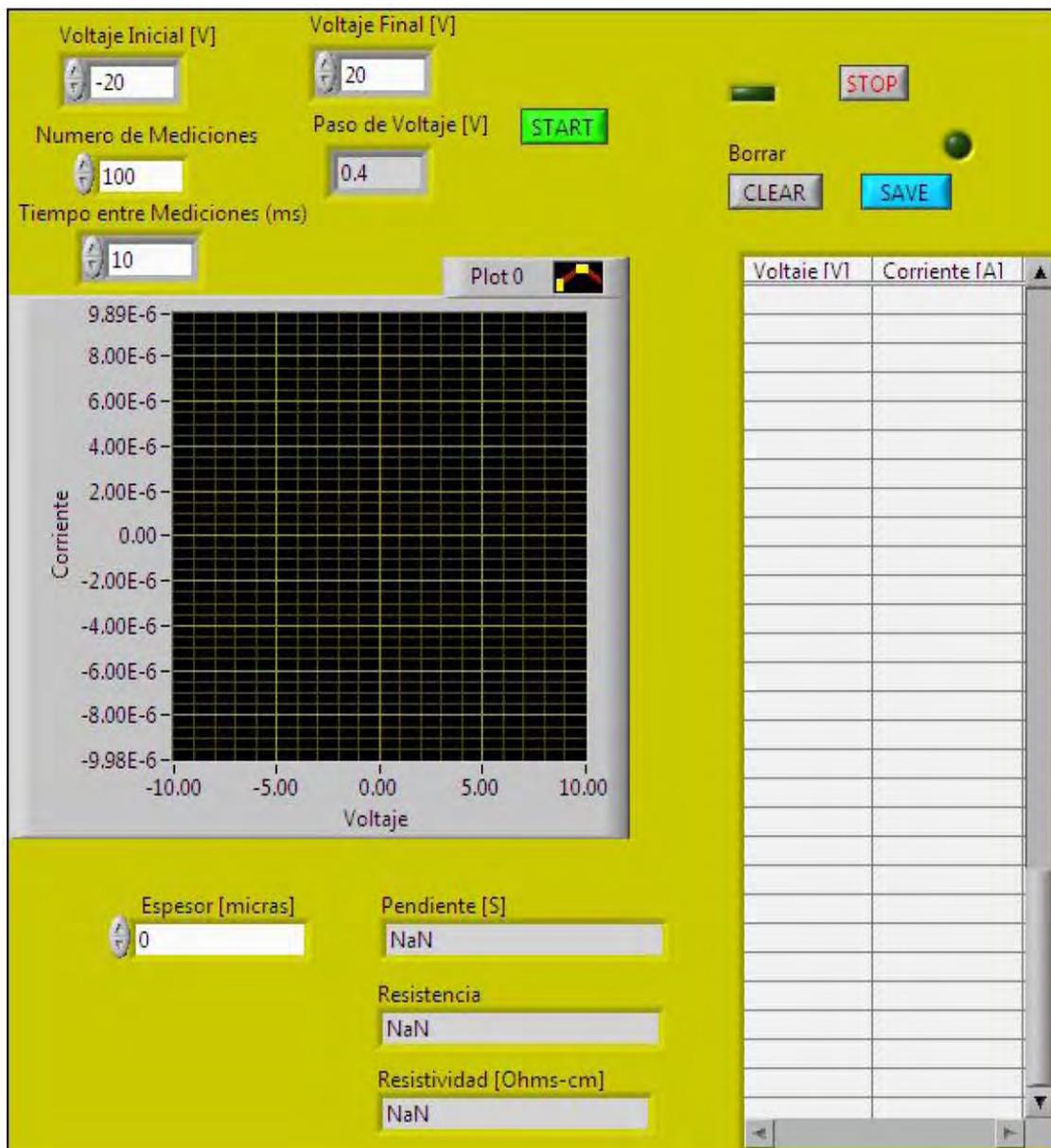
Apéndice 1. Programa de medición eléctrica a dos puntas.

