



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES PARA SU
USO EN CELDAS SOLARES DE TERCERA GENERACIÓN**

TESIS MANCOMUNDA

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTAN

ALVARADO RAMOS JESÚS GUILLERMO

GONZÁLEZ RAMÍREZ ALDO EDUARDO



CDMX

2017



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: José Martín Enrique Carreto Cortés

VOCAL: Profesor: Luis Emilio Orgaz Baqué

SECRETARIO: Profesor: Guillermo Santana Rodríguez

1er. SUPLENTE: Profesor: Mario Alfredo García Carrillo

2° SUPLENTE: Profesor: Bruno Christian Landeros Rivera

EL TRABAJO SE DESARROLLÓ DENTRO DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM

ASESOR DEL TEMA: GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ

SUPERVISOR TÉCNICO: CARLOS RAMOS VILCHIS

SUSTENTANTES: GONZÁLEZ RAMÍREZ ALDO EDUARDO

ALVARADO RAMOS JESÚS GUILLERMO

CONTENIDO

Introducción.....	9
Marco teórico.....	11
Situación actual de México en el sector energético	11
Dispositivos fotovoltaicos	12
Semiconductores	14
Conductividad en semiconductores	15
Semiconductores de E_g indirecto	17
Semiconductores amorfos.....	18
Silicio como material fotovoltaico	20
Método Czochralski para el crecimiento de cristales de Silicio	20
Propiedades químicas y físicas del Si.....	21
Impurificación de Si.....	23
Fundamento teórico de las celdas fotovoltaicas (Efecto fotovoltaico).....	25
Unión PN.....	26
Aplicación de una diferencia de potencial a la unión PN.....	28
Unión PN bajo iluminación	29
Proceso PECVD.....	31
Técnica PECVD para depósito de silicio polimorfo	33
Evaporadora	35
Pulverización iónica (Sputtering).....	36
Tratamiento térmico.....	37
Caracterización	37
Método de cuatro puntas.....	37

Microscopía electrónica.....	40
Microscopía de fuerza atómica	44
Espectroscopia FTIR.....	46
Caracterización por espectroscopia UV-visible.....	47
Objetivos	50
General	50
Particulares	50
Hipótesis.....	50
Metodología experimental	51
Limpieza de los sustratos.....	51
Depósito de silicio e impurificación tipo n.....	52
Depósito de rejillas de plata por pulverización iónica.....	52
Tratamiento térmico.	53
Construcción del dispositivo fotovoltaico.....	53
Infraestructura.....	54
Resultados	56
Espectroscopia UV-Vis	57
Caracterización eléctrica	57
Espectroscopia FTIR	64
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	66
Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	72
Conclusiones.....	73
Si(H)-pm impurificado	73
Si(H)-pm intrínseco	73
Bibliografía	75

Anexos	80
Imágenes de microscopía de fuerza atómica.....	80

Índice de figuras, ecuaciones y tablas.

Figura 1. Generación de energías Renovables en México	11
Figura 2. Promedio mundial de irradiación solar	12
Figura 3. Modelo de bandas para semiconductores (Sharon, 2016).	15
Figura 4. Conductividad de diferentes materiales (West, 2007).	17
Figura 5. Modelo de bandas, a la izquierda material de Eg indirecto y a la izquierda de Eg directo	17
Figura 6. Distribución esquemática de la densidad de estados en un semiconductor amorfo. Las líneas punteadas representan la densidad de estados en un semiconductor cristalino	19
Figura 7. Representación esquemática del modelo de ancho de banda de movilidad	19
Figura 8. Representación gráfica del método Czochralski.	20
Figura 9. Representación de la red de silicio cristalino y amorfo	22
Figura 10. Coeficientes de absorción de diferentes semiconductores (Honsberg & Bowden, 2013).	22
Figura 11. Imagen de microscopía electrónica de barrido de Si-pm.....	23
Figura 12. A la izquierda la representación de un semiconductor tipo N y a la derecha uno tipo P.....	24
Figura 13. Diagrama básico de una celda solar.....	25
Figura 14. Esquema de una unión PN.....	27
Figura 15. Potencial de zona de agotamiento.....	28
Figura 16. Curva I-V de un diodo con diferentes polarizaciones.....	29
Figura 17. Profundidad de absorción de diferentes materiales (Honsberg & Bowden, 2013).	30
Figura 18. Esquema básico de un equipo PECVD.....	32
Figura 19. Proceso de PECVD en el plasma. (Kim, Johnson, Kazanskii, Khenkin, & i Cabarrocas, 2016)	34
Figura 20. Tamaños de partícula de diferentes materiales. (i Cabarrocas R. , 2000)	35
Figura 21. Diagrama básico de un equipo de pulverización iónica.....	36
Figura 22. Esquema de medición de resistividad de un dispositivo.....	37
Figura 23. Medición por método de Kelvin.....	38
Figura 24. Representación de una corriente que incide en un punto O.....	38
Figura 25. Representación del potencial entre dos puntos muy cercanos	39
Figura 26. Diagrama básico de un equipo de microscopia electrónica de barrido.....	41
Figura 27. Fenómenos electrónicos presentes en la microscopia electrónica de barrido.....	42
Figura 28. Transiciones electrónicas EDS.....	43
Figura 29. Esquema básico de equipo de microscopia de fuerza atómica.	45
Figura 30. Microscopia AFM en modo tapping	45
Figura 31. Diagrama de construcción del dispositivo.....	53

<i>Figura 32. Entradas y salidas de una cámara PECVD (frontal)</i>	55
<i>Figura 33. Entradas y salidas de una cámara PECVD (posterior)</i>	55
<i>Figura 34. Gráfico de Tauc para cálculo de Eg en la muestra N3</i>	57
<i>Figura 35. Curva IV de la muestra N3</i>	59
<i>Figura 36. Curva IV de la muestra N3b</i>	59
<i>Figura 37. Curva de Irving de SI-c</i>	61
<i>Figura 38. Concentración de donadores en función de la potencia (Serie N)</i>	62
<i>Figura 39 Concentración de donadores en función de la potencia (Serie M)</i>	62
<i>Figura 40 Espectro FTIR de las muestras crecidas 0 sccm de Argón.</i>	65
<i>Figura 41 Espectro FTIR de las muestras crecidas 30 sccm de Argón.</i>	66
<i>Figura 42. Micrografías SEM de las muestras crecidas sin flujo de argón.</i>	67
<i>Figura 43. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras crecidas a flujo de 30 sccm de argón.</i>	68
<i>Figura 44. Micrografías en vista frontal y sección transversal de la muestra B5 (250 W y 30 sccm Ar).</i>	69
<i>Figura 45. Micrografía TEM película B5.</i>	69
<i>Figura 46 Micrografías TEM de A5 con análisis FFT de zonas amorfas y cristalinas.</i>	70
<i>Figura 47 Micrografía TEM de muestra B4.</i>	71
<i>Figura 48. Rugosidad de las películas en función de la potencia.</i>	73
<i>Figura 49. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra A1. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra A1.</i>	80
<i>Figura 50. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B1. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B1.</i>	80
<i>Figura 51. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra A2. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra A2.</i>	81
<i>Figura 52. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B2. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B2.</i>	81
<i>Figura 53. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra A3. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra A3.</i>	82
<i>Figura 54. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B3. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B3.</i>	82
<i>Figura 55. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra A4. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra A4.</i>	83
<i>Figura 56. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B4. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B4.</i>	83
<i>Figura 57. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B2. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B2.</i>	84

Figura 58.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B2. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B2.....	84
---	----

Ecuación 1. Conductividad en metales	15
Ecuación 2. Conductividad en semiconductores.....	16
Ecuación 3. Potencial de zona de agotamiento.....	26
Ecuación 4. Resistividad de un material	37
Ecuación 5. Potencial entre dos puntos muy cercanos.....	39
Ecuación 6. Potencial entre dos puntos a y b	39
Ecuación 7. Resistividad en películas delgadas por el método de cuatro puntas colineales	39
Ecuación 8. Ecuación de Planck.	46
Ecuación 9. Absorbancia.....	47
Ecuación 10. Modelo de Tauc para semiconductores amorfos	48
Ecuación 11. Coeficiente de absorción	49
Ecuación 12. Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda.....	49
Ecuación 13 Voltaje de la zona de carga espacial igualada a V_{oc}	60

Tabla 1 Parámetros fijos de crecimiento de las series M y N.	56
Tabla 2 Parámetros variables de crecimiento de las series M y N.....	56
Tabla 3 Resultados de V_{oc} de las series M y N.	57
Tabla 4 Resultados de las muestras N3 y N3b.....	58
Tabla 5 Parámetros fijos de crecimiento de las películas de Si(H)-pm intrínseco.....	63
Tabla 6 Parámetros variables de crecimiento de las películas de Si(H)-pm intrínseco.....	64
Tabla 7. Modos normales observados en la muestra.....	65
Tabla 8 Espesores de las muestras intrínsecas.	71
Tabla 9 Contenido de oxígeno en las muestras	72
Tabla 10 Rugosidad de las películas en función de la potencia.....	73

INTRODUCCIÓN

Debido a la actual crisis ambiental causada, en parte, por el abuso del uso de combustibles de origen fósil, se han investigado desde hace décadas vías alternas para poder obtener energía. Una de ellas es la energía solar.

De acuerdo con estudios del National Renewable Energy Laboratory, México es un país con altos niveles de radiación solar sobre todo en el noroeste del país, lo cual hace muy relevante el desarrollo y aplicación de materiales fotovoltaicos. Actualmente el gobierno ha solicitado apoyo internacional para el diseño de un plan de aplicación de energías renovables (Watson, Bracho, Romero, & Mercer, 2015).

Los dispositivos fotovoltaicos son capaces de transformar la energía de los fotones en forma de energía eléctrica la cual es de fácil aprovechamiento (Álvarez Macías, 2013). Básicamente cualquier material semiconductor es capaz de exhibir esta propiedad, pero son pocos los que son viables para este uso debido a las características “extras” que deben tener estos materiales para funcionar como tecnología fotovoltaica. Uno de estos materiales es el silicio el cual es el semiconductor más usado en la industria electrónica. Las principales razones de esto es que es muy abundante, de bajo costo y tiene buenas propiedades fotovoltaicas. (Hamui, y otros, 2015).

Una de las fases del silicio es el silicio amorfo (Si-a), que ha sido investigado para la construcción de dispositivos fotovoltaicos debido a su alto coeficiente de absorción, así como su bajo costo, sin embargo, presenta degradación por exposición a la luz. Este efecto fue descubierto en 1977 por Steabler y Wronski, los cuales observaron dos efectos importantes: la disminución de fotoconductividad (que es el aumento en la conductividad eléctrica debida a la absorción de energía electromagnética) y de la conductividad sin exposición a radiación solar (Stea- bler & Wronski, Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si, 1977).

En el Instituto Investigaciones en Materiales de la UNAM se estudian materiales que son crecidos mediante la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por

plasma (PECVD por sus siglas en inglés). Uno de ellos es el silicio polimorfo hidrogenado (SiH-pm). Este material fue estudiado por primera vez en 1998 por el profesor Roca i Cabarrocas (Ka-Hyun, 2012), el cual consiste en cúmulos de silicio cristalino dentro de una matriz amorfa (Ka-Hyun, 2012). El silicio polimorfo se encuentra en condiciones de formación cercanas a las de un polvo, más allá de un aglomerado. Los primeros resultados de su estudio mostraron que se trataba de un material con mejores propiedades de transporte y una mayor estabilidad que el silicio amorfo.

La técnica PECVD consiste en un depósito de películas delgadas a partir de gases precursores. Materiales como el silicio amorfo, microcristalino y polimorfo pueden ser sintetizados mediante esta técnica. Para el depósito de silicio polimorfo se utiliza gas silano y gases clorados de silicio (SiH_4 , SiH_3Cl , SiH_2Cl_2). Se ha encontrado que el diclorosilano (SiH_2Cl_2) favorece la formación de los cúmulos de silicio cristalino (Álvarez Macías, 2013). La técnica PECVD permite modificar cuatro parámetros; presión de trabajo, flujo de los gases, temperatura del sistema y potencia del plasma. Los cambios de estos parámetros afectan los tamaños de los cúmulos de silicio cristalino, así como la densidad de defectos presentes en el material, lo cual puede acercarnos más a un material ideal para su uso en paneles fotovoltaicos (i Cabarrocas R. , 2000).

Desde el hallazgo del silicio polimorfo (Si(H)-pm) se ha estudiado el efecto de la degradación por efecto de iluminación prolongada (Álvarez Macías, 2013) (Ka-Hyun, 2012) y la influencia que tiene el hidrógeno en el depósito de estas películas (Hamui Balas, 2015). El uso de gas diclorosilano en lugar de silano se debe estudiar, así como la forma en que influyen los diversos parámetros en el proceso de depósito (potencia de depósito, presión de trabajo, temperatura del plato, flujo de inyección de gases, etc.)

En el presente trabajo se estudió la síntesis de Si(H)-pm impurificado tipo n, el cual se depositó sobre sustratos de silicio cristalino tipo p. Se hizo la impurificación del Si(H)-pm con la inyección de gas fosfina (PH_3) y se estudió la formación de la unión PN de a través de la generación de un fotovoltaje. Además, se hizo una variación

de presiones de trabajo y potencia de plasma, a fin de encontrar condiciones apropiadas para mejorar las propiedades morfológicas del Si(H)-pm intrínseco. La caracterización óptica, morfológica y electrónica de las películas se obtuvo con las técnicas de espectroscopia FT-IR, espectroscopia UV-VIS, técnica de 4 y de 2 puntas, SEM, TEM y AFM.

MARCO TEÓRICO

Situación actual de México en el sector energético

La búsqueda de fuentes de energía alternas ha sido de suma importancia desde la década de los 70. Varias han sido las propuestas, desde la energía eólica donde se aprovecha la energía cinética del viento hasta la energía proporcionada por el sol en forma de luz (Tüysuz & Chan, 2016). Esta última es propia del presente estudio.

El informe de la secretaría de energía del año 2016 muestra que: del 100% de la energía eléctrica producida en México, sólo el 15.41% corresponde a energías renovables (hidroeléctrica, eólica, biogás, bagazo, geotérmica y fotovoltaica) como se muestra en la figura 1.

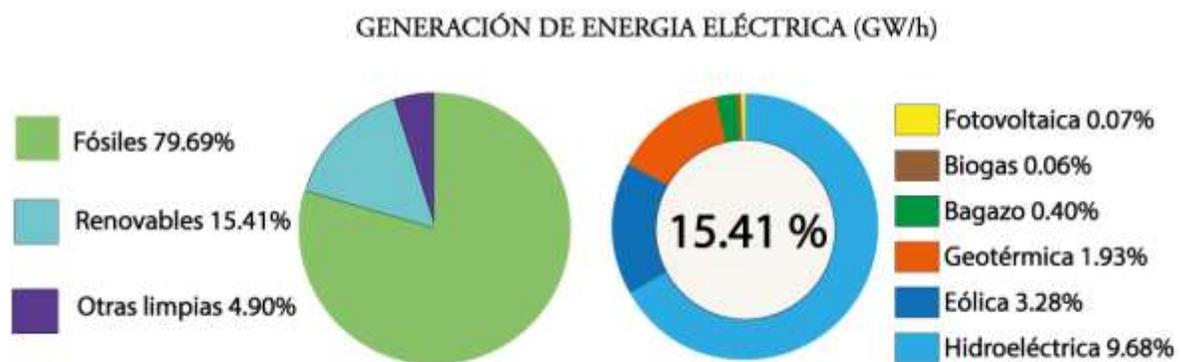


Figura 1. Generación de energías Renovables en México

De ese 15.41% solamente el 0.07% es el generado por energía fotovoltaica, lo cual es lamentable ya que, de acuerdo con estudios del National Renewable Energy Laboratory, México es un país con altos niveles de radiación solar sobre todo en el noroeste del país y, como se puede apreciar en la figura 2, el índice de radiación solar promedio a lo largo del año es de 2000-2800 KWh/m² (Watson, Bracho, Romero, & Mercer, 2015) (SENER, 2017).

Por lo que es indispensable el desarrollo de materiales y dispositivos, que hagan posible el uso de energía solar como alternativa a los combustibles fósiles que se usan actualmente.

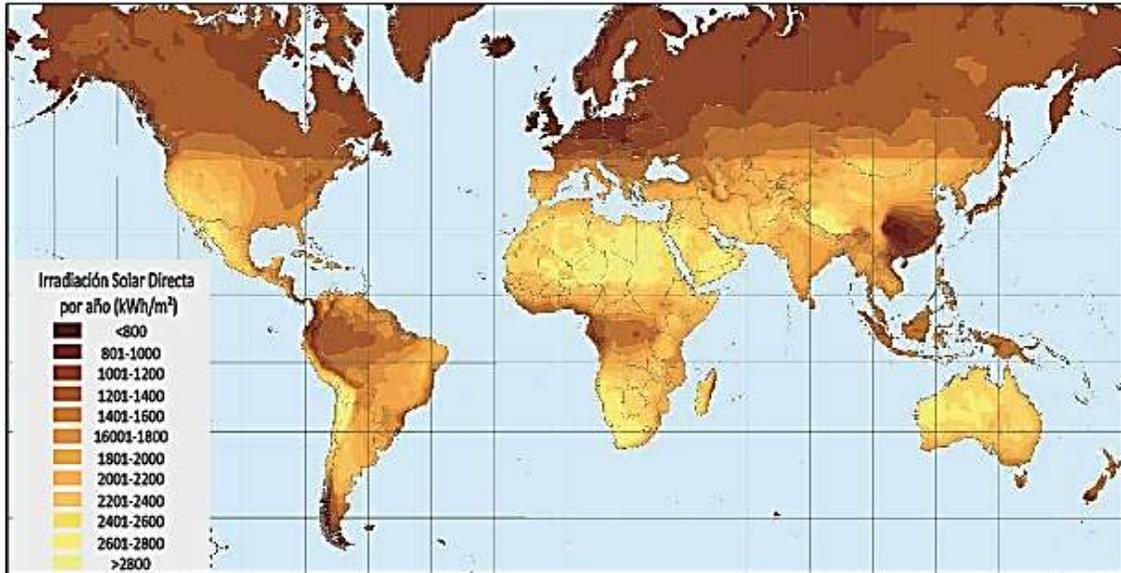


Figura 2. Promedio mundial de irradiación solar

Dispositivos fotovoltaicos

La energía solar puede ser utilizada para generar electricidad, esto puede hacerse por dos métodos. El primero y el más simple de realizar es usar la energía calorífica de la radiación solar. Por ejemplo, el calor puede evaporar el agua y formar las nubes donde el agua tendrá una mayor energía potencial. Al precipitar en lagos, puede aprovecharse la energía del flujo del agua como se hace en las centrales hidroeléctricas. El segundo método de utilizar la energía solar para producir energía eléctrica y quizá el más elegante, es a través de la celda fotovoltaica, que además es una alternativa a los combustibles fósiles que se usan actualmente como fuente de energía. Las celdas fotovoltaicas son dispositivos en estado sólido, que pueden absorber energía solar en forma de luz y transformarla en energía eléctrica por efecto fotovoltaico.

La primera celda fotovoltaica fue desarrollada por el inventor Charles Fritts, el cual recubrió selenio con una capa delgada de oro (Fritts, 1883). Esta celda tenía una eficiencia de conversión de energía luminosa a energía eléctrica del 1%, no fue

hasta el descubrimiento de los semiconductores tipo p y n por Russell Ohl en 1939 que se pudieron desarrollar las celdas solares modernas, las cuales están basadas en uniones de silicio tipo PN (Riordan & Hoddeson, 1997), este tipo de celda tenía una eficiencia 6% más alta de la que había sido posible obtener con dispositivos basados en selenio.

Las primeras celdas solares basadas en esta tecnología tenían un costo elevado durante las décadas de 1960 y 1970 sin embargo, conforme fueron evolucionando los métodos de crecimiento de silicio cristalino (material principal de este tipo de celdas), los precios comenzaron a ser más accesibles y conforme el número de aplicaciones que se les daban a estas celdas comenzaron a aumentar, los precios de las mismas seguían disminuyendo. No fue hasta la década de 1990 en donde la aplicación masiva de celdas fotovoltaicas comenzó a avanzar significativamente que éstas tuvieron un descenso significativo en los precios.

Existen tres generaciones de celdas fotovoltaicas:

La primera que además es la más utilizada actualmente, se trata de celdas fabricadas usando obleas silicio cristalino y policristalino, este tipo de celdas tienen eficiencias cercanas al 20% y a pesar de que el costo del proceso de fabricación es alto, debido a la pureza que deben de tener las obleas, siguen siendo las más utilizadas debido a su eficiencia y durabilidad.

La segunda generación consiste en celdas que ocupan películas delgadas en su fabricación. Crear celdas de este tipo resulta más económico y más sencillo que las de materiales cristalinos ya que en su mayoría se crean usando técnicas de depósito químico en fase vapor. Debido a su proceso de producción es posible crear celdas sobre materiales flexibles lo que aumenta sus aplicaciones, sin embargo, tienen poca eficiencia (aproximadamente 8%) y su durabilidad es menor. Por estas razones suelen utilizarse en dispositivos de bajo consumo electrónico en su mayoría desechable.

La tercera generación de celdas fotovoltaicas consiste en celdas solares compuestas por multicapas de materiales, en donde cada una de esas capas es

capaz de absorber cierta región del espectro electromagnético emitido por la luz solar.

A pesar de que este tipo de dispositivos están basados en tecnología altamente sofisticada, no son de difícil construcción y son una buena alternativa a los combustibles fósiles que se utilizan hoy en día para producir energía (Breeze, 2016).

Semiconductores

La palabra *semiconductor* por el prefijo *semi* se refiere a algo que es *medio* conductor, sin embargo, en un contexto químico y físico un semiconductor es más que eso.

Una de las características principales de los materiales semiconductores es que tienen cuatro electrones de valencia (como el silicio y el germanio). No sólo estos materiales son semiconductores, las combinaciones de los elementos químicos de la tabla periódica del bloque II y III con el VI y V respectivamente generan materiales con un total de cuatro electrones en la capa de valencia, como ocurre con el Ga-As o el ZnO (Honsberg & Bowden, 2013).

Cuando se forma un compuesto, los electrones de los átomos que lo componen interactúan entre ellos en tres dimensiones, el resultado neto de estas interacciones es la formación de dos bandas de energía. Como se puede observar en la figura 3, una de estas bandas tiene una energía menor que la energía de los átomos individuales del compuesto (banda de valencia, E_V), la segunda banda tiene una energía más alta que la que tenían los electrones antes de que interactuaran entre ellos (banda de conducción, E_C). La cantidad de energía requerida para mantener los electrones de valencia fluyendo de la E_V hacia la E_C es proporcional a la diferencia de energía entre estas dos bandas y recibe el nombre de ancho de banda prohibido (E_g).

Los materiales se pueden clasificar por su E_g , un material que tiene un E_g similar a 0.25 eV fácilmente puede “empujar” sus electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción incluso a temperatura ambiente, a este tipo de materiales se les denomina metales. Un material que tiene un E_g en el intervalo de 1-3 eV puede

ser considerado semiconductor debido a que, con un calentamiento térmico extra los electrones de la capa de valencia de este material pueden pasar a la banda de conducción, finalmente si la E_g del material es mayor a 3 eV el material se clasifica como un aislante (Maheshwar, 2016).

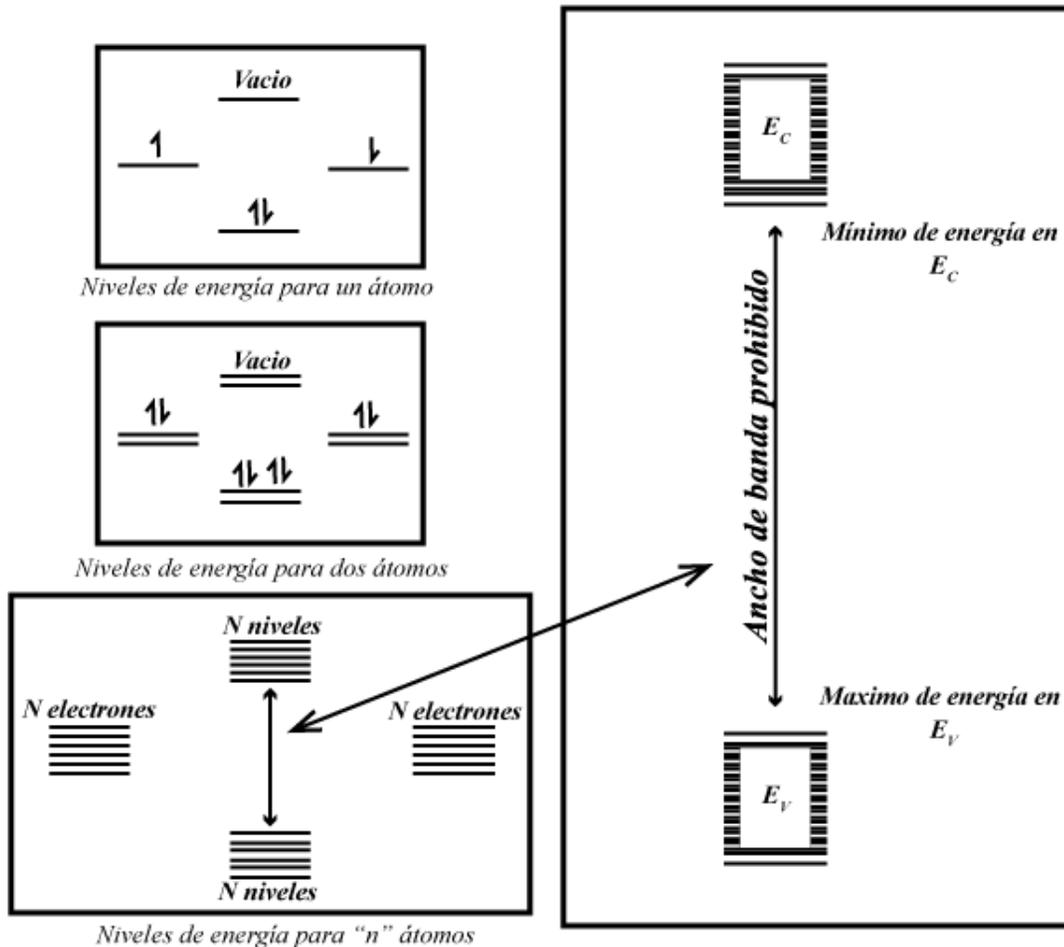


Figura 3. Modelo de bandas para semiconductores (Sharon, 2016).

Conductividad en semiconductores

Una de las principales diferencias entre semiconductores y los metales es la conductividad eléctrica. En un metal la conductividad se puede modelar como:

$$\sigma = ne\mu$$

Ecuación 1. Conductividad en metales

Donde "n" es la concentración de portadores de carga, "e" es la carga de los portadores y " μ " es la movilidad de los portadores en el material.

En un metal la concentración de portadores de carga es prácticamente constante, sin embargo, la movilidad de los mismos va decayendo si existe un aumento en la temperatura del sistema debido a que cuando la temperatura aumenta se promueven colisiones electrón-fonón, por tanto, en un metal conforme aumenta la temperatura la conductividad del sistema disminuye (West, 2007).

En un semiconductor la concentración de portadores de carga es pequeña, sin embargo, podemos incrementar la concentración de estos portadores aumentando la temperatura o sometiendo al semiconductor a un proceso de impurificación, lo que tendrá como resultado que en el sistema que aumente la cantidad de portadores de carga. Tomando el primer caso, podemos modelar la concentración de portadores de carga (n) de un semiconductor como se muestra en la ecuación dos:

$$n = n_0 e^{-\left(\frac{E}{kT}\right)}$$

Ecuación 2. Conductividad en semiconductores

Donde n_0 es la concentración intrínseca de portadores de carga presentes en el material, E es la energía de promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta del sistema. Como se puede apreciar en la figura 4, la concentración de portadores de carga incrementa cuando la temperatura incrementa y por tanto la conductividad del sistema. también aumenta.

Para el segundo caso, la cantidad de portadores de carga aumenta debido a la adición de impurezas a la red cristalina. La concentración de portadores de carga en un semiconductor extrínseco es mucho mayor que los generados intrínsecamente por calentamiento térmico, por lo que la concentración de portadores de carga será independiente de la temperatura, siempre y cuando la temperatura no sea muy alta, y dependerá directamente de la cantidad de la concentración de impurezas en la red cristalina, en la figura 4 se muestran logaritmos de conductividad para los materiales antes expuesto.

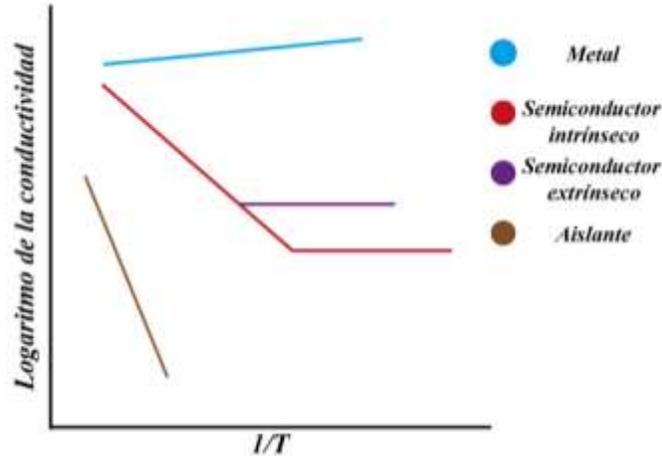


Figura 4. Conductividad de diferentes materiales (West, 2007).

Semiconductores de E_g indirecto

A diferencia de un semiconductor de E_g directo, en el cual el máximo de energía de la banda de valencia coincide con el mínimo de energía de la banda de conducción, en un semiconductor de E_g indirecto el mínimo de la energía en la banda de conducción dependiente del espacio de momentos " $\hbar k$ " no coincide con el máximo de energía de la banda de valencia (Sze, 2008).

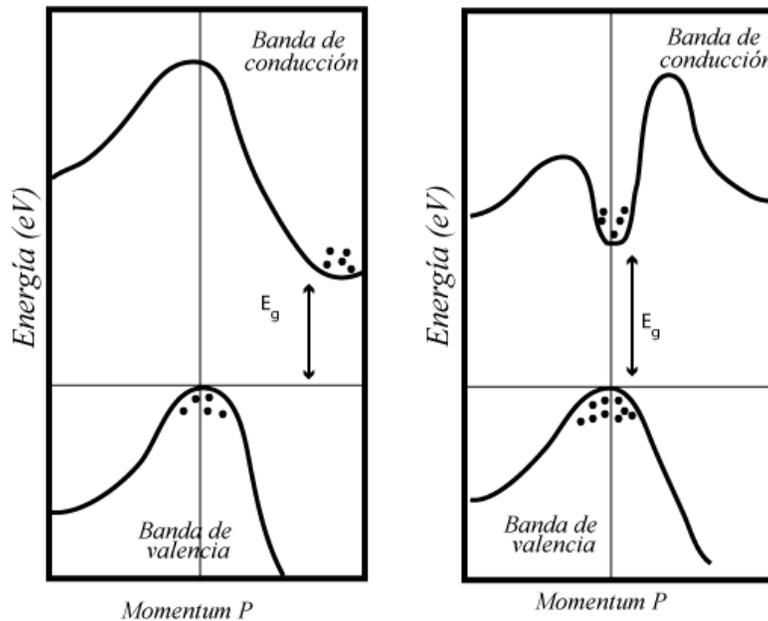


Figura 5. Modelo de bandas, a la izquierda material de E_g indirecto y a la izquierda de E_g directo

Por tanto, un semiconductor de E_g indirecto requerirá una mayor energía para la transición entre bandas de energía, ya que será necesaria una emisión o absorción de un fonón para realizar la transición hacia el mínimo de energía en la banda de conducción como se ve en la figura 5.

Semiconductores amorfos

La importancia de los semiconductores amorfos ha aumentado debido a que tienen diversas aplicaciones (celdas fotovoltaicas de bajo costo, transistores en película delgada y sensores de gases) (Madan & Shaw, 2012).

La principal diferencia entre un semiconductor amorfo y un semiconductor cristalino radica en el arreglo que tienen los átomos dentro de la matriz del material, ya que, a diferencia de los cristalinos, en los semiconductores amorfos existe cierto grado de desorden dentro de la matriz del material. Existen tres principales tipos de desorden estructural:

- Diferentes longitudes de enlace entre los átomos.
- Diferentes ángulos de enlace.
- Sitios de coordinación incompletos.

Los primeros dos generan estados localizados dentro del E_g , son estos estados los que generan las colas de banda en un semiconductor amorfo. La energía de los estados localizados es muy cercana a la energía de los estados extendidos que son los que forman las bandas de conducción y de valencia. Son los extremos de movilidad los que separan a los estados localizados de los estados extendidos, de forma tal que la densidad de estados en un semiconductor amorfo se puede construir tomando como base el esquema de densidad de estados para un semiconductor cristalino, pero considerando la cantidad de defectos estructurales dentro de la matriz del material. (Álvarez Macías, 2013) Lo anterior nos lleva a concluir que en semiconductores amorfos no existe E_g directo o indirecto, sino lo que se conoce como un E_g de movilidad, esto se ve esquematizado en las figuras 6 y 7.

Es el E_g de movilidad lo que vuelve tan interesantes a los semiconductores amorfos, ya que, en dependencia del grado de desorden de la matriz y la cristalinidad del sistema es posible modular el ancho de banda prohibido de estos materiales.

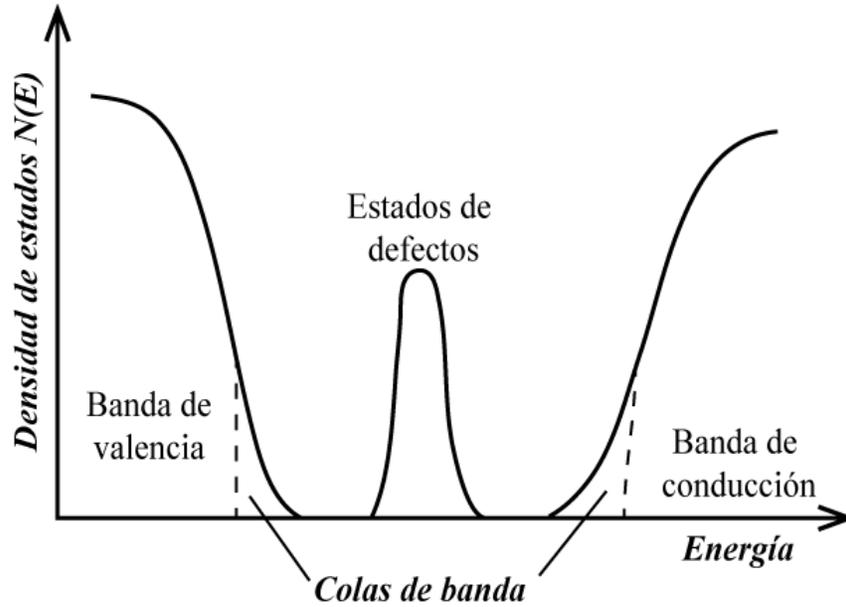


Figura 6. Distribución esquemática de la densidad de estados en un semiconductor amorfo. Las líneas punteadas representan la densidad de estados en un semiconductor cristalino

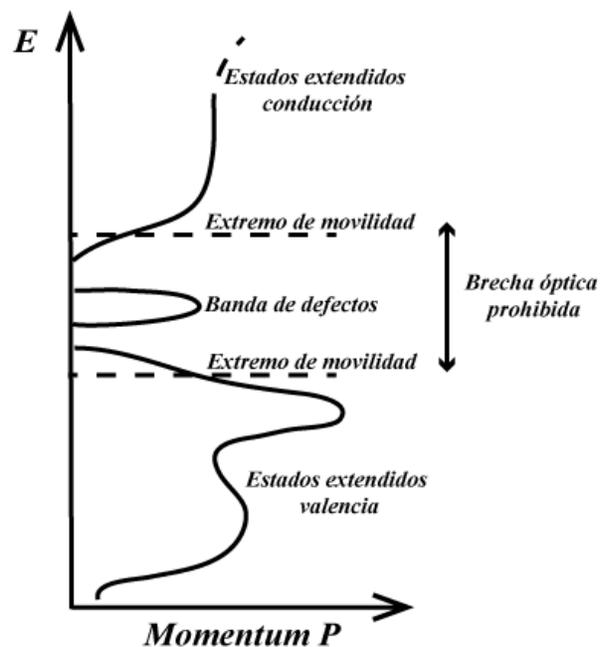


Figura 7. Representación esquemática del modelo de ancho de banda de movilidad.

Silicio como material fotovoltaico

La mayoría de los dispositivos fotovoltaicos actuales utilizan silicio cristalino (Si-c) como materia prima, esto se debe a que el silicio es un elemento abundante en la corteza terrestre. A nivel mundial la producción de silicio en el año 2013 fue alrededor de 210 000 toneladas. Aproximadamente el 20% de la producción total de Si es utilizado por la industria electrónica mientras que el 80% de la producción total de Si se usa con fines fotovoltaicos. Dado que la calidad del Si utilizado para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos es más baja que la requerida en la industria electrónica se pueden utilizar métodos como el de Czochralski para la purificación del mismo (Tilli, Lindroos, Airaksinen, & Franssila, 2009).