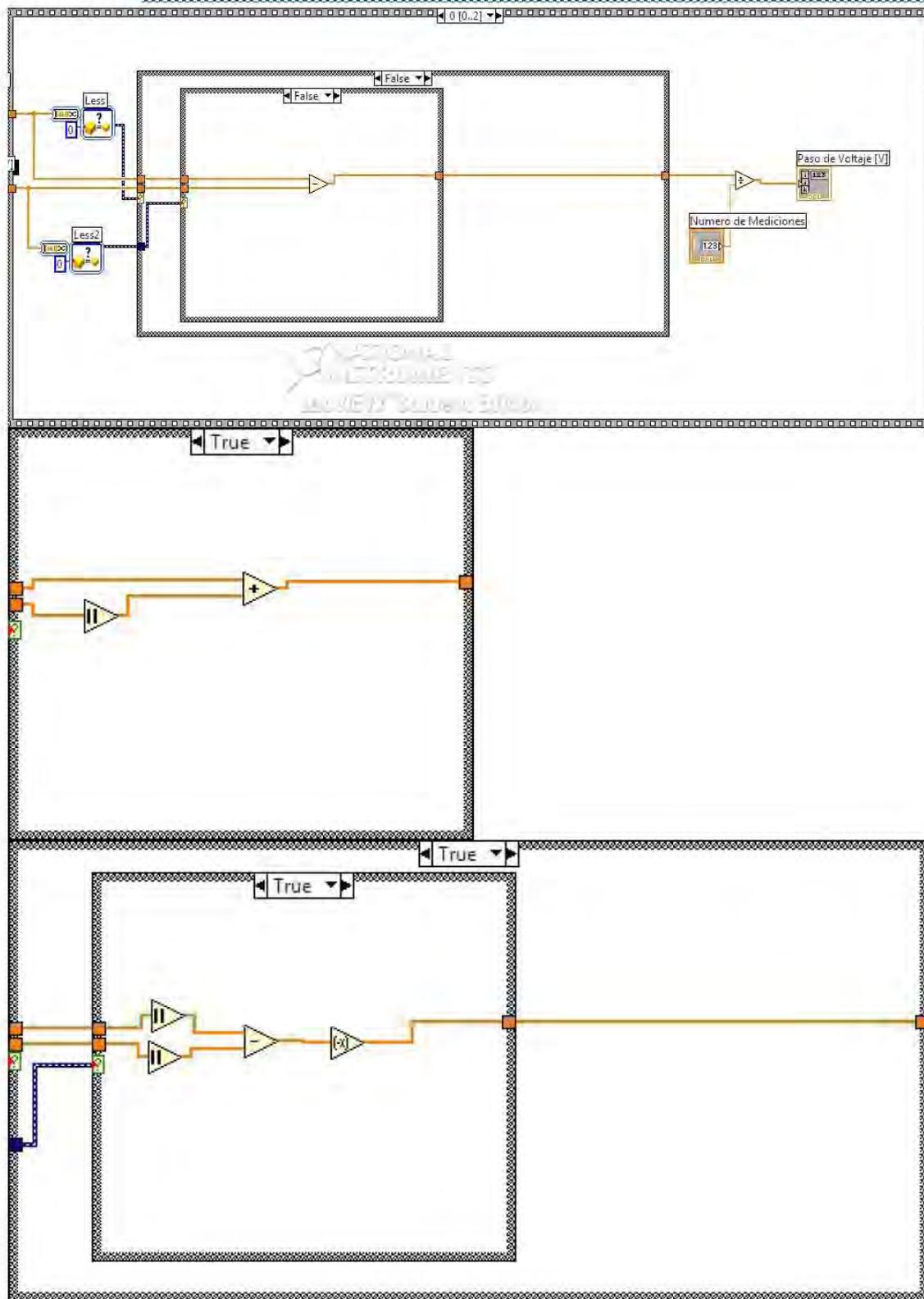


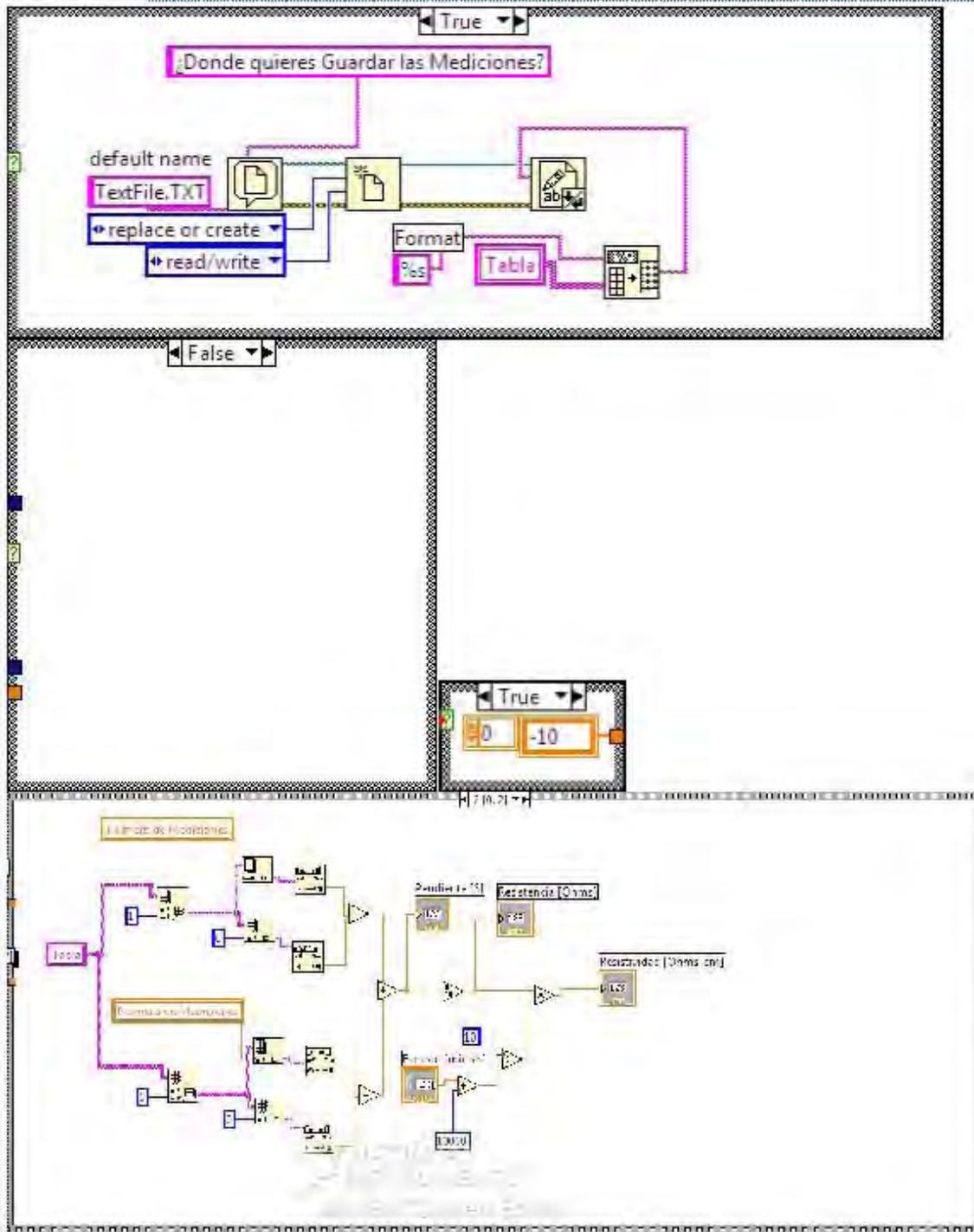




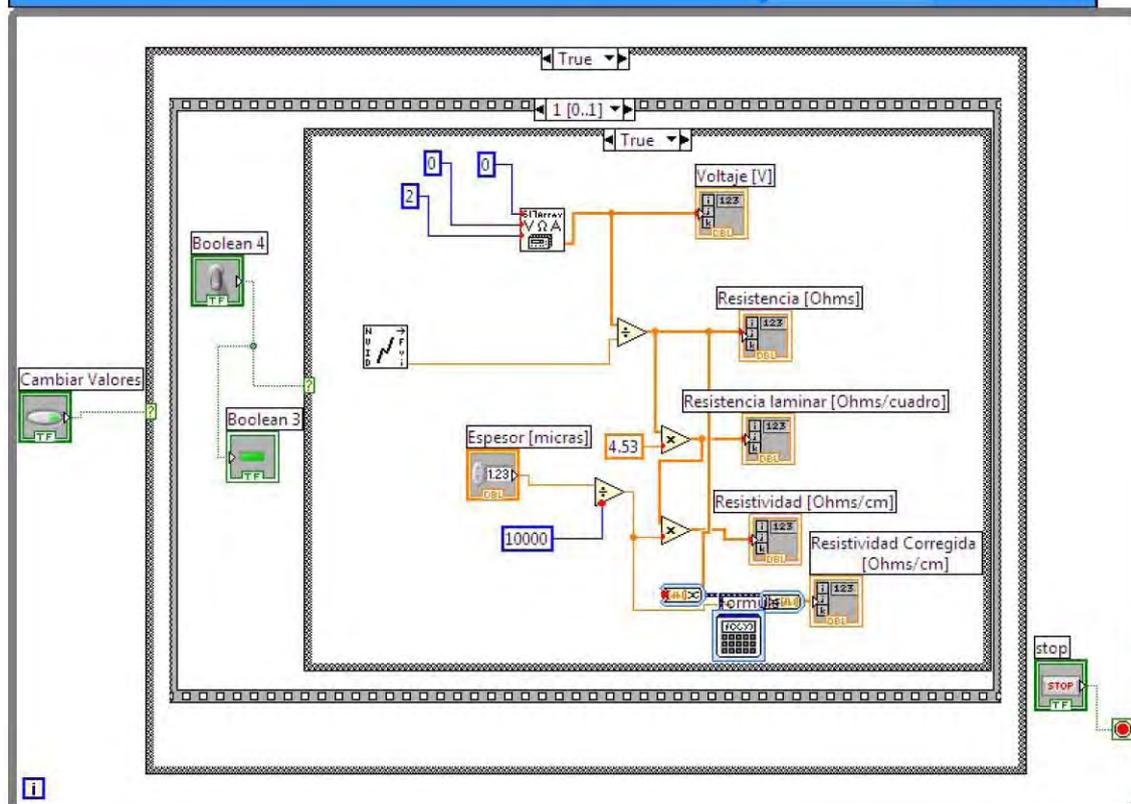
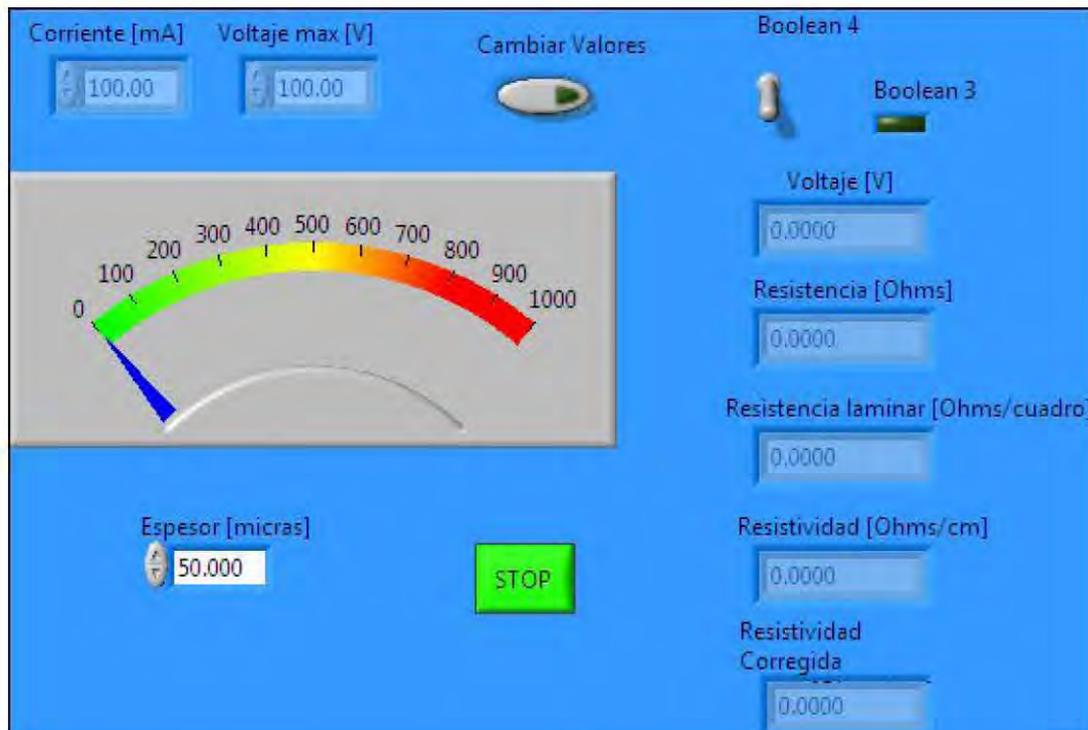
Apéndice 2. Programa de medición eléctrica a cuatro puntas.