Método Czochralski para el crecimiento de cristales de Silicio

El método Czochralski para el crecimiento de Si consiste en fundir cristales de silicio dentro de un horno de vacío a una temperatura de aproximadamente 1420°C, una vez fundido el Si se procede a sembrar un monocristal de Si puro en el Si fundido, en el momento en el que el monocristal está inmerso en el Si fundido se empieza a rotar el monocristal al mismo tiempo que se “jala” fuera del Si fundido de forma lenta pero constante. Este proceso de rotar y jalar provoca que el monocristal aumente de tamaño y después de un tiempo se obtiene un monocristal de Si de mayor tamaño y altamente puro, la figura 8 esquematiza este proceso.

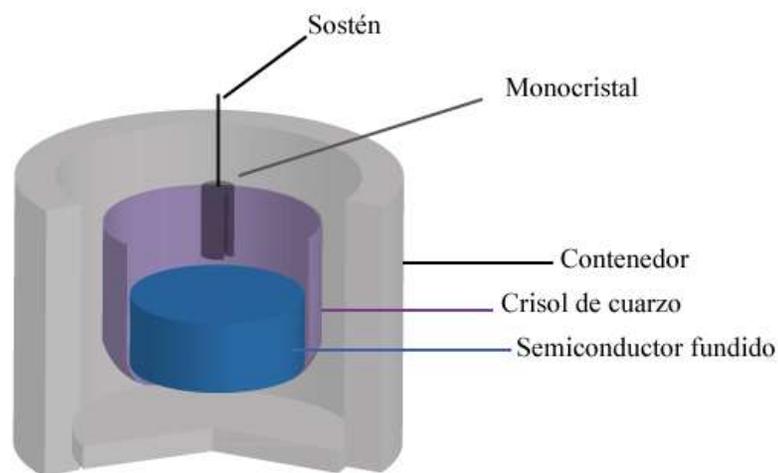


Figura 8. Representación gráfica del método Czochralski.

Durante el crecimiento del monocristal es posible impurificar el mismo, para ello en la etapa de fundición del semiconductor se añaden pequeñas cantidades (0.01- 1% en concentración) de agente impurificante, cuando se ha fundido completamente el semiconductor se homogeniza la mezcla y se procede a crecer el monocristal, esta forma de impurificar es relativamente sencilla y se tiene bastante control del grado de impurificación del semiconductor que se esté creciendo. Es por esa razón que este método es el más utilizado actualmente para el crecimiento e impurificación de semiconductores (Tilli, Lindroos, Airaksinen, & Franssila, 2009).

Propiedades químicas y físicas del Si

Debido a que el Si-c necesita un grosor $>10 \mu\text{m}$ para una absorción eficiente de fotones provenientes de la luz solar éste no puede ser manipulado con facilidad, lo que provoca que las aplicaciones fotovoltaicas de este material se vuelvan limitadas.

El silicio amorfo hidrogenado (Si(H)-a) no necesita tener un grosor tan grande, en comparación con el Si-c, para tener una buena eficiencia en la absorción de fotones, sin embargo, tiene como desventajas que su vida útil y su eficiencia son menores que el Si-c.

A diferencia del Si-c en donde los átomos que constituyen el material presentan un orden periódico, en el Si(H)-a los átomos no tienen orden a largo alcance y existen defectos (diferentes longitudes de enlace, diferente ángulo de enlace y centros de coordinación incompletos, ver figura 9) (Madan & Shaw, 2012). Son estos defectos los que generan las colas de banda y provocan que el material presente un coeficiente de absorción mayor que el Si-c, por lo que, a diferencia de éste, no necesita espesores tan grandes para absorber por completo la luz solar incidente (Madan & Shaw, 2012), la figura 10 presenta coeficientes de absorción de diferentes materiales a diferentes longitudes de onda y en ella se observa que en la región de 400 nm a 700 nm, el silicio amorfo tiene un orden de magnitud mayor en el coeficiente de absorción que el silicio cristalino, por lo que necesita un orden de magnitud menor en el espesor para absorber la misma cantidad de luz.

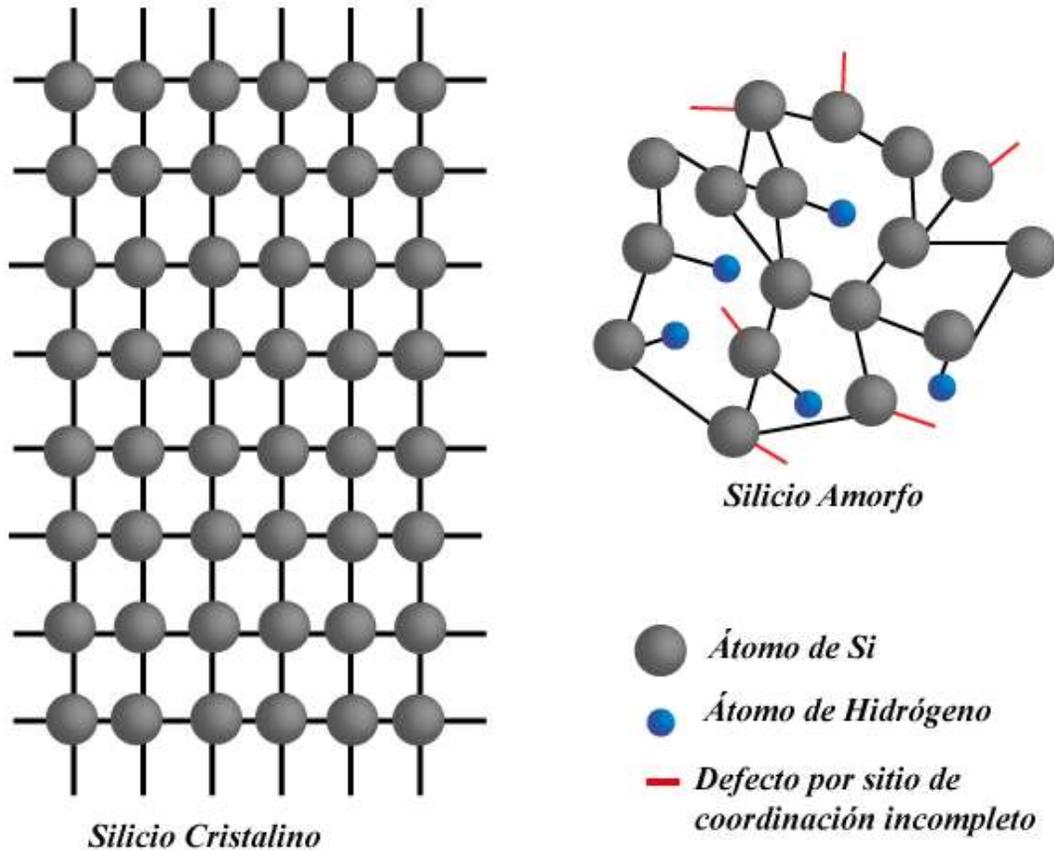


Figura 9. Representación de la red de silicio cristalino y amorfo

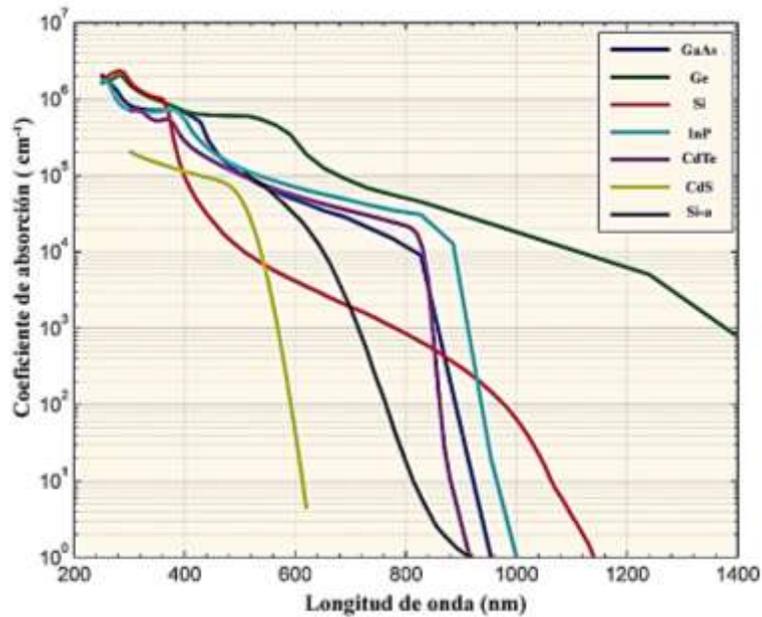


Figura 10. Coeficientes de absorción de diferentes semiconductores (Honsberg & Bowden, 2013).

El Si(H)-a al ser iluminado durante un tiempo prolongado por luz solar, comienza a degradarse debido a la gran cantidad de defectos en su estructura. Este fenómeno es conocido como efecto Steabler-Wronksy y provoca una disminución en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos creados con este material (Stea- bler & Wronski, Reversible conductive changes in discharge-produced amorphous Si, 1977).

Recientemente se ha encontrado una estructura de silicio que combina la estabilidad de los enlaces de silicio cristalino en la superficie y las múltiples aplicaciones del silicio amorfo. Fue reportado por primera vez por Roca I. Cabarrocas y nombrado como silicio polimorfo hidrogenado (Si(H)-pm). Este material consiste en una matriz de silicio amorfo que tiene dentro de ella pequeños cristales de silicio los cuales ordenan al sistema y estabilizan a los enlaces en la superficie del material, una de las principales ventajas de este material es que dependiendo del grado de cristalinidad dentro de la matriz se modifican las propiedades ópticas y electrónicas de este material por lo que aumenta las aplicaciones en las que puede ser utilizado, la figura 11 muestra una micrografía de este material.

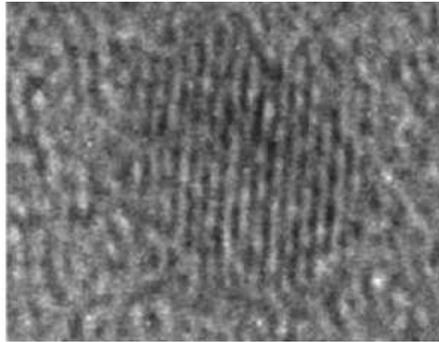


Figura 11. Imagen de microscopía electrónica de barrido de Si-pm

Impurificación de Si

Como se dijo en la sección de conductividad en un semiconductor intrínseco la concentración de portadores de carga es pequeña, sin embargo, podemos incrementar la concentración de estos portadores aumentando la temperatura o sometiendo al semiconductor a un proceso de impurificación.

El silicio es un elemento que se encuentra en el grupo IV de la tabla periódica, es decir tiene 4 electrones en la capa de valencia. Cuando en la red cristalina del silicio se insertan átomos de P (grupo V) un electrón no queda enlazado por lo que el material resultante presenta un exceso de electrones y se produce un semiconductor tipo n. De manera similar cuando un átomo de B (grupo III) entra en la red se produce un exceso de huecos debido a que el B solo tiene 3 electrones en la capa de valencia por lo que al enlazarse con el Si genera un hueco en el material (ver figura 12).

La cantidad máxima de átomos de B o de P que se pueden insertar en la red depende de cada material a este fenómeno se le conoce como solubilidad de un elemento en otro y depende del tipo de red cristalina y de la temperatura, en una matriz Si por ejemplo la cantidad máxima de átomos de B que se pueden insertar a una temperatura de 1100°C son del orden de $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Sze, 2008).

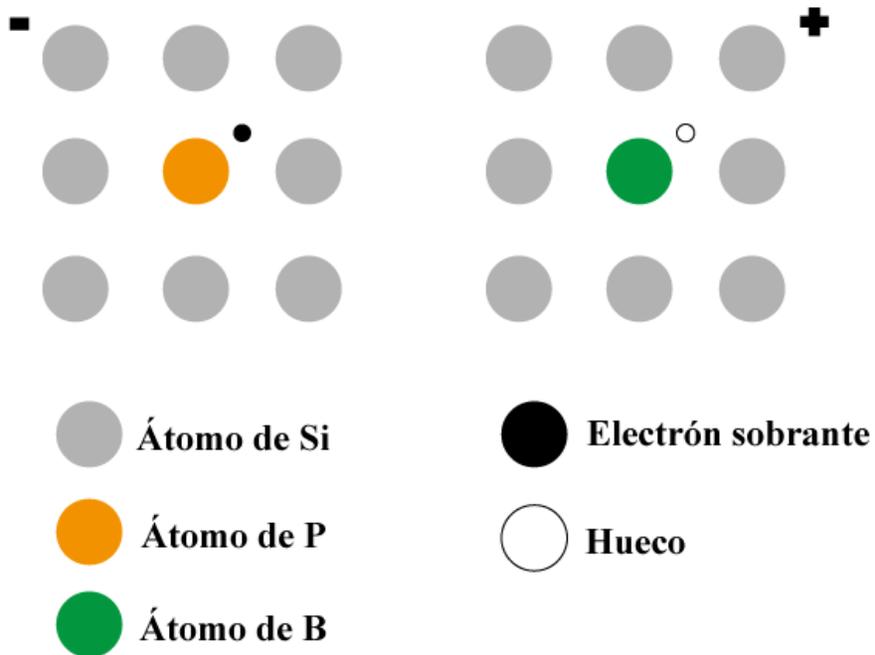


Figura 12. A la izquierda la representación de un semiconductor tipo N y a la derecha uno tipo P.

Un problema fundamental que presenta Si(H)-pm convencional es lo difícil que resulta impurificarlo de manera factible (tipo n y tipo p), debido a su alta densidad de defectos; en otras palabras, los niveles de defectos en estos materiales son del

orden de los posibles electrones o huecos extras que se pueden introducir al impurificar con fosfina o diborano al Si(H)-pm.

Fundamento teórico de las celdas fotovoltaicas (Efecto fotovoltaico).

Las celdas fotovoltaicas modernas están hechas de diferentes tipos de semiconductores, los cuales tienen la habilidad de absorber parte del espectro electromagnético de la luz solar. El funcionamiento de estos dispositivos es posible gracias a la unión PN. Esta consiste en juntar un material semiconductor tipo p con otro tipo n, cuando estos materiales entran en contacto se crea un gradiente de concentraciones entre los semiconductores debido a que uno de ellos tiene mayor cantidad de electrones (tipo n) mientras que el otro tiene mayor cantidad de huecos (tipo p). La tendencia natural en esta situación es que los electrones fluyan hacia una región en donde haya un exceso de huecos, y los huecos se muevan hacia donde haya un exceso de electrones. El resultado neto de este fenómeno produce un campo eléctrico a lo largo de la unión. Cuando la luz solar incide sobre la celda y un fotón es absorbido por el material semiconductor, se promueve un electrón del nivel más bajo de energía hacia la capa de valencia generándose un par electrón-hueco (excitón), los cuales se separan debido al campo intrínseco generado en el material. Al cerrar el circuito se produce una "corriente de iluminación", y si se conecta a una carga externa, se puede aprovechar la potencia eléctrica generada.

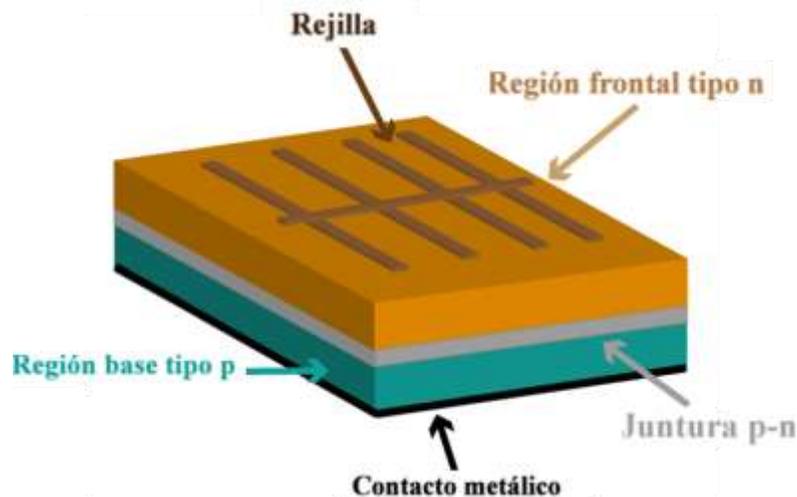


Figura 13. Diagrama básico de una celda solar.

La figura 13 ejemplifica las partes básicas que debe de tener una celda fotovoltaica. La rejilla funciona como contacto frontal y el semiconductor tipo n y el tipo p forman la unión PN, en la parte posterior de la celda se coloca un contacto metálico que ayuda a cerrar el circuito.

El intervalo de radiación electromagnética que puede absorber una celda está determinado por el ancho de banda prohibida del material, por tanto, cualquier fotón con energía menor que este ancho de banda no será absorbido. Si un fotón con energía mayor al ancho de banda es absorbido por el material este disipará la energía extra en forma de calor y esta energía no podrá ser utilizada para la producción de corriente. Se ha encontrado que el ancho de banda prohibido adecuado para la fabricación de celdas fotovoltaicas es de 1.43 eV (Riordan & Hoddeson, 1997).

Unión PN

Cuando dos materiales semiconductores tipo N y tipo P se unen, lo que ocurre es que los electrones en exceso dentro del material N se recombinarán con los huecos del tipo P en un proceso de difusión. Esto sucederá con los portadores más cercanos a la unión. Tomando como ejemplo silicio dopado con fósforo (tipo n) y silicio dopado con boro (tipo p), al recombinarse los electrones del fósforo con los huecos del boro, provocará que los átomos de fósforo queden con carga positiva y los de boro con carga negativa. Esto sucederá hasta alcanzar un equilibrio, en el cual, se observará la formación de un campo eléctrico dentro de esta zona de unión. Esta zona es llamada zona de agotamiento, porque no hay portadores de carga dentro de esta zona. El campo eléctrico interno representa una barrera para que los electrones en el material n lejanos a ella no puedan difundir hacia el material P. El mismo caso con los huecos que no difunden hacia el material n. Este proceso se ve esquematizado en la figura 14. La diferencia de potencial generada en la zona de agotamiento puede calcularse como:

$$V_{BI} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right)$$

Ecuación 3. Potencial de zona de agotamiento

Donde:

- k es la constante de Boltzmann
- T es la temperatura
- q es la carga del electrón
- N_A es la concentración de aceptores en el material tipo p
- N_D es la concentración de donadores en el material tipo n

Estas dependen de la solubilidad del átomo dopante dentro del material semiconductor.

- n_i es la concentración intrínseca de portadores

Esta concentración depende de la energía E_g en el material y de la temperatura.