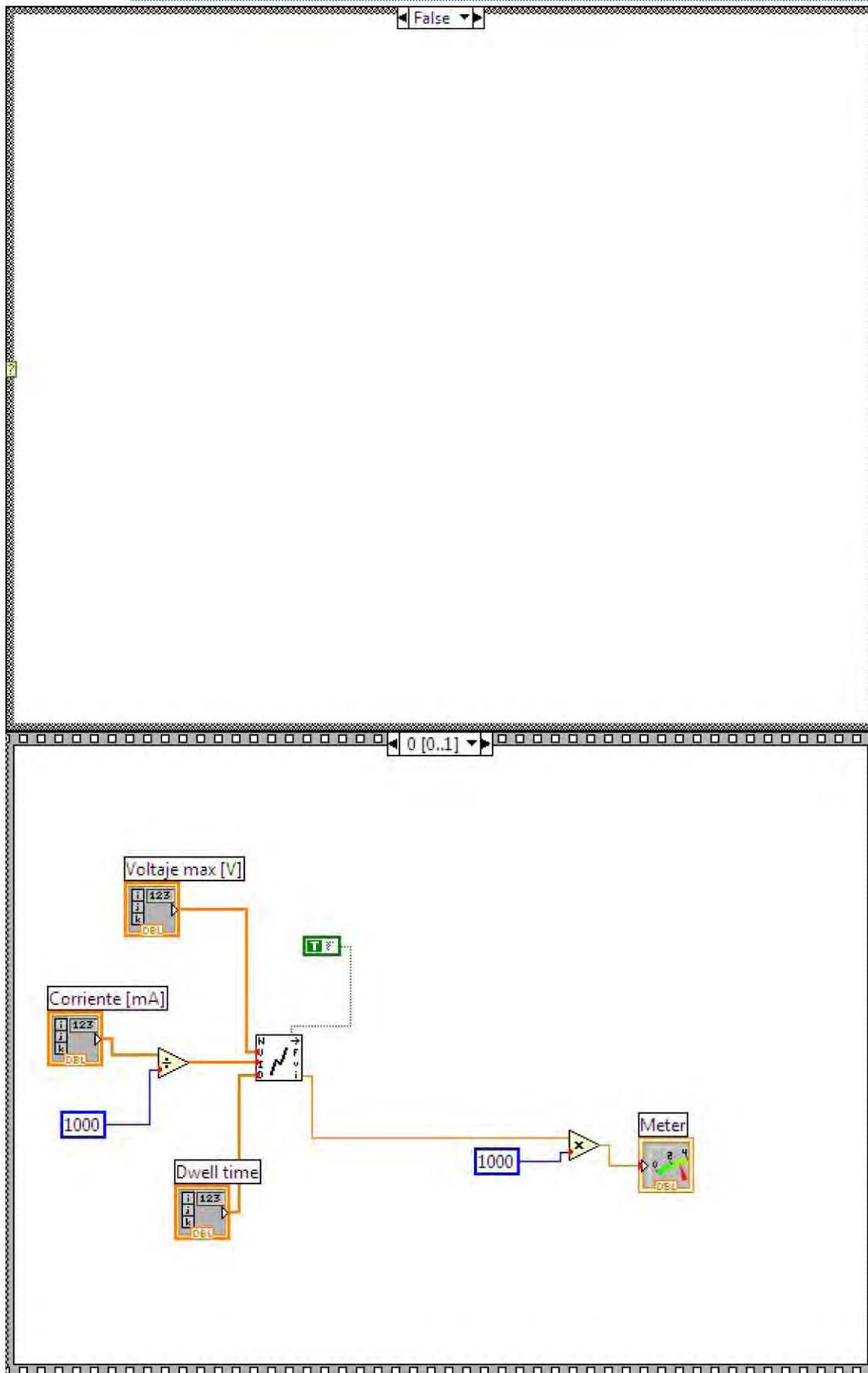


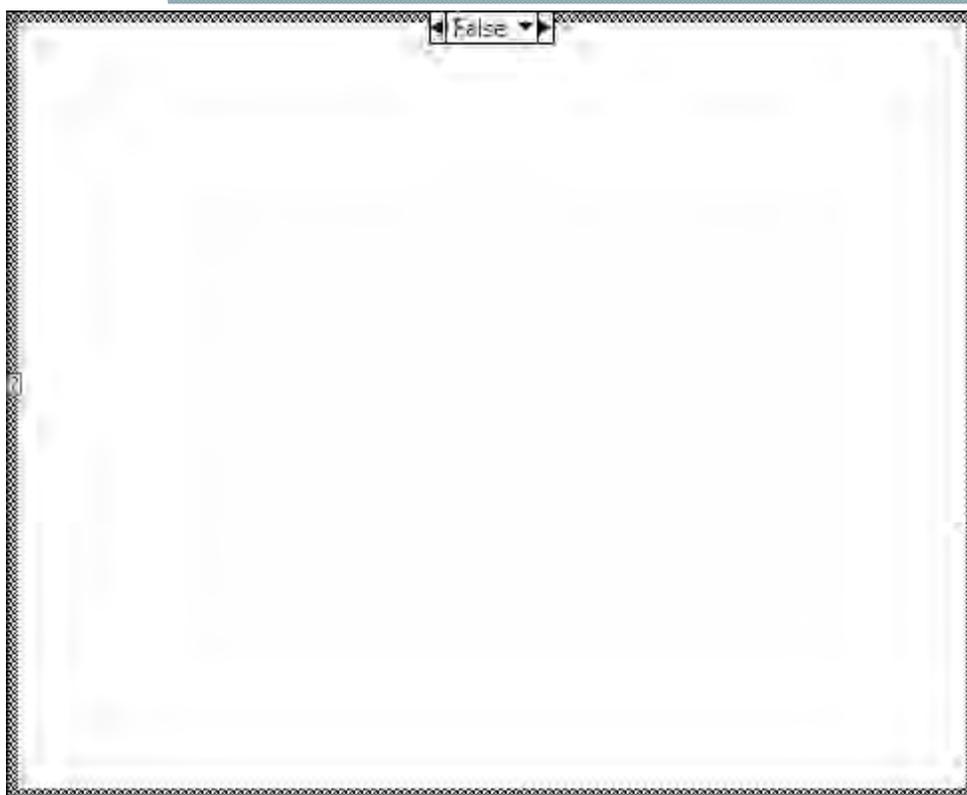




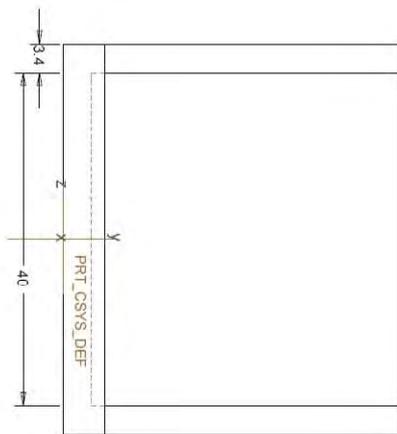
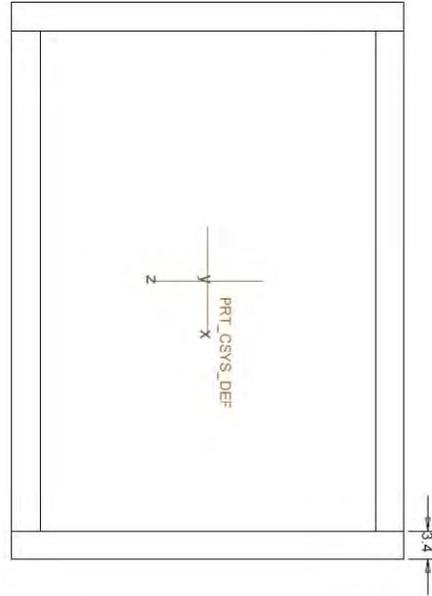
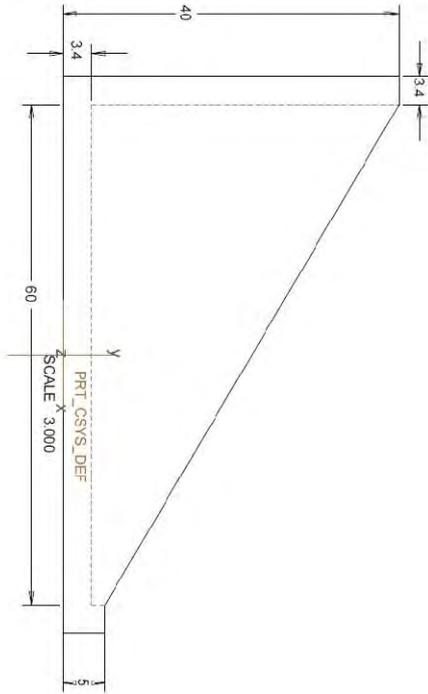
Apéndice 3. Programa de medición eléctrica para cálculo de resistividad