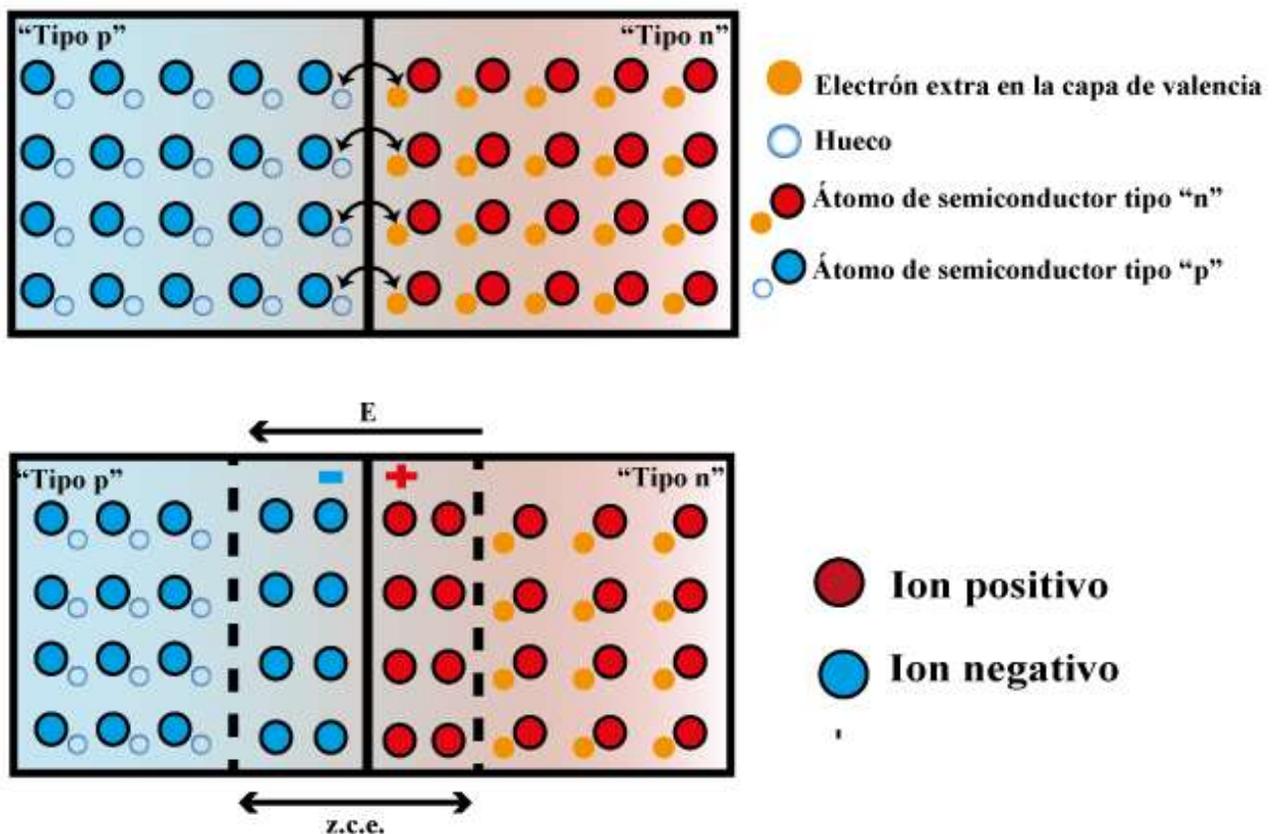


Figura 14. Esquema de una unión PN.

Esta diferencia de potencial es conocida como potencial de zona de agotamiento (built-in voltage).

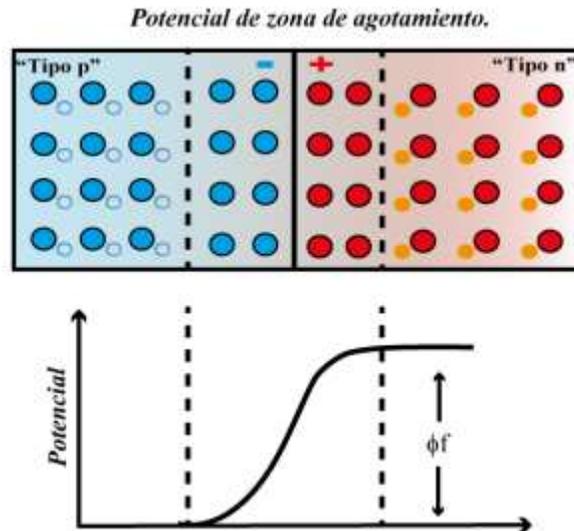


Figura 15. Potencial de zona de agotamiento

El campo eléctrico dentro de la unión, favorece la movilidad de los portadores minoritarios, es decir los portadores de cada material que se encuentran en menor concentración, esta movilidad es llamada de arrastre. En el caso de los electrones como portadores minoritarios dentro del material tipo p, serán arrastrados hacia el tipo n por su parte, los huecos del material tipo n tendrán un arrastre hacia el tipo p.

A pesar de que se mencionó que los portadores mayoritarios de cada material no pueden atravesar la zona de agotamiento, algunos tienen energía suficiente para atravesarla contra el campo eléctrico. Sin embargo, en el equilibrio, la suma de corriente generada por difusión de electrones y de huecos y por arrastre de electrones y huecos es cero.

Aplicación de una diferencia de potencial a la unión PN

Hay dos formas de aplicar una diferencia de potencial a una unión PN, una llamada polarización directa (aplicando la terminal positiva al material tipo p) y otra nombrada polarización inversa (aplicando la terminal positiva al material tipo n).

Cuando polarizamos directamente el semiconductor lo que provocaremos es la disminución de la zona de agotamiento debido a que hay un campo externo opuesto. Al vencerse esta barrera se puede observar una corriente neta que fluye en el material por difusión de los portadores mayoritarios.

La polarización inversa provoca el aumento en el campo de la zona de agotamiento, esto supone una barrera mayor que impide corriente dentro del material. La figura 16 muestra las curvas I-V de silicio y germanio donde se observa el efecto que tiene la polarización directa e inversa sobre estos semiconductores.

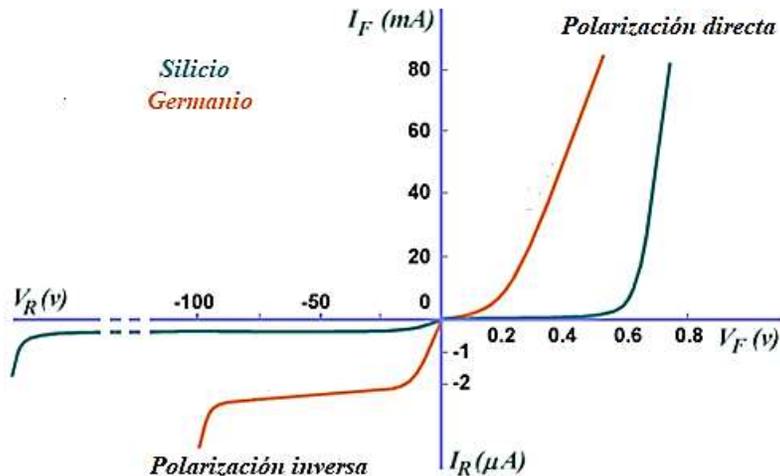


Figura 16. Curva I-V de un diodo con diferentes polarizaciones.

Unión PN bajo iluminación

Si suponemos una unión PN con el material tipo n expuesto a una fuente de iluminación. Se producirá la formación de pares electrón hueco dentro del dispositivo, cada formación de pares dependerá de la longitud de absorción del fotón incidente. Los fotones más energéticos se absorben en zona cercana a la superficie del material, mientras que los menos energéticos se absorben a una mayor profundidad.

La profundidad de absorción es la que determina para cada longitud de onda la distancia promedio recorrida por el fotón antes de ser absorbido. La profundidad de absorción es sólo el inverso del coeficiente de absorción. La figura 17 muestra que la diferencia de la longitud de absorción entre el silicio amorfo y el cristalino en el rango de la radiación visible es de un orden de magnitud. También se puede observar que la radiación en el rango entre los 400 y 550 nm (violeta-verde) se absorbe en menos de media micra en el caso del silicio amorfo mientras se necesitan varias micras de silicio cristalino para tener una absorción similar.

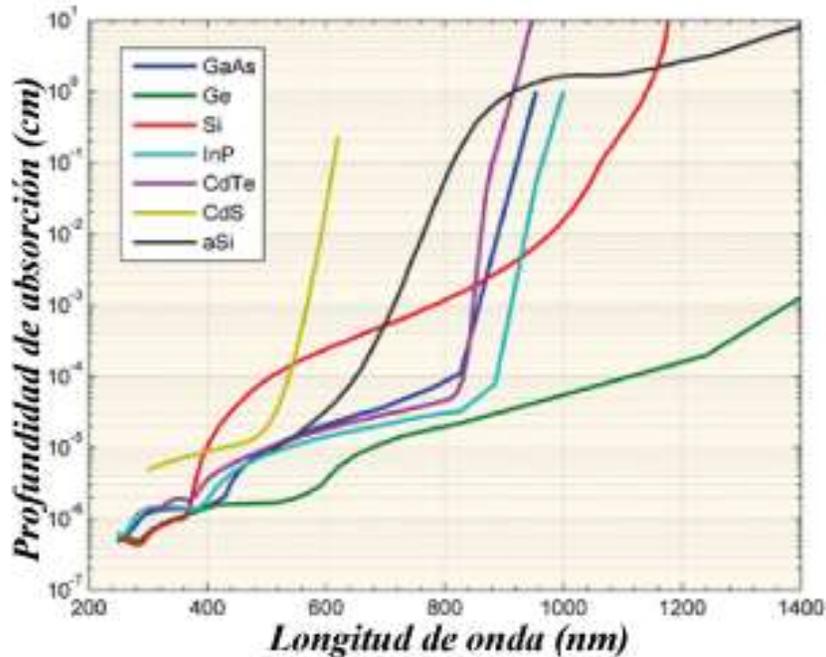


Figura 17. Profundidad de absorción de diferentes materiales (Honsberg & Bowden, 2013).

Supongamos que un excitón es generado en el material tipo p, este deberá alcanzar la zona de agotamiento mediante difusión ambipolar para poder ser separado debido al campo eléctrico. El hueco es enviado hacia la zona p y electrón hacia la zona n. De esta manera se acumularán los portadores resultando en la formación de un campo opuesto al de la zona de agotamiento (simulando una polarización directa) lo que provocará la generación de una diferencia de potencial llamada voltaje de circuito abierto (V_{oc}). En esta condición la corriente neta permanece nula ($I=0$). Por otra parte, en condición de cortocircuito ($V=0$), cerrando un circuito con algún conductor, el campo dentro de la zona de agotamiento moverá por arrastre los electrones minoritarios generados dentro de la zona p hacia la zona n, de manera análoga con los huecos generados minoritarios dentro de la zona n se moverán hacia la zona p. Esta corriente (I_{sc}) llamada de cortocircuito, fluirá sin problemas a través del conductor pues no hay potencial que los detenga.

Es importante mencionar que en ninguna de las situaciones anteriores hay una potencia entregada por el dispositivo. La potencia se observa cuando hay una resistencia de carga en el circuito diferente de ∞ ($I=0$) o 0 ($V=0$). De esta forma,

partiendo desde la condición de cortocircuito, algunos portadores no podrán salir del diodo, lo que generará su concentración y formación de una diferencia de potencial opuesta a la interna de la zona de empobrecimiento. De esta forma, una corriente por difusión es generada, opuesta a la corriente por arrastre. La corriente a través de la resistencia de carga será menor a la corriente de cortocircuito ($I = I_{sc} - I_{dif}$). La potencia entregada será la corriente generada multiplicada por el voltaje generado. El fenómeno de separación de los pares electrón hueco para la circulación de una corriente y la formación de la diferencia de potencial es llamado efecto fotovoltaico.

Proceso PECVD

El depósito químico en fase vapor CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste en provocar una reacción química heterogénea con precursores en fase vapor para la formación de una película delgada. El proceso a grandes rasgos consiste en: (Jones & Hitchman, 2009):

1. Una evaporación y transporte de los precursores.
2. Reacciones en fase gaseosa en la zona de reacción para producir intermediarios reactivos y subproductos gaseosos.
3. Transporte de masa hacia la superficie del sustrato.
4. Adsorción de los reactivos en la superficie del sustrato.
5. Difusión superficial hacia los sitios de crecimiento, nucleación y reacciones que conducen a la formación de la película.
6. Desorción y transporte de masa de los fragmentos remanentes de la descomposición hacia fuera de la zona de reacción.

El depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD por sus siglas en inglés) es una variante CVD, en este, las reacciones químicas se llevan a cabo usando energía eléctrica. En el reactor PECVD hay dos electrodos paralelos, uno de ellos está conectado a una fuente de radiofrecuencia (RF) a 13.56 MHz, entre ellos se produce un campo eléctrico que ioniza los átomos dentro del reactor liberando electrones, estos electrones, por colisiones, siguen ionizando otras

especies en el medio generando las especies que reaccionan, en la figura 18 se esquematiza el equipo PECVD.

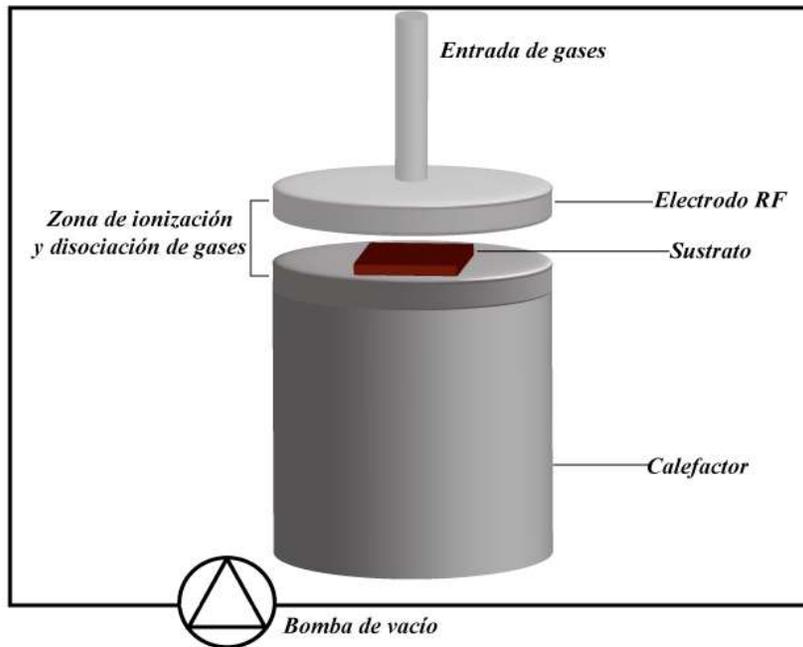


Figura 18. Esquema básico de un equipo PECVD

El PECVD tiene varias ventajas sobre el CVD térmico, ya que permite el depósito a temperaturas relativamente bajas, lo cual reduce el costo del calentamiento y tiempo en enfriamiento, incluso se han propuesto procesos a presión atmosférica (Belmonte, Henrion, & Gries, 2010).

A pesar de que este proceso es ampliamente utilizado para la fabricación de películas delgadas, su mecanismo es demasiado complejo, de modo que se sabe muy poco acerca de cómo es que se forman las especies dentro del plasma. (Jones & Hitchman, 2009).

Dentro del proceso PECVD hay parámetros que se pueden variar los cuales tienen efecto en las películas depositadas: flujo de gases, presión, potencia de RF y temperatura. La formación de las películas depende en gran medida de estos parámetros, por ejemplo, la formación de películas amorfas se ve favorecida a altas velocidades de crecimiento y bajas temperaturas de sustrato, ya que la llegada de

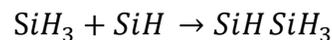
los precursores es mayor a la difusión en la superficie dando menor tiempo al acomodo estructural.

Técnica PECVD para depósito de silicio polimorfo

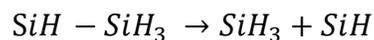
Como se ha mencionado, el proceso PECVD es muy complejo de describir debido a la naturaleza del plasma (proceso fuera del equilibrio termodinámico). Sin embargo, se han logrado ciertos avances en la descripción del mecanismo de formación películas delgadas (Bao & Truhlar, 2016).

Lo primero que ocurre dentro del plasma es que las molécula y átomos al verse sometidos al campo eléctrico se ionizan formando radicales iónicos e iones. Las siguientes son reacciones de ionización propuestas dentro de un plasma con precursor silano SiH_4 , de acuerdo a un estudio teórico realizado por Z. Marvi et. Al (Marvi, Xu, Foroutan, Ostrikov, & Levchenko, 2017) se describen varios pasos para el depósito de silicio amorfo.

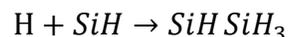
Adsorción



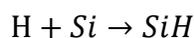
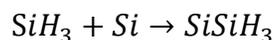
Desorción



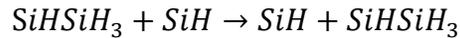
Abstracción de H y SiH_3



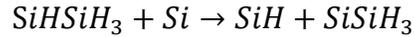
Adición de SiH_3 e H



Intercambio de SiH₃



Quimisorción de SiH₃ adsorbido



Ion sputtering



Para el depósito del Si-a el modelo más aceptado es que los precursores principales son los radicales SiH₃ que se ven adsorbidos por la superficie del sustrato donde se van formando los enlaces Si-Si, posteriormente se llevan a cabo reacciones superficiales, este proceso se ilustra en la figura 19.

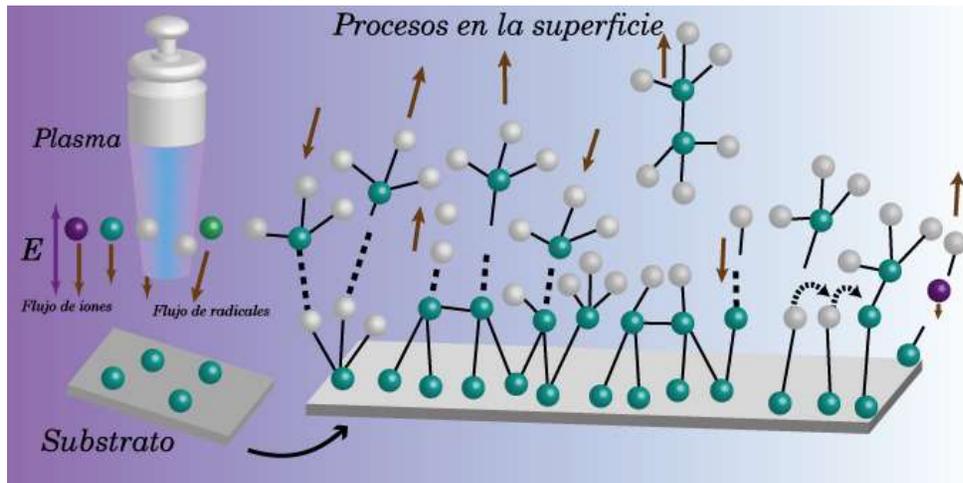


Figura 19. Proceso de PECVD en el plasma. (Kim, Johnson, Kazanskii, Khenkin, & i Cabarrocas, 2016)

Otros estudios han mostrado que el proceso de depósito del Si(H)-pm es un tanto diferente. El mecanismo propuesto es que en el plasma se crean cúmulos cristalinos de silicio los cuales posteriormente caen al sustrato dentro de la red amorfa (Kim, Johnson, Kazanskii, Khenkin, & i Cabarrocas, 2016). Esto debido a las condiciones en las cuales se realiza el depósito las cuales son cercanas a las de formación de polvos (i Cabarrocas R. , 2000), la figura 20 esquematiza los órdenes de magnitud de los tamaños de estas partículas.

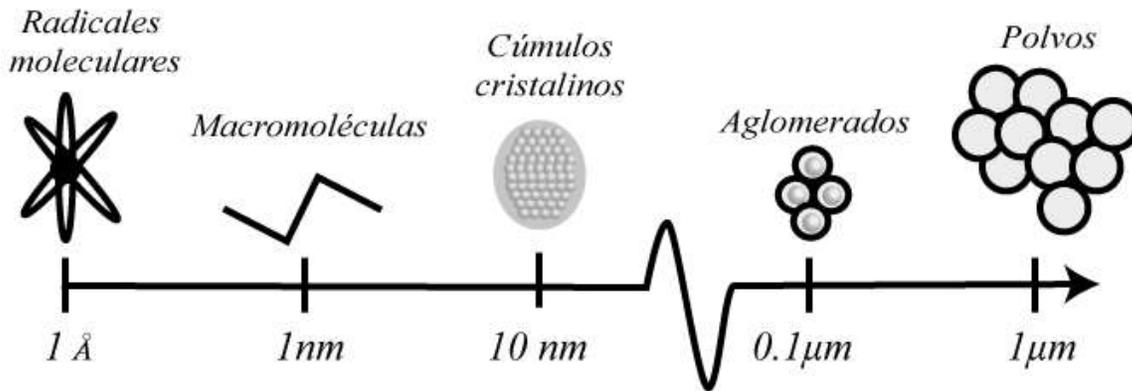


Figura 20. Tamaños de partícula de diferentes materiales. (i Cabarrocas R. , 2000)

Hasta ahora no existen muchos estudios en donde se utilice como gas precursor al diclorosilano (DCS) como fuente de silicio para generar Si(H)-pm. Una de las principales razones del poco uso del DCS como precursor es que durante el proceso PECVD no sólo se generan las especies propuestas en el mecanismo del silano, además de estas especies, se generan radicales clorados los cuales dificultan el proceso de impurificación del Si(H)-pm. Para poder desplazar el equilibrio a la formación de Si(H)-pm, es necesario insertar un exceso de H₂ en el medio de modo que se propicie la formación de HCl y de esta forma se facilite la obtención de Si(H)-pm.

Uno de los objetivos del presente trabajo tiene como finalidad encontrar condiciones óptimas para generar un material que pueda ser utilizado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Evaporadora

El contacto metálico en un dispositivo fotovoltaicos es uno de sus componentes principales. Una de las formas más eficientes para crear estos contactos consiste en el depósito de un metal conductor sobre un sustrato mediante evaporación.

Una forma de evaporar metales es utilizando corriente directa la cual pasa a través de un material con un alto punto de fusión y sobre el cual se coloca el metal que se desea evaporar. Se genera un alto vacío en el sistema con el fin de reducir el punto

de ebullición del metal y posteriormente se comienza a pasar corriente en el sistema para que por efecto Joule-Thompson haya un calentamiento. En los dispositivos desarrollados se utilizaron contactos de aluminio.

Pulverización iónica (Sputtering).

La técnica de pulverización iónica consiste en la eyección de átomos de un blanco que puede ser líquido o sólido a través del bombardeo con partículas de muy alta energía comúnmente iones. El resultado de las colisiones de los iones con el blanco es el depósito de una película delgada sobre un sustrato (figura 21).

La pulverización iónica es iniciada con el bombardeo de partículas con alta energía al blanco. Una forma de generar estas partículas es ionizando un gas. Una vez generados los iones, bombardean al blanco del metal a depositar arrancando átomos metálicos de la superficie del metal que posteriormente llegan a la superficie de sustrato.

Esta técnica resulta útil para crear las rejillas de los dispositivos fotovoltaicos debido a la homogeneidad que se tiene en el depósito. Las rejillas deben de ser homogéneas con el fin de evitar que en el dispositivo se genere cortocircuito.

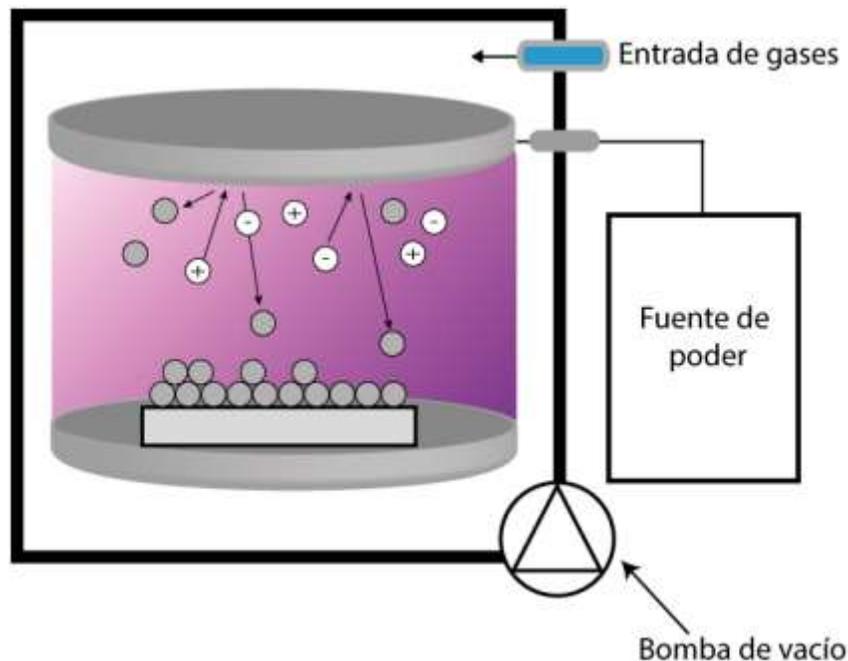


Figura 21. Diagrama básico de un equipo de pulverización iónica

Tratamiento térmico.

Tanto el contacto metálico como la rejilla del dispositivo necesitan tratamiento térmico con el fin de hacer que el metal difunda en el dispositivo y de esta manera aumente la eficiencia del transporte de carga.

Caracterización

Método de cuatro puntas.

La medición de la conductividad de las películas delgadas es importante de realizar puesto que podemos obtener información del grado de impurificación y su fotoconductividad. La medición de la conductividad se realiza de manera indirecta a través de la resistividad del material utilizando la ecuación 4 (Estrella, 2016).

$$\rho = R * \frac{A}{l}$$

Ecuación 4. Resistividad de un material

Donde R es la resistencia, A es el área transversal y l es la longitud. Para poder utilizar la ecuación anterior es necesario obtener una medición de resistencia del material. La forma de medir la resistencia más común es con un multímetro conectado a la resistencia de interés (figura 22). Este método funciona claramente para el caso de resistencias de alto valor ($\sim k\Omega$). Sin embargo, cuando la resistencia a medir es menor ($\sim \Omega$) las resistencias de los cables del multímetro no son despreciables (Estrella, 2016) (Arunkumar, Kumar, & Suresh, 2015).

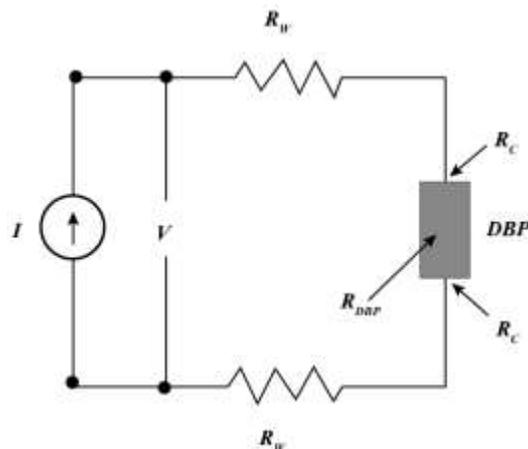


Figura 22. Esquema de medición de resistividad de un dispositivo.

La figura 22 representa el circuito de medición de resistividad de un dispositivo bajo prueba (DBP). R_w es la resistencia de los cables y R_c es la resistencia de los contactos.

En el método de cuatro puntas o método de Kelvin se propone la siguiente configuración para la medición (figura 23). Los voltímetros convencionales tienen valor de resistencias del orden de $M\Omega$ por lo que toda la corriente pasará por el circuito exterior (Gil, 2013).

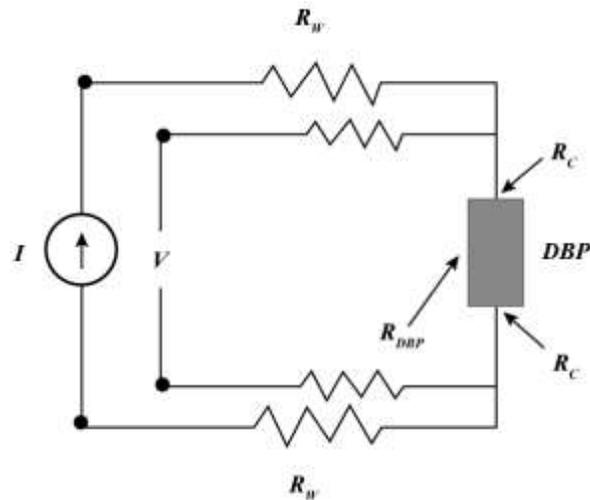


Figura 23, Medición por método de Kelvin

Método de cuatro puntas para películas delgadas.

Si suponemos una película delgada de espesor t y resistividad ρ de extensión infinita en donde aplicamos una corriente I en un punto O obtendremos una corriente radial, en donde al medir la diferencia de potencial entre dos puntos A (a distancia a) y B (a distancia b) de la película dependerá de la distancia al punto de inyección de la corriente.

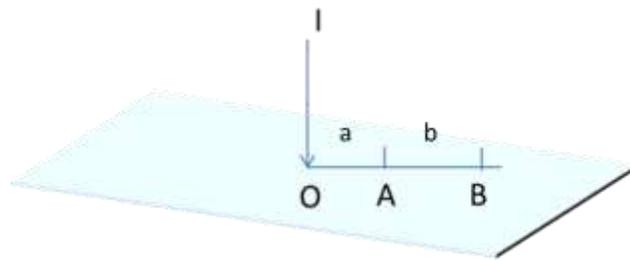


Figura 24. Representación de una corriente que incide en un punto O .

Suponiendo que la distancia es corta, podemos suponer que la diferencia de potencial eléctrico se calcula como:

$$dV = I\rho * \frac{l}{A} = I\rho * \frac{dr}{2\pi r t}$$

Ecuación 5. Potencial entre dos puntos muy cercanos

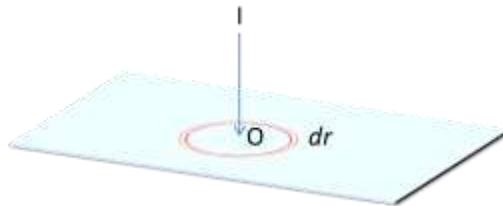


Figura 25. Representación del potencial entre dos puntos muy cercanos

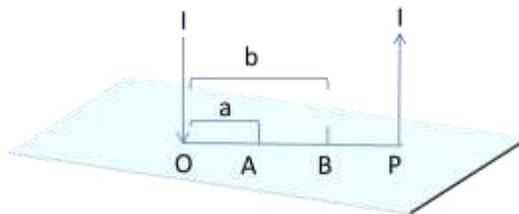
Por lo que:

$$\int_{V_A}^{V_B} dV = \frac{I\rho}{2\pi t} * \int_a^b \frac{dr}{r}$$

$$V = \frac{I\rho}{2\pi t} \ln\left(\frac{b}{a}\right)$$

Ecuación 6. Potencial entre dos puntos a y b

Si por último tomamos la corriente en un punto P, tendremos dos veces el efecto sobre la diferencia de potencial.



Y además al hacer las distancias OA, AB y BP iguales encontramos que:

$$V = \frac{I\rho}{\pi t} \ln(2) \qquad \rho = \frac{V\pi t}{I \ln(2)}$$

Ecuación 7. Resistividad en películas delgadas por el método de cuatro puntas colineales

Microscopía electrónica

La microscopía óptica se basa en magnificar una imagen con ayuda de lentes. Hay de dos tipos: de análisis biológicos y metalográficos. En las muestras de análisis biológicos, la luz pasa a través de la muestra por lo que se necesitan muestras delgadas. En las muestras observadas por método metalográfico la imagen observada es la luz que es reflejada en la muestra. Debido a la naturaleza de la luz visible, cuyas longitudes de onda que van de los 390 nm a los 800 nm, no es posible observar objetos con tamaño inferior a estas longitudes. Esto representa un límite físico para la microscopía tradicional basada en la luz visible. Si bien esto podría ser resuelto usando fuentes de luz UV o rayos X las cuales tienen longitudes de onda más cortas, estas longitudes de onda no pueden ser enfocadas con lentes convencionales y el uso de esta radiación podría dañar las muestras, por ello estas técnicas no son frecuentemente utilizadas, aunque recientemente han tenido gran desarrollo (Egerton, 2016).

El científico Louis de Broglie en 1924 descubrió la dualidad onda partícula, donde proponía que las partículas pueden tener un comportamiento ondulatorio, en el cual la longitud de onda sería inversamente proporcional al momento lineal de la partícula. Los electrones tienen una longitud de onda la cual depende de la velocidad que tengan. Por ejemplo, electrones acelerados en 50 V alcanzan una longitud de onda de aproximadamente 170 pm mientras que a 50 keV adquieren una longitud de onda de 5 pm.

Los electrones, a diferencia de los fotones, tienen carga negativa, hecho que los hace susceptibles a campos electromagnéticos, por lo cual pueden ser enfocados hacia una muestra con ayuda de bobinas, en una analogía con los lentes en microscopía óptica.

En la microscopía electrónica los electrones son generados por emisión termiónica de un alambre de tungsteno a alto vacío. El calentamiento produce la emisión de los electrones, ya que, al recibir energía térmica los átomos del filamento, los electrones pueden separarse de su núcleo convirtiéndose en electrones libres. Posteriormente estos electrones son acelerados hacia un ánodo (Salazar, 2014).

Hay dos tipos principales de microscopía electrónica, de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y de transmisión (TEM). Las cuales se diferencian en el tipo de interacción que los electrones tengan con la materia de la muestra.

Microscopía electrónica de transmisión

En esta técnica se observa la transmisión de los electrones a través de la muestra, como su análogo óptico del microscopio de análisis biológico. Por ello también es necesario que la muestra sea delgada, además, debido a que la longitud de onda es del orden de las distancias interplanares en cristales, es posible obtener un patrón de difracción de electrones.

Microscopía electrónica de barrido.

Una desventaja de la microscopía TEM es que las películas que no son lo suficientemente delgadas, sufrirán antes otra interacción ya sea una dispersión o absorción. La microscopía SEM en analogía con el microscopio metalográfico forma una imagen con ayuda de los electrones “reflejados de la muestra” (figura 26).

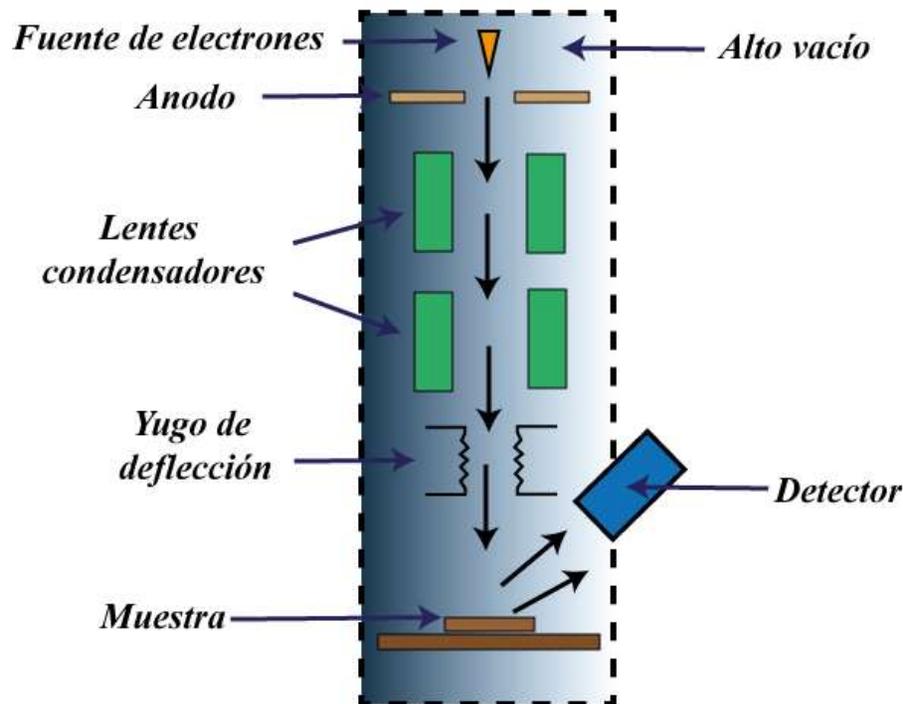
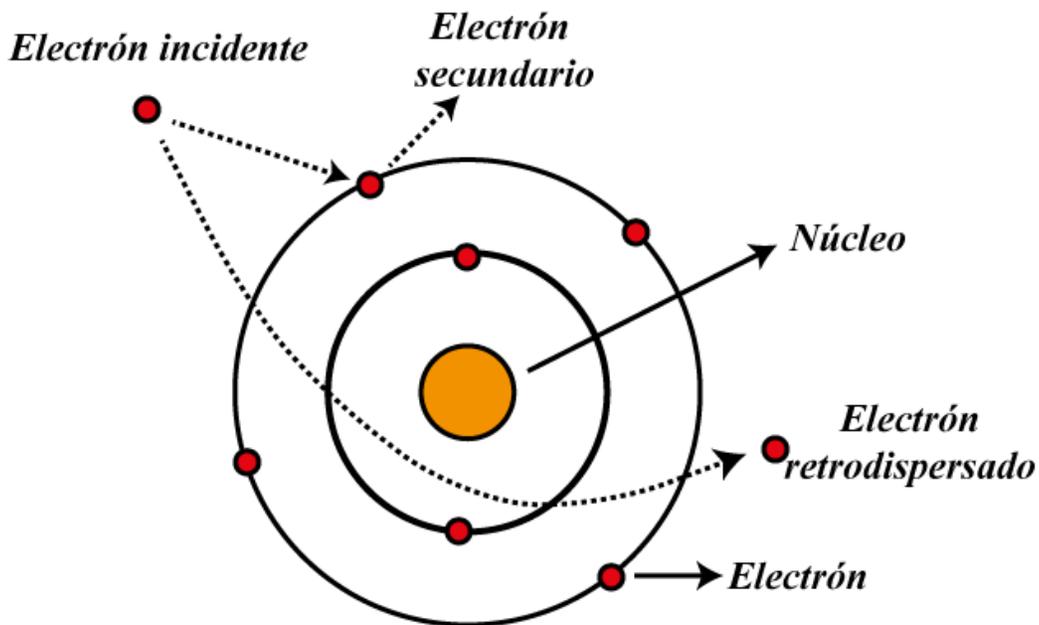


Figura 26. Diagrama básico de un equipo de microscopía electrónica de barrido

Existen dos interacciones principales electrón materia que ocurren (figura 27):

- La retrodispersión, que ocurre cuando el electrón es reflejado de la superficie de la muestra
- La absorción, que da lugar a que electrones de la muestra sean emitidos. Los electrones emitidos son llamados electrones secundarios (Arunkumar, Kumar, & Suresh, 2015).