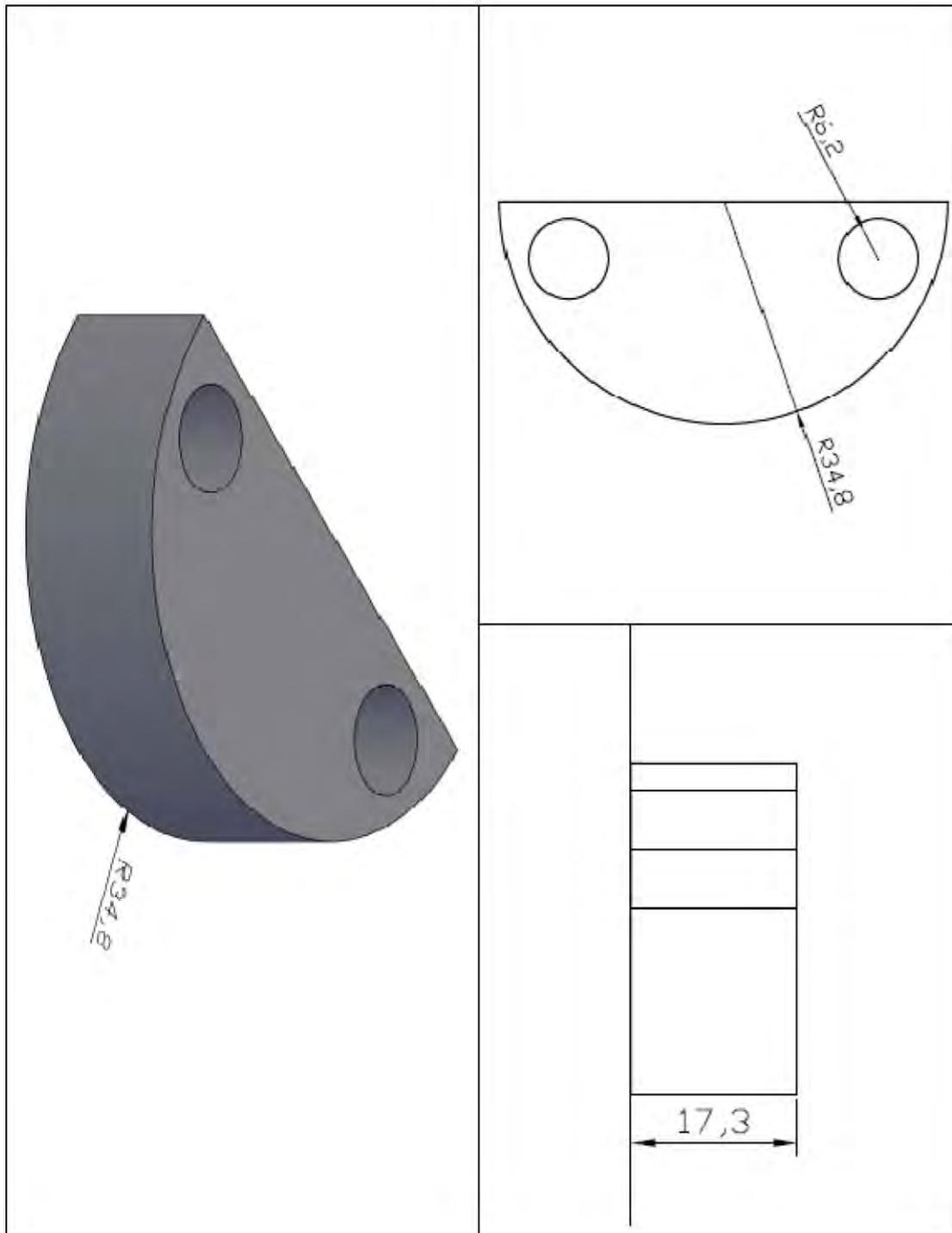




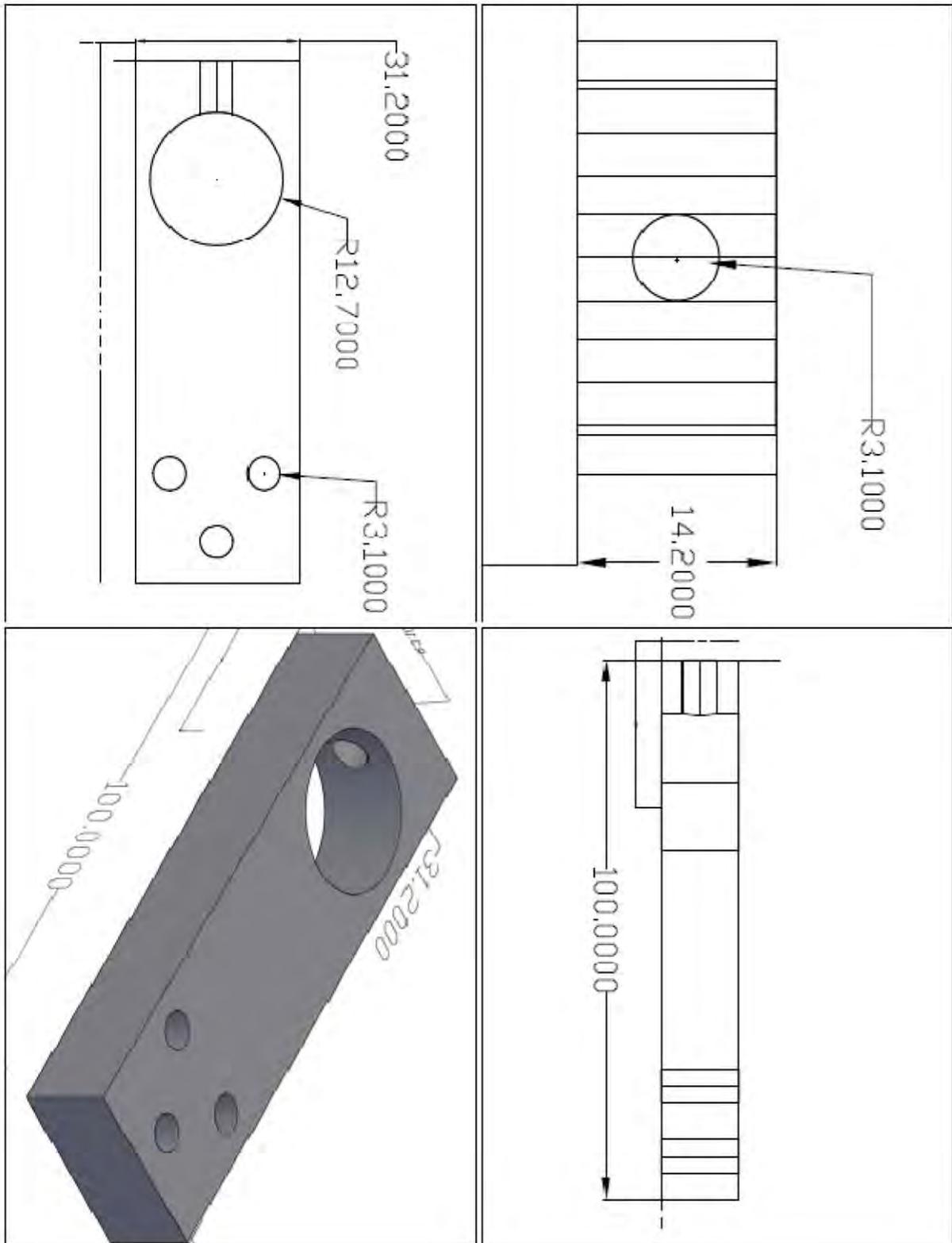
Apéndice 4. Esquema de Jaula de Faraday

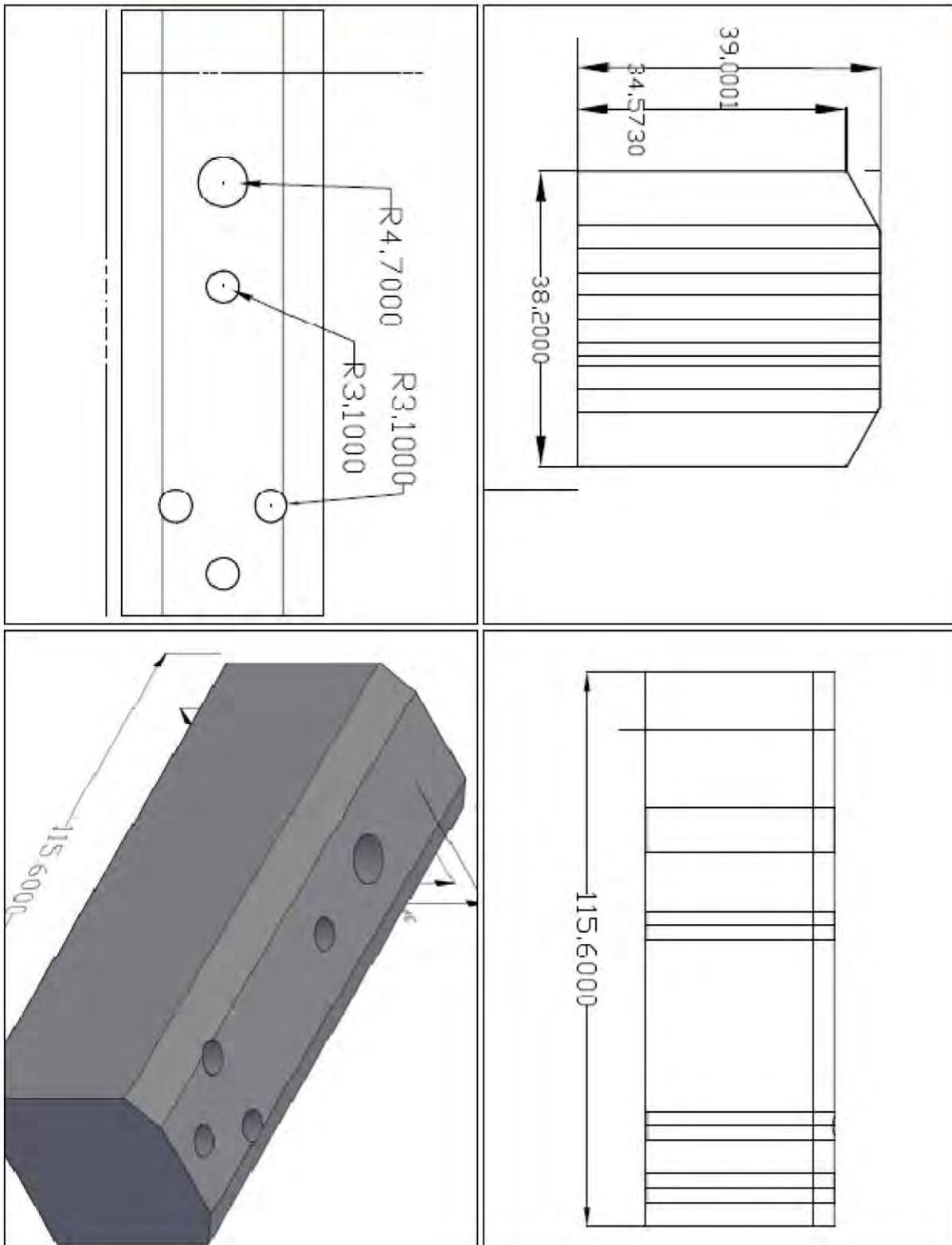