*Figura 27.*Fenómenos electrónicos presentes en la microscopía electrónica de barrido

Los electrones secundarios se emiten en un amplio intervalo de energías, lo que dificulta el obtener información de ellos. Debido a lo anterior se utilizan bobinas, las cuales crean una punta de electrones que hace un escaneo en el plano xy dando información específica de cada zona escaneada (Egerton, 2016).

En la microscopía SEM, las imágenes son generadas principalmente por la recuperación de información de los electrones secundarios los cuales son también atraídos por un ánodo, para pasar después al detector y ser analizados.

Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Un haz de electrones también puede provocar una emisión de rayos X en la muestra. Estos pueden originarse por dos causas: La primera es que el electrón puede interactuar con el núcleo atómico y, debido a interacción tipo Coulomb, puede

perder energía al desacelerar. Esta energía es emitida como fotones (Bremsstrahlung) (Universidad de Málaga, 2011). Otra forma de emitirlos es por interacción electrón-electrón donde el electrón incidente (con energía E_0) transfiere parte de su energía ($E_0 - \Delta E$) para expulsar un electrón (con energía $E = \Delta E - E_{\text{capa}}$) de las capas internas. Al ocurrir esto, un tercer electrón emitirá un fotón para relajarse al estado de menos energía que desocupó el electrón emitido. Estos fotones tienen energías características para cada átomo (Universidad de Minnesota, 2013).

La técnica EDS consiste en determinar los elementos presentes en una muestra a partir de los rayos X característicos emitidos. En el espectro obtenido se puede identificar las transiciones de acuerdo a la capa del electrón relajado. Un electrón relajado de la capa L a K sería una transición $K\alpha$; de la capa M a K sería transición $K\beta$; de capa M a L, $L\alpha$ (figuro 28).

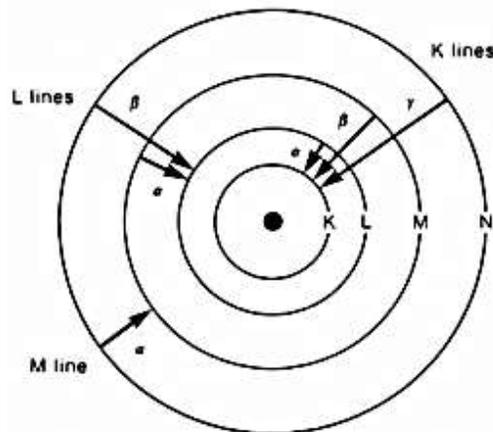


Figura 28. Transiciones electrónicas EDS

- Los elementos ligeros producirán rayos X de la línea K solamente.
- Los elementos intermedios producirán rayos X de las líneas L o K.
- Los elementos pesados producirán rayos X de las líneas M o L.

La información obtenida puede ser procesada mediante software que realizan un análisis cuantitativo de la muestra y arroja resultados en forma de porcentajes atómicos y en peso.

Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) es una técnica que nos permite ver y medir estructuras superficiales. Esta técnica puede emplearse en una gran variedad de materiales; tan duros como la superficie de un metal o tan suaves como células humanas. Debido a esta versatilidad, también es empleado por diversas disciplinas como la física, la química y la biología.

El funcionamiento no se basa en enfocar luz como los microscopios ópticos, o haces de electrones como la microscopia electrónica. El microscopio de AFM consiste en medir las interacciones de una punta aguda con la superficie de la muestra a analizar. La punta, al realizar un barrido lineal de una muestra obtiene un perfil, después de obtener diversos perfiles puede construir un mapa de elevaciones de la muestra (Peter & Paul, 2010).

El microscopio AFM consiste en una punta puesta en un brazo el cual está sobre dispositivos piezoeléctricos que son capaces de producir desplazamientos en las direcciones x, y y z. Generalmente estos piezoeléctricos son materiales cristalinos cuya expansión es del orden de 0.1 nm por 1 V aplicado. El equipo cuenta con transductores de fuerza que son capaces de medir fuerzas del orden de 10 pN entre la punta y la muestra (Peter & Paul, 2010).

La punta de un microscopio de AFM interacciona de forma electrostática con la muestra. Estas interacciones son la suma de las fuerzas atómicas y moleculares de la muestra contra las atómicas y moleculares de la punta. Los materiales más comunes empleadas en la fabricación de las puntas son normalmente Si o Si₃N₄ (Ronald, 2016).

Existe un control de retroalimentación, el cual tiene como objetivo mantener la fuerza entre la punta y la muestra de la misma magnitud, para lo cual toma datos del transductor. Cuando el transductor detecta una disminución en la fuerza, el piezoeléctrico en z disminuirá la distancia de separación para tratar de mantener la fuerza constante (Peter & Paul, 2010). El equipo cuenta con un láser que al incidir en la superficie del brazo se refleja hacia un panel xy fotosensible. De esta forma se pueden observar elevaciones en la muestra con una desviación del láser hacia los

cuadrantes I y II. Las depresiones en la muestra se observarían en los cuadrantes III y IV del panel. La figura 29 ilustra el equipo de microscopía de fuerza atómica.

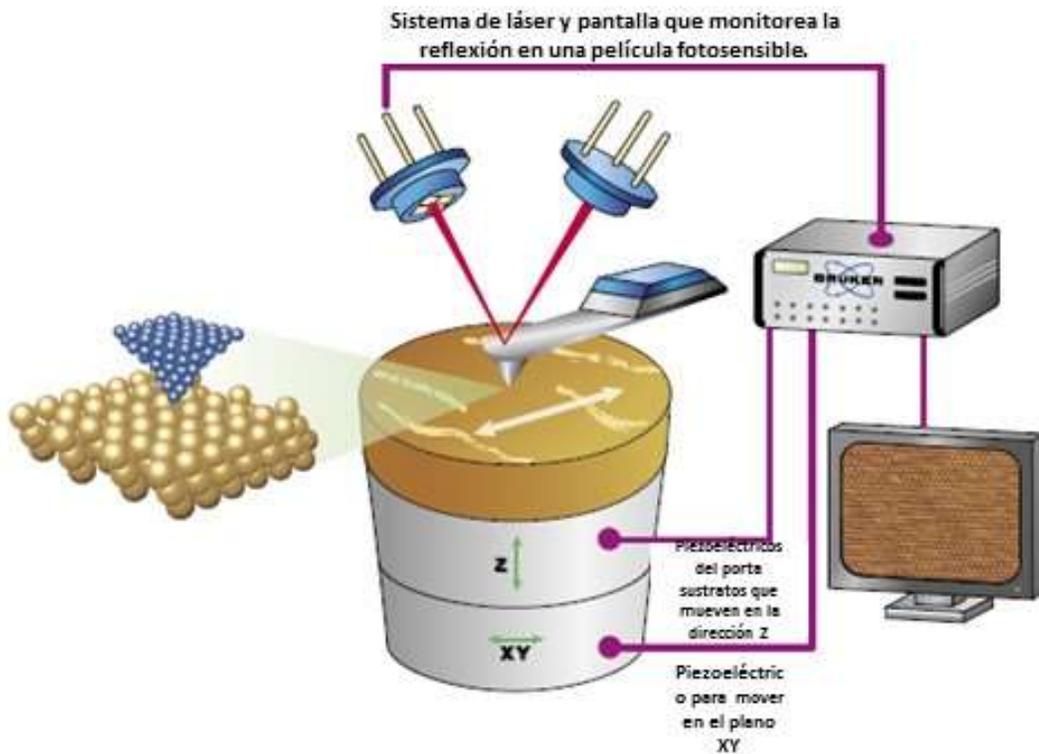


Figura 29. Esquema básico de equipo de microscopía de fuerza atómica.

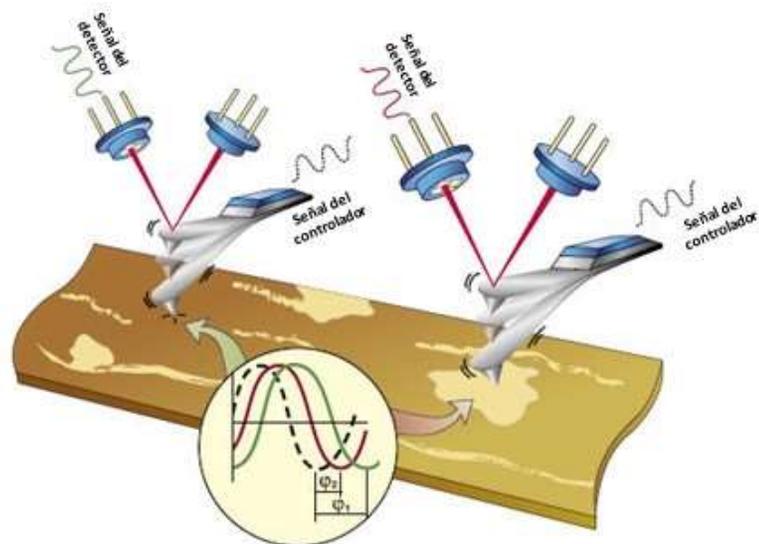


Figura 30. Microscopía AFM en modo tapping

Esta técnica de microscopía funciona en diversos modos divididos en dos principales: de contacto y de no contacto. En modo de contacto la punta recorre bajo contacto la muestra para proporcionar la imagen. En cuanto a los de no contacto existen varios submodos: El modo Tapping (figura 30) consiste en oscilar el brazo en su frecuencia fundamental, esta, al percibir las fuerzas de Van der Waals entre la punta y la muestra, provoca un cierto desfase en su oscilación y la señal emitida se puede traducir en una imagen (Brucker, 2011).

Espectroscopia FTIR

La región del espectro infrarrojo abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 cm^{-1} y 10 cm^{-1} . Los espectros de absorción y emisión de especies moleculares son el resultado de las transiciones de estados de energía vibracionales y rotacionales en las moléculas. La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas como las que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible o de rayos X, la absorción de radiación en el infrarrojo se limita, en gran medida, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Todos los movimientos de vibración de una molécula son una combinación de los que se conoce como modos normales de vibración que son: $3N-6$ para moléculas no lineales y $3N-5$ para moléculas lineales, en donde N es el número de átomos en la molécula.

La energía de cada uno de estos modos normales de vibración está cuantizada y la diferencia de energía entre cada uno de estos estados está dada por la ecuación de Planck.

$$E = h\nu$$

Ecuación 8. Ecuación de Planck.

Por tanto, cuando se irradia una molécula con luz infrarroja y la frecuencia de esta coincide con la frecuencia de vibración de alguno de los estados normales de vibración de la molécula, se produce una absorción de energía. Esto provoca que

ese modo normal de vibración pase a un estado excitado en el que la amplitud y la energía cinética de dicha vibración son mayores que en el estado basal. Utilizando la instrumentación adecuada es posible aprovechar este fenómeno de absorción de radiación para caracterizar adecuadamente a una molécula (Holler, Nieman, & Skoog, 2000).

Caracterización por espectroscopía UV-visible.

La caracterización UV-Vis consiste en emitir radiación electromagnética (dentro del espectro visible y ultravioleta) hacia la muestra. Las ondas dentro del espectro UV-Vis provocan transiciones electrónicas en el material. Los fotones que provocan una transición electrónica son aquellos que fueron absorbidos por el material, mientras que los que pasan a través del material, son transmitidos. Los fotones que no son transmitidos ni absorbidos se conocen como reflejados (Arunkumar, Kumar, & Suresh, 2015)

El espectroscopio compara la intensidad inicial y la intensidad después de pasar por la película y lo expresa como un porcentaje de transmitancia T el cual está relacionado con la absorbancia (ecuación 9).

$$A = -\log(T)$$

Ecuación 9. Absorbancia

El espectro obtenido es una curva que muestra la dependencia de la absorbancia o transmitancia con la longitud de onda incidente. Con la información obtenida podemos darnos una idea de qué tipo de fotones está absorbiendo la muestra. Para el caso de semiconductores, la teoría nos dice que los fotones con energías menores a E_g no serán absorbidos y después del valor del E_g habrá una absorción de los fotones.

Modelo de Tauc

La determinación del E_g óptico es de suma importancia en la caracterización de materiales electrónicos. Esta es la energía necesaria para realizar la transición de la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor.

Las energías del E_g en semiconductores van de aproximadamente 0.5 eV a 4 eV, lo cual es del orden de la energía de la luz visible. Un buen modo de observar la energía que absorben estos materiales consiste en realizar espectroscopia UV-Vis, sin embargo, debido a que en los materiales se pueden presentar impurezas o desórdenes estructurales, no es posible inferir un valor del E_g a partir del espectro de absorción.

Sabemos que el coeficiente de absorción de un material está relacionado con la energía del fotón incidente menos la energía de E_g .

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^n$$

En el caso de transiciones indirectas, que es lo que ocurre en materiales nanoestructurados o amorfos se tiene que considerar la interacción del fonón.

$$\alpha \propto (h\nu - E_g - h\nu_{fonon})^n$$

Este tipo de interacciones son demasiado complejas de estudiar, una forma de hacerlo, es utilizando el método de Tauc, J. el cual propone que el E_g depende las transiciones extrínsecas del material (es decir de los causados por los defectos o desórdenes que generan estados permitidos dentro de la brecha) reflejado en el coeficiente de absorción y de la energía de los fonones absorbidos (Tauc, 1968).

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Ecuación 10. Modelo de Tauc para semiconductores amorfos

Dónde:

- h es la constante de Planck.
- v es la frecuencia de onda.
- α es el coeficiente de absorción.
- A es una constante.
- E_g es el gap óptico.
- n depende del material
 - Transición directa permitida: 1/2

- Transición directa prohibida: 3/2
- Transición indirecta permitida: 2
- Transición indirecta prohibida: 3

La constante A refleja las transiciones en las colas de banda, es decir, transiciones debido a los defectos estructurales.

El coeficiente de absorción es de suma importancia, pues se sabe que la absorción de los fotones ocurre a $1/\alpha$. Por ello cada fotón tiene una longitud diferente de absorción.

$$\alpha = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) * \frac{1}{d}$$

Ecuación 11. Coeficiente de absorción

- d es el espesor de la muestra.

Y si además sabemos que:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Ecuación 12. Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda.

- k es el coeficiente de extinción
- λ es la longitud de onda

El modelo de Tauc consiste en graficar $(h\nu\alpha)^{1/n}$ en función de $h\nu$, en donde el punto de $(h\nu\alpha)^{1/n} = 0$ corresponde con el valor del E_g para la región lineal del gráfico antes del primer punto de inflexión.

OBJETIVOS

General

Analizar las propiedades ópticas, electrónicas y morfológicas de películas delgadas de silicio polimorfo intrínsecas e impurificadas sintetizadas por la técnica de depósito químico en fase vapor asistida por plasma haciendo la variación de parámetros de crecimiento.

Particulares

- Realizar los depósitos de acuerdo a la matriz de trabajo, en sustratos de vidrio y silicio cristalino.
- Realizar la caracterización de las películas intrínsecas por las técnicas de espectroscopia IR, y microscopías SEM, TEM y AFM.
- Realizar el análisis de datos obtenidos de las mediciones de caracterización.
- Fabricar un dispositivo fotovoltaico con los materiales obtenidos y caracterizarlo por la técnica de espectroscopía de UV-Vis y la obtención de la curva I-V de los dispositivos.

HIPÓTESIS

- Si el material intrínseco es adecuado para la impurificación, al depositar una película tipo n sobre un sustrato tipo p se generará una unión PN y una diferencia de potencial dentro de la unión, por lo que en iluminación será visible una diferencia de potencial de circuito abierto la cual estará asociada con el grado de impurificación.
- La presencia de argón durante el crecimiento de las películas afectará la morfología y la composición química de las películas.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Limpieza de los sustratos

Para los experimentos de depósito se utilizaron sustratos de vidrio y de silicio. Los sustratos de vidrio permiten medir el espectro visible-ultravioleta del material mientras que los sustratos de silicio permiten hacer mediciones de espectroscopia infrarroja y si se utiliza silicio dopado tipo n o p se puede formar la unión PN. Para que los sustratos puedan cumplir su función es necesario un proceso de limpieza adecuado, el cual se describe a continuación (Salazar, 2014).

Inspección visual de los sustratos. En el caso de que los sustratos presenten partículas de polvo, se limpian utilizando jabón y agua corriente, posteriormente se secan utilizando aire comprimido.

Fase de desengrase. Concluida la primera fase de limpieza se colocan los sustratos en un recipiente con tricloroetileno, el cual se agita en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Concluido este tiempo los sustratos se secan utilizando nitrógeno gaseoso.

Fase de disolución de compuestos orgánicos. Concluida la fase de desengrase los sustratos se colocan en un recipiente con acetona y se agitan en un baño ultrasónico durante 5 minutos con el fin de eliminar las posibles trazas de compuestos orgánicos remanente en la superficie (tricloroetileno y grasa).

Fase de decapado de la superficie (eliminación de óxido nativo en los sustratos de silicio). Este proceso solo se realiza con los sustratos de silicio terminadas las fases anteriores. Se colocan los sustratos en un recipiente de plástico el cual tiene en su interior una disolución P (cuya composición es: H₂O: HNO₃: HF; 100:10:1) y se ponen en agitación durante un minuto, concluido el tiempo de agitación se enjuagan los sustratos con abundante agua desionizada y se secan con nitrógeno de alta pureza.

Fase de eliminación de moléculas de agua. Como paso final de la limpieza se colocan los sustratos en un recipiente con alcohol isopropílico y se agitan en un

baño ultrasónico durante 5 minutos, posteriormente se secan los sustratos con nitrógeno de alta pureza.

Depósito de silicio e impurificación tipo n.

Utilizando un equipo PECVD diseñado en conjunto con la empresa mexicana Intercovamex, se depositaron las películas delgadas de Si(H)-pm. Una vez obtenidas películas que presentaran buenas propiedades de transporte, se procedió a hacer la impurificación de las mismas; para ello se inyectó durante el proceso PECVD fosfina con el fin de añadir átomos de fósforo a la red de silicio y de esta manera impurificarlo tipo n.

Terminado el proceso de impurificación se procedió a hacer pruebas eléctricas sobre las películas obtenidas, para ello con un multímetro se midió el V_{oc} con y sin iluminación, si el material presentaba efecto fotovoltaico se continuó con el proceso de construcción del dispositivo, en caso contrario se descartaba la muestra y se buscaban nuevas condiciones de trabajo.

Depósito de rejillas de plata por pulverización iónica.

Los depósitos de las rejillas se realizaron con un equipo Cressington modelo 108.

Para el proceso de pulverización se estableció un vacío primario de 0.040 mbar y se utilizó una corriente de 20 mA durante los depósitos. El blanco utilizado fue de plata y el gas ionizado fue argón en todos los casos. El tiempo de depósito para cada rejilla de plata fue de 10 minutos. Con esta configuración del equipo se obtienen rejillas de espesor adecuado.

Además de la rejilla de plata, se depositó una película delgada de oro de entre 5-10 nanómetros como película transparente conductora (TCO), para este depósito se utilizaron las mismas condiciones que para los contactos de plata, pero el tiempo de depósito fue de 12 segundos, ya que con este tiempo garantizábamos que el oro funcionará adecuadamente como TCO.

Tratamiento térmico.

Finalmente, la rejilla y el TCO se sometieron a un tratamiento térmico de 300°C con el fin de que ambos materiales difundieran al seno del dispositivo y se mejoraran las propiedades de transporte del mismo. El tratamiento se realizó en un horno EVELSA modelo HAT-1200.

Construcción del dispositivo fotovoltaico

La construcción del dispositivo fotovoltaico se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Limpieza de los sustratos. (Silicio impurificado tipo p)
2. Evaporación de contacto de aluminio.
3. Tratamiento térmico de los contactos de aluminio. (600 °C)
4. Depósito de la película. (Silicio impurificado tipo n)
5. Depósito de la rejilla de plata
6. Depósito de oro como película transparente conductora
7. Tratamiento térmico de película de oro y rejilla de plata

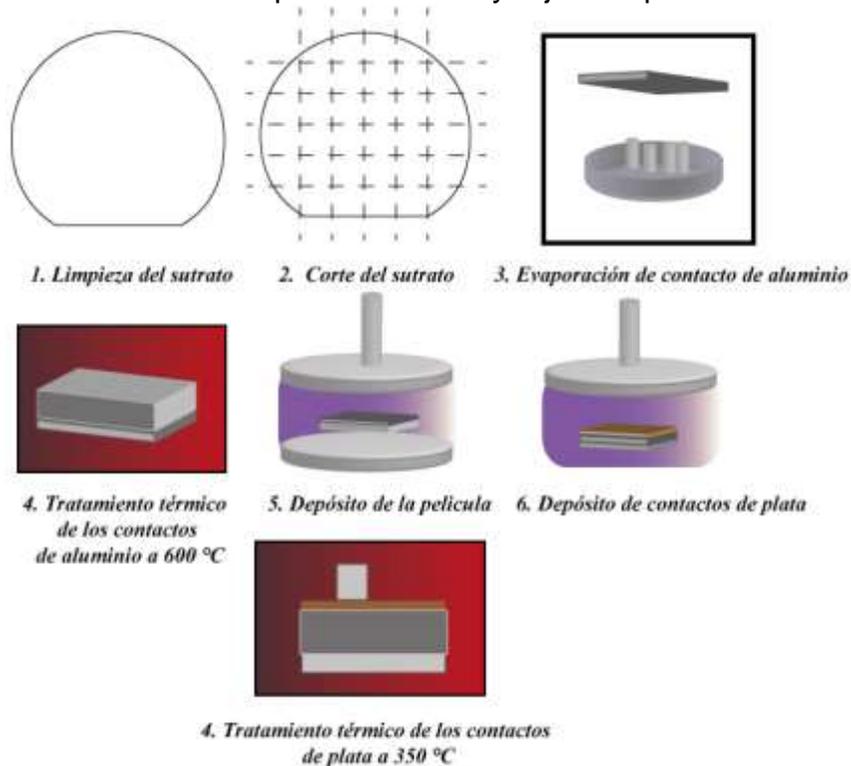


Figura 31. Diagrama de construcción del dispositivo.

Infraestructura

PECVD

El aparato PECVD fue diseñado y mandado a construir en Intercovamex. Consta de dos cámaras metálicas acopladas a los siguientes sistemas:

Válvulas

- (2) Válvulas electromecánicas Hayward

Bombas

- Bomba mecánica Alcatel. Pascal 2021 C2
- Bomba Roots RWAC. M4U150
- Bomba turbomolecular PFEIFFER VACUUM. TIC 250

Medidores de presión

- (2) Convention enhanced Pirani MKS
- Cold cathode Pressure MKS

Controladores de flujo

- (2) MKS Type 247. Cuatro canales.

Controlador de presión

- MKS Series 600 Series

Controlador de temperatura

- Soransen DCS 150-7

Fuente de radiofrecuencia

- Kurt J. Lesker MM-Series R301
- Fig. 1: Entradas y salidas de una cámara de PECV (frontal).

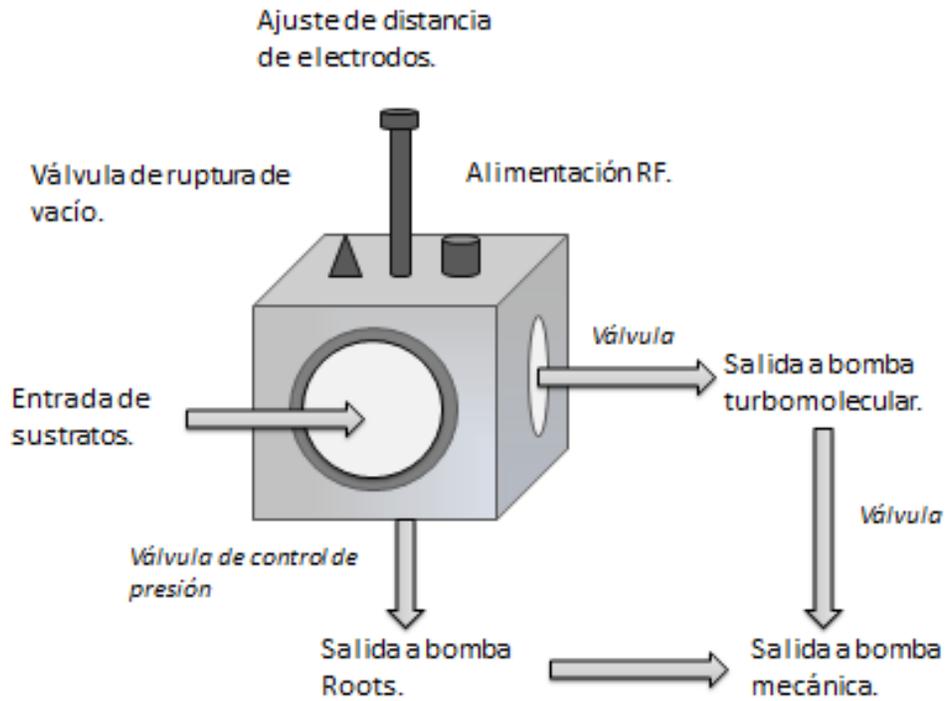


Figura 32. Entradas y salidas de una cámara PECVD (frontal)

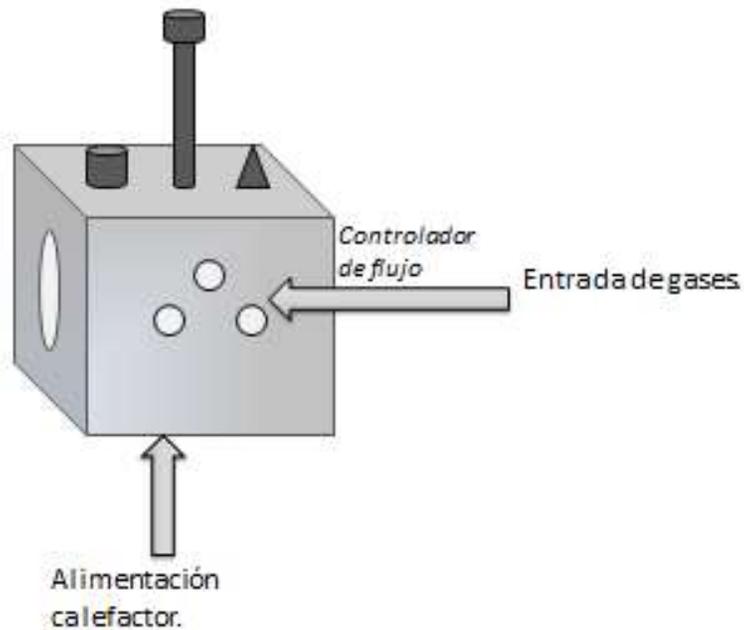


Figura 33. Entradas y salidas de una cámara PECVD (posterior)

RESULTADOS

Se realizaron experimentos previos cambiando el flujo de gases, presión y potencia; además de una revisión bibliográfica para obtener condiciones de trabajo. A partir de ello se propuso un plan de trabajo para realizar diferentes depósitos con el fin de obtener efecto fotovoltaico. Los parámetros fijos de la matriz de trabajo se muestran en la tabla 1.

Parámetro		Valor	Unidades
Potencia		100	Watt
Temperatura		350	°C
Distancia de electrodos		1.5	cm
Flujo de gases	Hidrógeno	100	sccm
	Argón	10	sccm

Tabla 1 Parámetros fijos de crecimiento de las series.

Los parámetros que se variaron fueron las presiones de trabajo y la relación de flujos de DCS y PH₃. La serie con relación de flujo 1:1 DCS/PH₃ se nombró como serie M mientras que la serie cuya relación de flujo DCS/PH₃ fue 1:3 se nombró como N. Es importante mencionar que la fosfina utilizada en este experimento está diluida al 5% en hidrógeno mientras que el diclorosilano es puro, por lo que a pesar de que la relación de DCS/PH₃ parezca alta, la cantidad de fosfina dentro del reactor seguirá siendo baja en comparación con la de diclorosilano. La matriz de trabajo utilizada se muestra en la tabla 2.

Presión\Relación DCS/PH ₃	1	3
750 mTorr	M1	N1
1000 mTorr	M2	N2
1250 mTorr	M3	N3
1500 mTorr	M4	N4

Tabla 2 Parámetros variables de crecimiento de las series M y N.

En este experimento se estudió la influencia que tiene la variación de la presión en la incorporación de fósforo eléctricamente activo a relaciones de flujos fijas.

Espectroscopía UV-Vis

Se realizó la espectroscopía con un Espectrómetro F10-RT-UV FILMETRICS con software FilMeasure 7.11.7. Con los valores de transmitancia se realizó el gráfico de Tauc para calcular el E_g de la muestra N3. El valor obtenido fue de 1.88 eV (ver figura 36). El valor obtenido es aceptable pues, al ser material un ventana, deberá ser los más transparente posible al espectro solar.

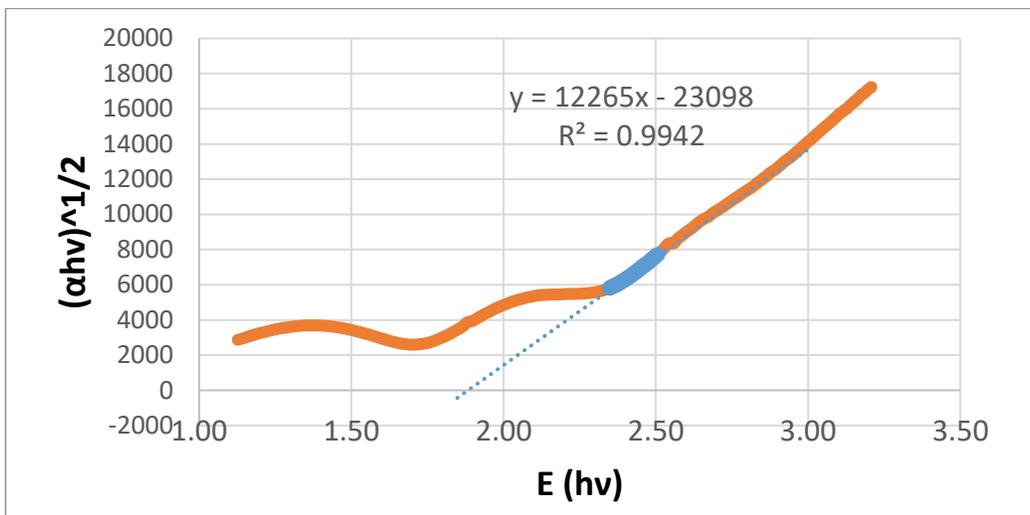


Figura 34. Gráfico de Tauc para cálculo de E_g en la muestra N3

Caracterización eléctrica

Al terminar los experimentos se midió el potencial de circuito abierto (V_{oc}) para averiguar si se había creado la unión PN. Si la unión se forma se observará efecto fotovoltaico y se podrá medir una diferencia de potencial, en caso contrario no será posible medir el V_{oc} . Las diferencias de potenciales obtenidas se registraron en la tabla 3:

Muestra	M	N
1	161 mV	15 mV
2	256-600 mV	180 mV
3	120-600 mV	130 mV
4	-	15 mV

Tabla 3 Resultados de V_{oc} de las series M y N.

Estas mediciones fueron hechas en las muestras justo al salir de la cámara del equipo PECVD y se realizaron con un multímetro Steren Mul-630. Las películas depositadas a 1 Torr y 1.25 Torr presentan mayores valores de V_{oc} . Esto puede ser consecuencia de una mayor incorporación de fósforo en el material depositado o, suponiendo una misma incorporación de fósforo, significaría que hay una menor cantidad de defectos que compensan los electrones extras provenientes de la impurificación.

Posteriormente para medir la curva I-V de las estructuras fabricadas se depositaron por Sputtering rejillas de plata y una película delgada de oro (5 nm) como conductor transparente. Al realizar las mediciones de V_{oc} las diferencias de potencial caían. Esto probablemente debido a la perforación de la película tipo p depositada, que al tener oro encima, provocaría cortocircuito y llevaría V_{oc} a cero. En la mayoría de las películas había una variación del V_{oc} lo que dificultaba obtener un valor concreto. La única película que no presentó disminución de V_{oc} como consecuencia del oro depositado fue N3. Se realizó la curva I-V de la muestra N3, así como la de una repetición del experimento, nombrada como N3b.

En las figuras 34 y 35 correspondientes a las muestras N3 y N3b respectivamente, se observa que las fotocorrientes son pequeñas, esto puede ser atribuido a la falta de tecnología que se requiere para depositar contactos adecuadamente sobre la película. Estas corrientes pequeñas provocarán potencias bajas en los dispositivos fabricados. La tabla 4 muestra los resultados de las pruebas eléctricas de las muestras N3 y N3b. Lo que compete a este trabajo es observar la concentración de fósforo en la película a través de el voltaje de circuito abierto, ya que de esta manera se puede estimar el grado de impurificación del material por lo que se hará énfasis en los valores de diferencia de potencial obtenidos en las películas depositadas.

Muestra	Voc (mV)	Isc (A)	Pmax (W)	Vmax (mV)	Imax (A)
N3	64	1,30E-09	1,95E-11	28	6,90E-10
N3b	18	7,60E-08	3,40E-10	10	3,40E-08

Tabla 4 Resultados de las muestras N3 y N3b.

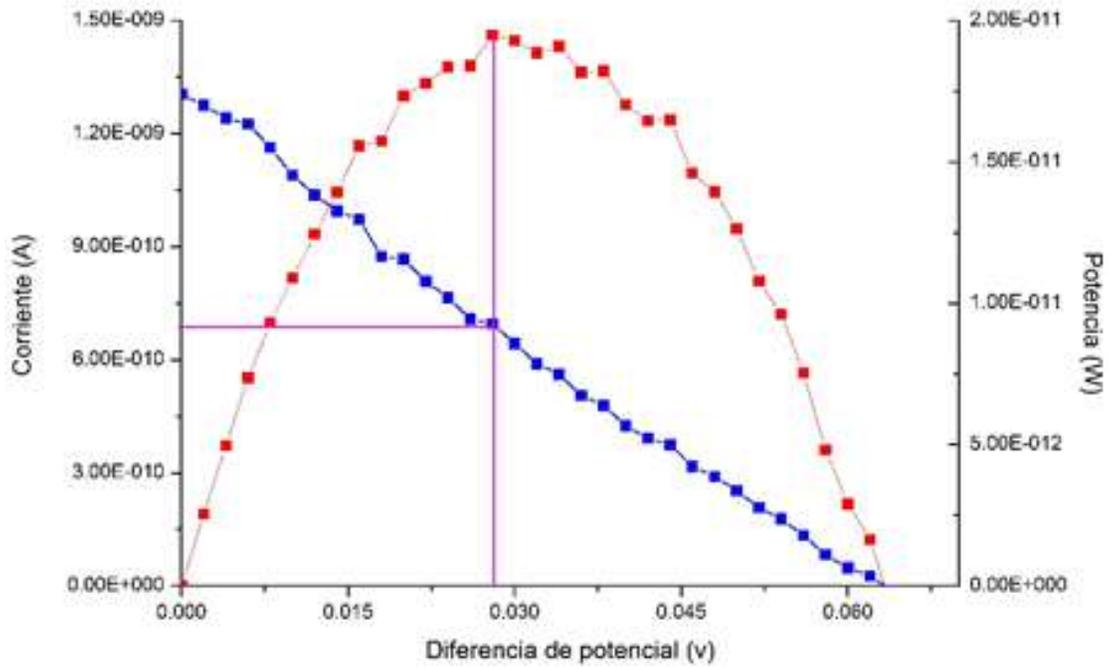


Figura 35. Curva IV de la muestra N3

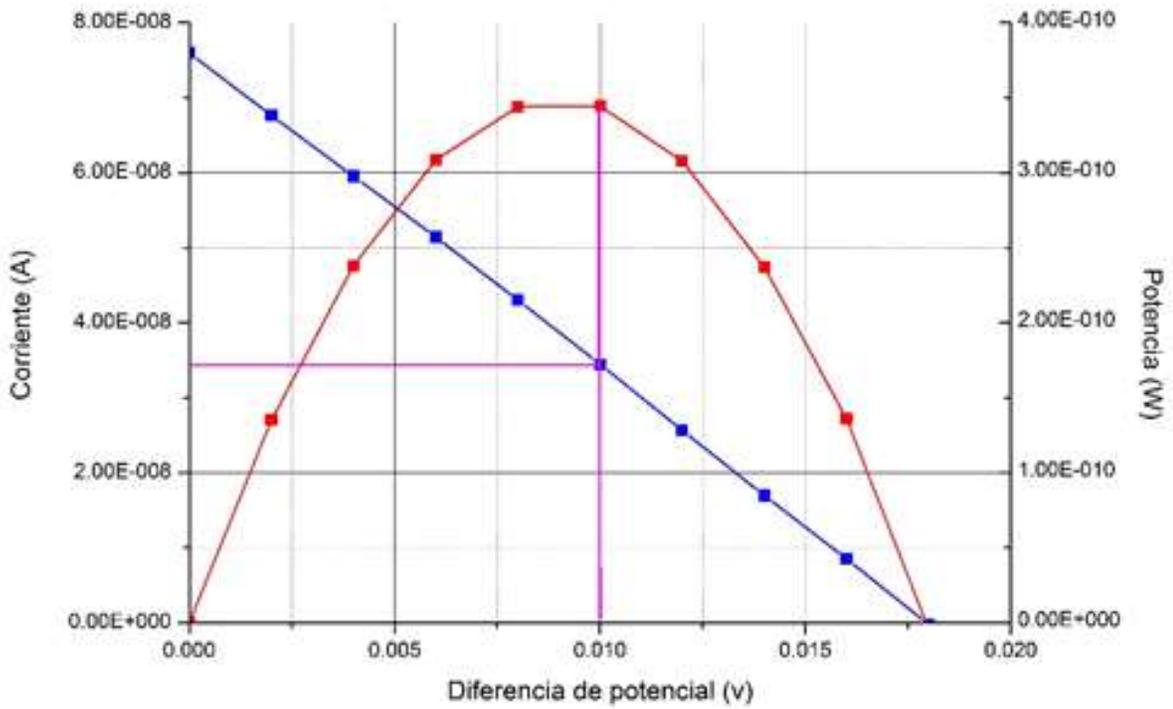


Figura 36. Curva IV de la muestra N3b

Cálculo de la concentración de fósforo en las películas

Para poder calcular la concentración de fósforo en las películas se igualó el potencial de circuito abierto con el potencial de built-in (V_{BI}) (Xiong Chao, 2011). Consideramos esto debido a que, para una unión homogénea, es teóricamente imposible que el V_{oc} supere al V_{BI} . Para una unión heterogénea, aunque es posible teóricamente que $V_{oc} > V_{BI}$, en las mejores celdas reportadas el voltaje de circuito abierto es aproximadamente un 80% del voltaje de built in. Suponiendo que en el material $V_{oc} < V_{BI}$, el cálculo de la concentración de fósforo (C_A), corresponderá a la concentración mínima de fósforo que habrá sido insertada dentro de la matriz de Si-pm.