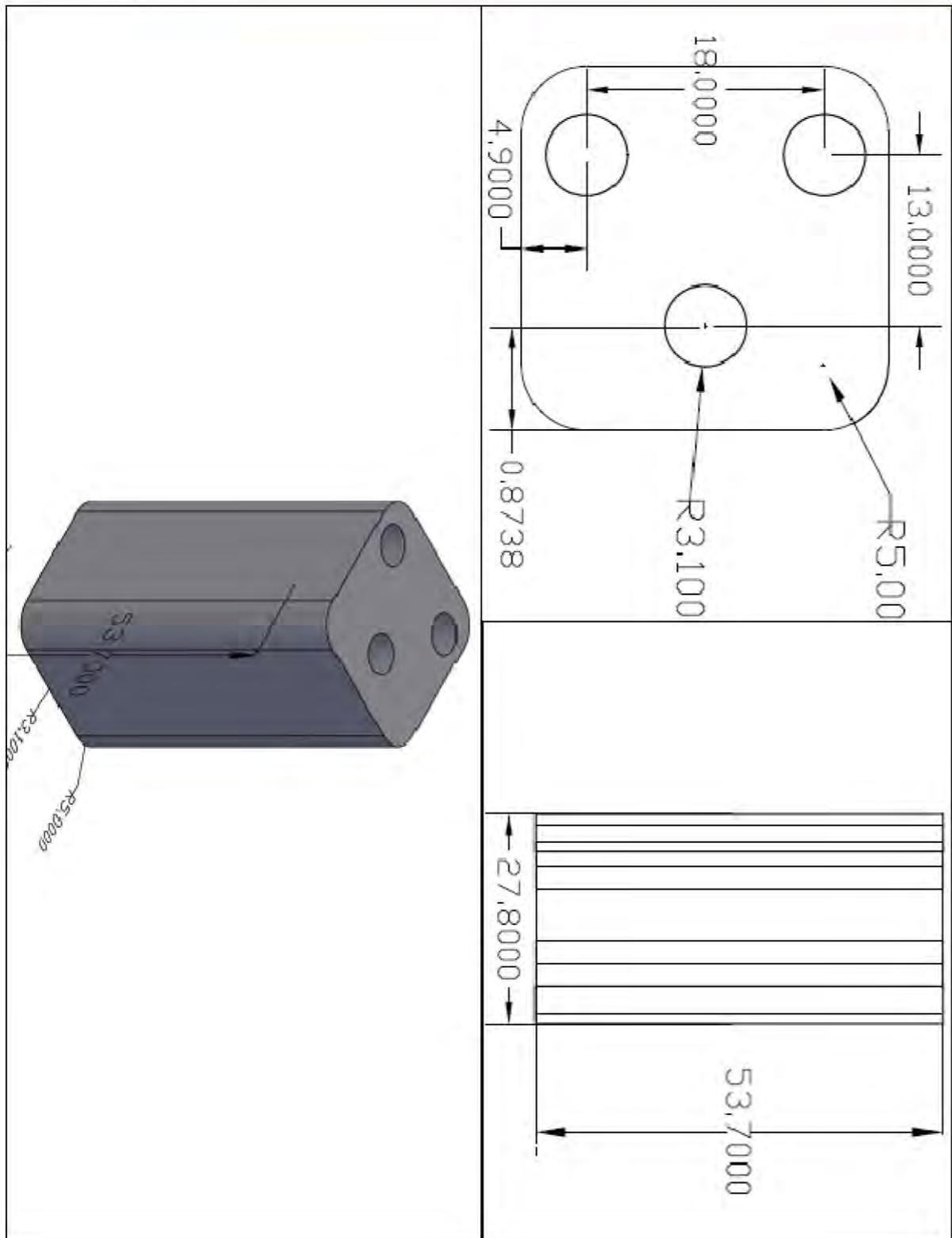
Apéndice 5. Esquemas de sistema de medición de dos puntas.

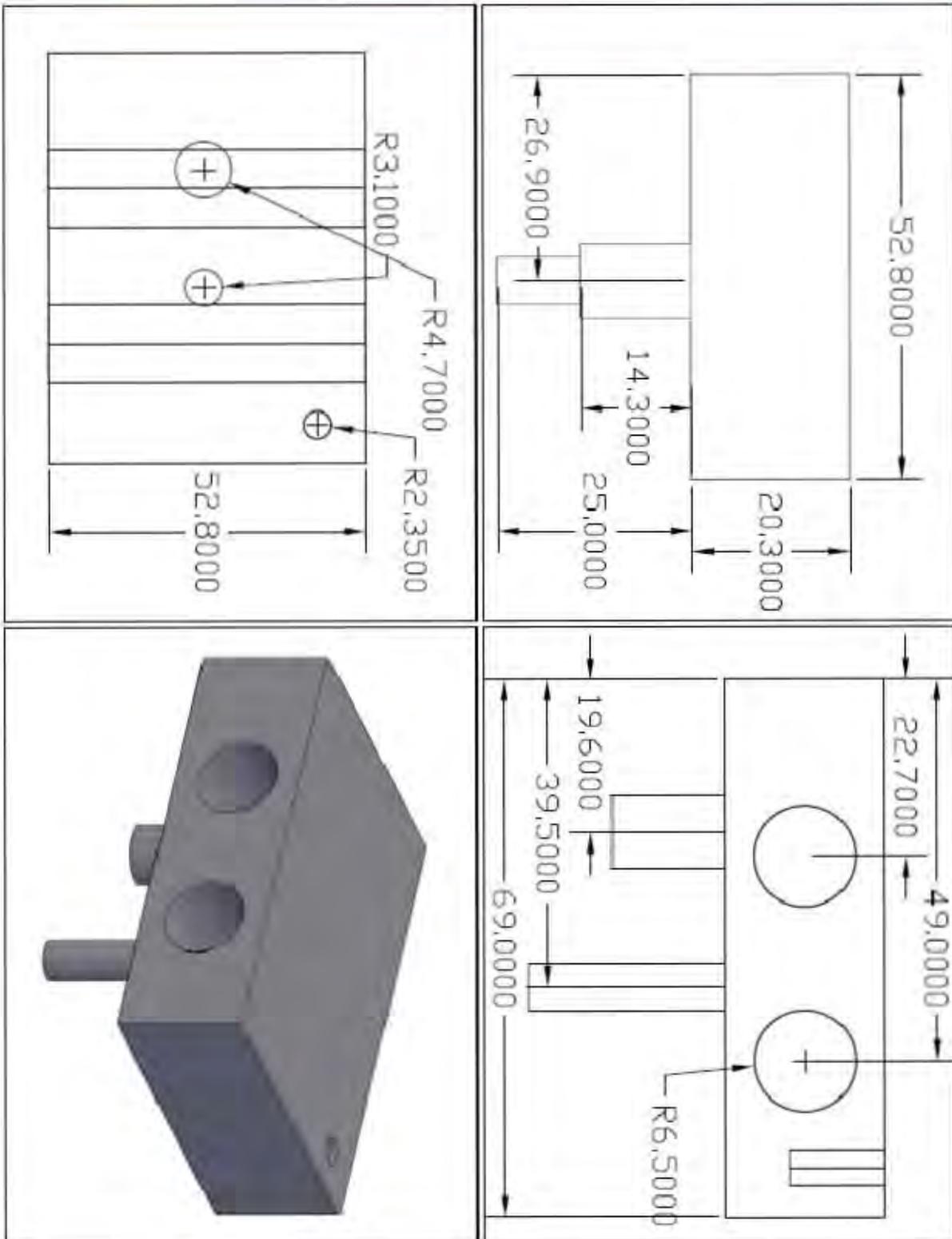


Apéndice 6. Esquemas de sistema de medición de cuatro puntas.

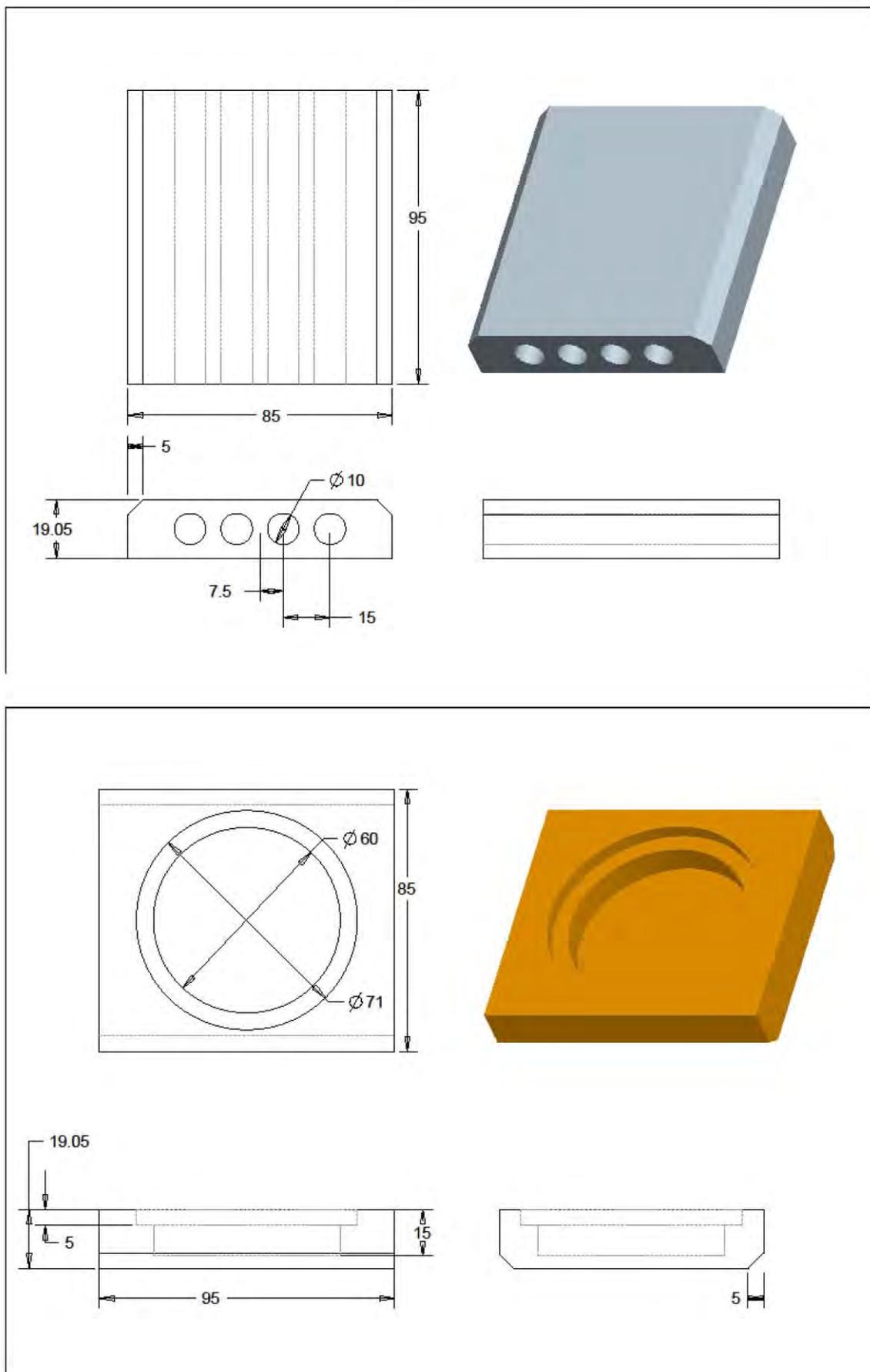








Apéndice 7. Esquemas de Sistema de depósito de rocío pirolítico



X. Referencias:

- [1] “Diario oficial de la federación”, Secretaria de energía, primera sección, agosto 2009
- [2] http://www.energiasrenovables.ciemat.es/especiales/solar_fotovoltaica/3.htm
- [3] <http://www.azocleantech.com/news.aspx?newsID=280&lang=es>
- [4] G. Santana, A. Morales-Acevedo, A. Martel and L. Hernandez, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 62, issue 4, May (2000), pp. 369-378.
- [5] G. Santana and A. Morales-Acevedo, Modern Physics Letters B 15, 17, 18 & 19, (2001), pp. 601.
- [6] G. Santana and A. Morales-Acevedo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 60 (2), (2000), pp. 135-142.
- [7] R.C. Chittick, J.H. Alexander and H.F. Sterling, J. Electrochem. Society, Solid State Science, 116, (1969), pp. 77.
- [8] W.E. Spear and P.G. LeComber, Solid State Communications, 17 (1975), pp. 1193.
- [9] P.G. LeComber, W.E. Spear, Phys. Rev. Letters, 25 (1970), pp. 509.
- [10] Carlson, Wronski, Appl. Phys. Lett. 28 (1976), pp. 671.
- [11] Staebler, Wronski, Appl. Phys. Lett. 31 (1977), pp. 292.
- [12] M. Ohsawa, T. Hama, T. Akasaka, T. Ichimura, H. Sakai, S. Ishida and Y. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) pp. L838-L840.
- [13] Y. He, D.; Wang, J. Y.; Mittemeijer, Journal of Applied Physics, 5/1/2005, Vol. 97 Issue 9, pp. 9p.
- [14] N. A. Melosh, Akram Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P. M. Petroff, and J. R. Heath, Science 300, (2003), pp. 112.
- [15] Kalinin, D. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, J. Ferris, Q. Zhang, and S. Dunn, Nano Letters 2, (2002), pp. 589.
- [16] Y. Mori, K. Yoshii, K. Yasutake, H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Wada, Thin Solid Films 444 (2003), pp. 138.
- [17] Y. Mori, H. Kakiuchi, K. Yoshii, K. Yasutake, H. Ohmi, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003), pp. 3057.
- [18] I. Chaudhuri, S. Sertl, Z. Hajnal, M. Dellnitz, Th. Frauenheim, Applied Surface Science (2004).

- [19] B. M. Monroy, G. Santana, A. Benami, A. Ortiz, J. C. Alonso, J. Fandiño, F. Cruz-Gandarilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, A. López-Suárez, A. Oliver, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, (2009), pp. 2902–2909.
- [20] Chunhai Ji, Wayne A. Anderson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 85 (2005), pp. 313–320.
- [21] R. Saleh, N.H, *Thin Solid Films* 427 (2003), pp. 266.
- [22] A.M. Funde, Nabeel Ali Bakr, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (2008), pp. 1217.
- [23] J. Kitao, H. Harada, N. Yoshida, Y. Kasuya, M. Nishio, T. Sakamoto, T. Itoh, S. Nonomura, S. Nitta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 66 (2001), pp. 245.
- [24] J. Meier, R. Fluckiger, H. Keppner, A. Shah, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994), pp. 860.
- [25] A. Remolina, B.M. Monroy, M.F. García-Sánchez, A. Ponce, M. Bizarro, J.C. Alonso, A. Ortiz, G. Santana, *Nanotechnology* 20 (2009), pp. 245604.
- [26] B.M. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, J.C. Alonso, *J. Nanosci. Nanotech.* 6 (2006), pp. 3752-3755.
- [27] B.M. Monroy, G. Santana, A. Benami, A. Ortiz, J.C. Alonso, J. Fandiño, F. Cruz-Gandarilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, A. López-Suárez, A. Oliver, *J. Nanosci. Nanotech.* 9 (2009), pp. 2902–2909.
- [28] Taiyo Denchi no Hon, *Solar Battery Book*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Solar Photovoltaic Generation Research Center (2007) (Japanese).
- [29] Shockley, W. and Queisser, H. J., *J. Appl. Phys.*, Vol.32, Issue 3 (1961), pp. 510-519.
- [30] Green, M. A., Emery, K., Hisikawa, Y. and Warta, W, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol.15, Issue 5 (2007), pp. 425.
- [31] G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz and J. C. Alonso, *Journal Non-Crystalline Solid*, 351, (2005) pp. 922-928.
- [32] J. Fandiño, G. Santana, L. Rodríguez-Fernandez, J.C. Cheang-Wong, A. Ortiz and J.C. Alonso, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 23, (2), (2005) pp. 248-255.
- [33] G. Santana, O. de Melo, J. Aguilar- Hernández, B. M. Monroy, J. Fandiño, F. Cruz, A. Ortiz. and J. C. Alonso., *Physics Status Solidi (c)*, No 10, (2005) pp. 3698-3701.
- [34] B. M. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J. C. Alonso, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, (2006), pp. 3752–3755.
- [35] G. Santana, B. M. Monroy, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, J. Fandiño, A. Ortiz, G. Contreras-Puentes, F. Cruz-Gandarilla, L. Huertas and J. C. Alonso, *Applied Physics Letters*, 88, 04, (2006), pp. 1916.

- [36] A. Gajovic, D. Gracin, K. Juraic, J. Sancho-Parramon, M. Ceh, *Thin Solid Films* 517 (2009), pp. 5453–5458.
- [37] A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, J. C. Alonso, *Nanotechnology* 18 (2007), pp. 155704.
- [38] Sumita Mukhopadhyay, Romyani Goswami, Swati Ray, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 93, (2009), pp. 674-679.
- [39] J. Yang, B. Yan, S. Guha, *Thin Solid Films* 487 (2005), pp. 162–169.
- [40] R. E. I. Schropp, H. Li, R. H. Franken, J. K. Rath, C. H. M. vander Werf, J. W. A. Schuttauf, R. L. Stolk, *Thin Solid Films* 516 (2008), pp. 6818–6823.
- [41] P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* 266 (2000) 31.
- [42] R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, S. Vignoli, C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, *Philos. Mag. B* 79 (1999), pp. 1079.
- [43] X. Liu, X. Wu, X. Bao, Y. He, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994), pp. 220–222.
- [44] A. M. Ali, *J. Lumin.* 126 (2007), pp. 614–622.
- [45] A. V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, U. Graf, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 78 (2003), pp. 469–491.
- [46] A. M. Ali, *Opt. Mater.* 30 (2007), pp. 238–243.
- [47] M. R. Esmaeili-Rad, A. Sazonov, A. G. Kazanskii, A. A. Khomich, A. Nathan, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 18 (2007), pp. S405–S409.
- [48] S. Hazra, S. Ray, *Solid State Commun.* 109 (1999), pp. 125–128.
- [49] D. Gracin, S. Bernstorff, P. Dubcek, A. Gajovic, K. Juraic, *Thin Solid Films* 515 (2007), pp. 5615–5619.
- [50] G. Yue, B. Yan, G. Ganguly, J. Yang, S. Guha, C.W. Teplin, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), pp. 263507.
- [51] Jordi Sancho-Parramon, Davor Gracin, Mircea Modreanu, Andreja Gajovic, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 93(2009), pp. 1768-1772
- [52] A. Remolina, L. Hamui, B.M. Monroy, M.F. García-Sánchez, A. Ponce, M. Picquart, G. Santana, Variation in the structure and optical properties of polymorphous silicon thin films using dichlorosilane as silicon precursor, Accepted for publication in *Phys. Status Solidi C*.
- [53] Betsabeé Marel Monroy Peláez, Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México 2007.
- [54] K. V. Shalimova, *Física de los semiconductors*. Ed MIR 1975.
- [55] D. L. Woodand J. Tauc. *Phys. Rev. B* Vol 5 (1972), pp. 8.

-
- [56] I. Valdes, L. B., Proceedings of the IRE, February 1954, pp. 420-427
- [57] Smits, F. M., BSTJ, 37, (1958), pp. 371 (Same as BT Monograph, 3894, Part 2).
- [58] A. Ponce, A. Benami, G. Santana, J. C. Alonso, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, A. Ortiz, J. Fandiño, D. Romeu, Phys Stat. Sol. (c) 4 (2007), pp. 1458–1461.
- [59] ASTM F43. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Resistivity of Semiconductor Materials. 2003.
- [60] E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel, Appl. Phys. Lett. 52 (1988), pp. 1675.
- [61] E. A. G. Hamers, A. Fontcuberta i Morral, C. Niikura, R. Brenot, P. Roca i Cabarrocas, J. Appl. Phys. 88 (2000), pp. 3674.
- [62] K. Lips, P. Kanschä, W. Fuhs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 78 (2003), pp. 513.
- [63] Kolodziej A, Wronski CR, Krewniak P, Nowak S., Opto-electron. Rev. 8 (2000), pp. 339.
- [64] Martin A. Green and Mark J. Keevers, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 3 (1995), pp. 149.
- [65] Jenny Nelson, The Physics of Solar Cells, Ed. Imperial College Press (2003).
- [66] Ruud E. I. Schropp, Miro Zeman, Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: modeling, materials, and device technology, Ed. Springer (1998).
- [67] S. M. Sze, Semiconductor Devices: Physics and technology, Ed. J. Wiley & sons (2001).
- [68] A. Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices, Ed. J. Wiley & sons (1967).
- [69] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, Y. Poissant, thin solid films, 403-404 (2002), pp. 39-46
- [70] Aduljay Remolina Millán, Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México 2010.
- [71] R. A. Street, Hydrogenated Amorphous Silicon, Ed. Cambridge university press (1991)
- [72] S. A. Filonovich, P. Alpuim, L. Rebouta, J.-E. Bourée, Y. M. Soro, J. Non-Cryst. Solids, vol. 354 (2008), pp. 2376-2380