Para estimar la concentración de fósforo se utilizó la ecuación de potencial de la zona de carga espacial.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \left[\ln \frac{C_D C_A}{C_I^2} \right]$$

Ecuación 13 Voltaje de la zona de carga espacial igualada a V_{oc} .

A partir de la curva de Irvin para silicio cristalino (figura 37) que muestra la dependencia de la resistividad en función de la concentración de impurezas, podemos conocer la concentración de aceptores si conocemos la resistividad del material.

Por medición de cuatro puntas se calculó la resistividad del sustrato (silicio impurificado tipo p). Para ello se utilizó la ecuación 8. El espesor se midió utilizando un vernier y la resistividad se calculó midiendo la diferencia de potencial y la corriente de la oblea de silicio tipo p con un electrómetro (Keithley 410) y una fuente de poder. Con la curva de Irvin se extrapoló el valor de $C_A = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (ver figura 37).

Calculo de la resistividad del sustrato empleando ecuación 8:

$$\rho = \frac{V \pi t}{I \ln(2)} = \frac{V * \pi * t}{4 \text{ mA} * \ln 2} = 1.02 \Omega \text{ cm}$$

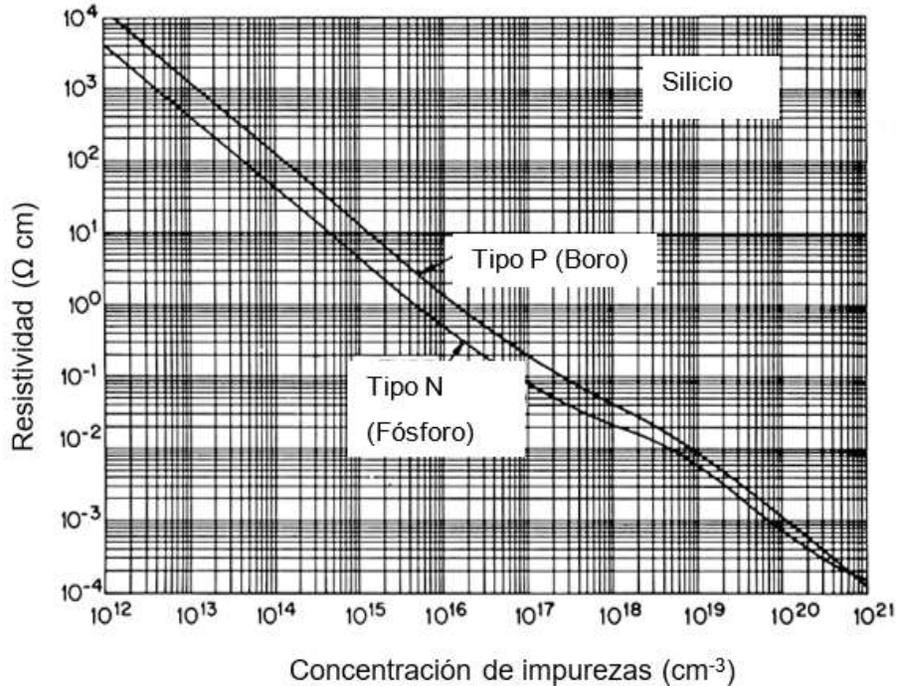


Figura 37. Curva de Irving de Si-c

La concentración intrínseca de portadores (C_i) a 295.15 K está reportada como $6.436 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (Honsberg & Bowden, 2013), por lo que usando la ecuación 3 se procedió a despejar la concentración de donadores obteniéndose los siguientes resultados para la serie de experimentos realizada.

Cálculo de concentración de fósforo utilizando la ecuación 13 y despejando C_D :

$$C_D = \frac{C_i^2}{C_A} e^{\frac{qV_{oc}}{kT}}$$

En las figuras 38 y 39 se aprecia que la muestra crecida a 1 Torr presenta mayor grado de impurificación. Este resultado corresponde al V_{oc} mínimo observado. Es importante mencionar que la lámpara con la cual se iluminaron las muestras corresponde a un 60% de la potencia que podría obtenerse bajo iluminación solar, además de que la luz proporcionada por la lámpara es solo una parte del espectro electromagnético que emite el sol, por lo que los valores estimados de impurificación son menores que los valores que se obtendrían bajo iluminación solar.

Por otra parte, el potencial de la zona espacial de carga generalmente es mayor que el V_{oc} lo que el valor obtenido de impurificación podría ser mayor.

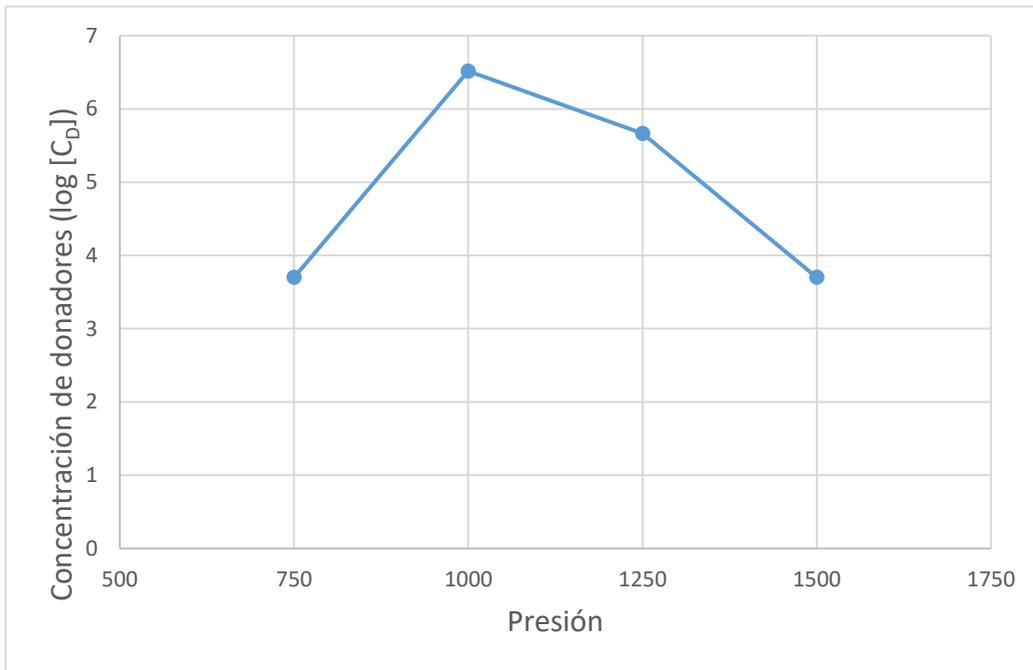


Figura 38. Concentración de donadores en función de la potencia (Serie N)

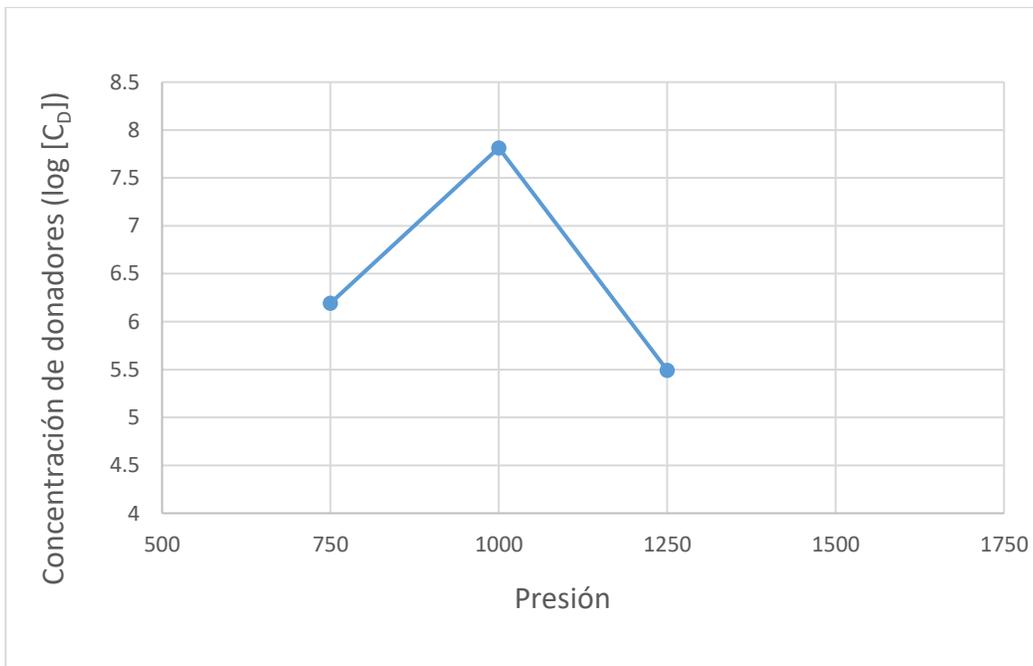


Figura 39 Concentración de donadores en función de la potencia (Serie M)

A pesar de que el Si(H)-pm es difícil de impurificar debido a que existen diversos defectos en la matriz del material que compensa los portadores extras que se pudieran haber insertado en la matriz, los resultados muestran que se lograron añadir hasta casi 10^8 átomos de fósforo eléctricamente activos por cada centímetro cúbico.

La poca homogeneidad de la muestra pudo haber generado un cortocircuito en la celda debido a que si el oro depositado entra en contacto con el sustrato (Si-c tipo p) los electrones encontrarán menos resistencia en el oro por lo que no se puede generar una diferencia de potencial como producto de la iluminación. Debido a esto, se decidió hacer un estudio más detallado de la morfología de las películas depositadas por PECVD. Con base en experimentos anteriores se realizó una nueva matriz de trabajo con el fin de observar el efecto que tiene la potencia de trabajo sobre las películas depositadas. La nueva matriz también analizará el efecto de la presencia de argón en el plasma generado y las caracterizaciones de las muestras incluirán microscopías electrónicas (SEM y TEM) y de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia FTIR.

Para el desarrollo del experimento se tomaron parámetros fijos de trabajo mostrados en la tabla 5.

Parámetro		Valor	Unidades
Presión		600	mTorr
Temperatura		350	°C
Distancia de electrodos		1.5	cm
Flujo de gases	Hidrógeno	100	sccm
	Diclorosilano	7.5	sccm

Tabla 5 Parámetros fijos de crecimiento de las películas de Si(H)-pm intrínseco.

Se variaron los valores de potencia de trabajo y el flujo de argón, a las muestras crecidas en ausencia de argón se nombraron como sería A, mientras que las muestras crecidas con presencia de argón se nombraron como serie B, las

potencias de trabajo bajo las que se realizaron los experimentos se muestran en la tabla 6.

Potencia\Flujo Ar	0 sccm	30 sccm
150 Watt	A1	B1
175 Watt	A2	B2
200 Watt	A3	B3
225 Watt	A4	B4
250 Watt	A5	B5

Tabla 6 Parámetros variables de crecimiento de las películas de Si(H)-pm intrínseco.

Espectroscopía FTIR

Se realizó espectroscopia FTIR con un equipo Nicolet Magna IR 560 a las muestras obtenidas sobre silicio. Para ello se hace una lectura del espectro de una muestra de silicio (sustrato) para hacer una línea base, posteriormente se hace la lectura con la muestra a estudiar y el programa resta automáticamente la lectura del sustrato para obtener el espectro de la película crecida sobre el sustrato. Los resultados fueron corregidos en línea base con el Software Omnic 6.1 y posteriormente fueron normalizados.

La figura 40 muestra el espectro FTIR de las muestras crecidas en ausencia de argón. El pico de menor transmitancia o mayor absorción presente en cada película se encuentra en 1050 cm^{-1} y es atribuido al estiramiento de enlaces Si-O. Esto indica una baja estabilidad de las películas al exponerse al medioambiente. Se ha reportado que la presencia cloro residual dentro de la matriz amorfa induce la formación de enlaces Si-O (J. D., y otros, 2017) debido a que la entalpía de enlace Si-O es menor que la del enlace Si-Cl. Todos los espectros presentan picos en 490 cm^{-1} , estas señales están asociadas a la absorción de fonones en silicio amorfo. Hay otro pico de baja intensidad presente en todos los espectros y se encuentra en 810 cm^{-1} este es asociado al doblamiento de enlaces Si-H, estos resultados indican la presencia de hidrógeno en la red de silicio.

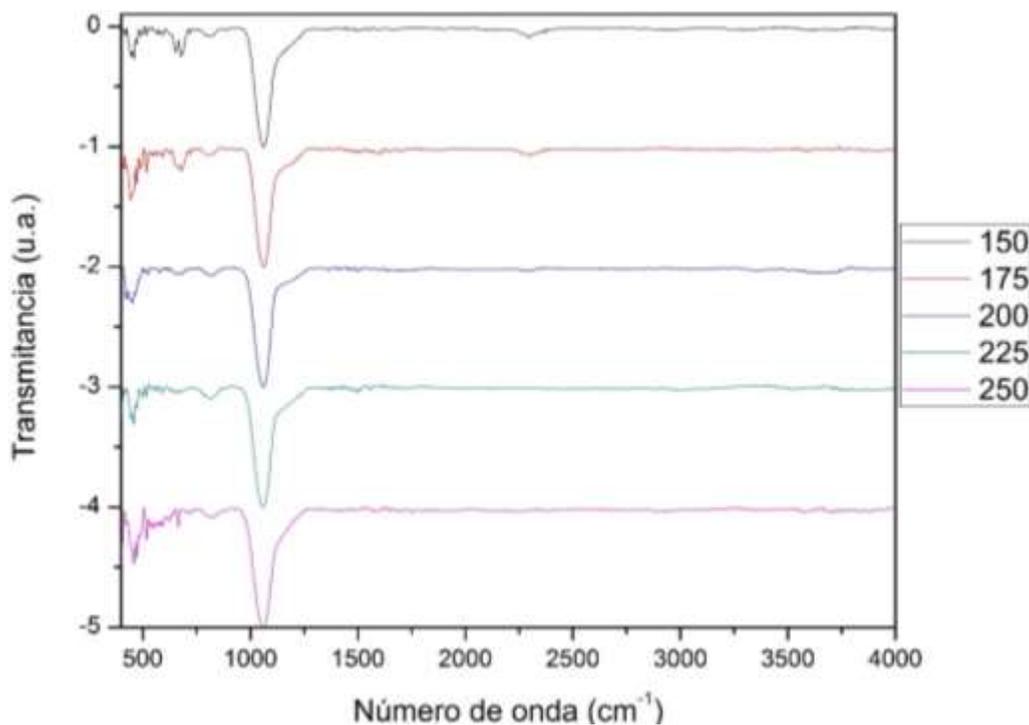


Figura 40 Espectro FTIR de las muestras crecidas 0 sccm de Argón.

Por último, se observan dos picos que disminuyen en su intensidad conforme la potencia aumenta. El primero ubicado en 710 cm^{-1} está asociado al “wagging” de los enlaces Si-H; mientras que el observado en 2250 cm^{-1} está asociado al estiramiento de enlaces Si-H dentro de la matriz amorfa de silicio. Es desfavorable que esta señal (2250 cm^{-1}) aparezca, pues está relacionada con centros de recombinación, los cuales funcionan como trampas de portadores de carga y disminuyen la eficiencia de las celdas fabricadas con estos materiales. La tabla 7 muestra un resumen de los modos de vibración observados en las figuras 40 y 41.

	Número de onda (cm^{-1})	Modo	Fuente
P1	~450	Absorción de fonones en la red	(E. C. & William, 1978)
P2	~710	Si-H “wagging”.	(E. C. & William, 1978)
P3	~810	Si-H “bending”	(E. C. & William, 1978)
P4	~1050	Si-O “stretching”	(Ibarra, 2016)
P5	~2250	Si-H “stretching”*	(Ibarra, 2016)

Tabla 7. Modos normales observados en las muestras.

Al igual que en las muestras sintetizadas a flujo de 0 sccm de argón, en la figura 41 que corresponde a las muestras crecidas con flujo de argón, se observa que en cada espectro aparece un pico en 1050 cm^{-1} , lo que indica la presencia de oxígeno en las películas. La presencia de óxido de silicio en la película no es deseable debido a que este material presenta una alta resistividad, lo que afecta en la construcción del dispositivo. Además, podemos observar los picos atribuibles a enlaces Si-H. Al igual que en las muestras crecidas en ausencia de argón se observa el mismo fenómeno de disminución de la intensidad en el pico a 2250 cm^{-1} , lo cual es indicativo de que hay menor concentración de hidrógeno en la red amorfa conforme la potencia aumenta.

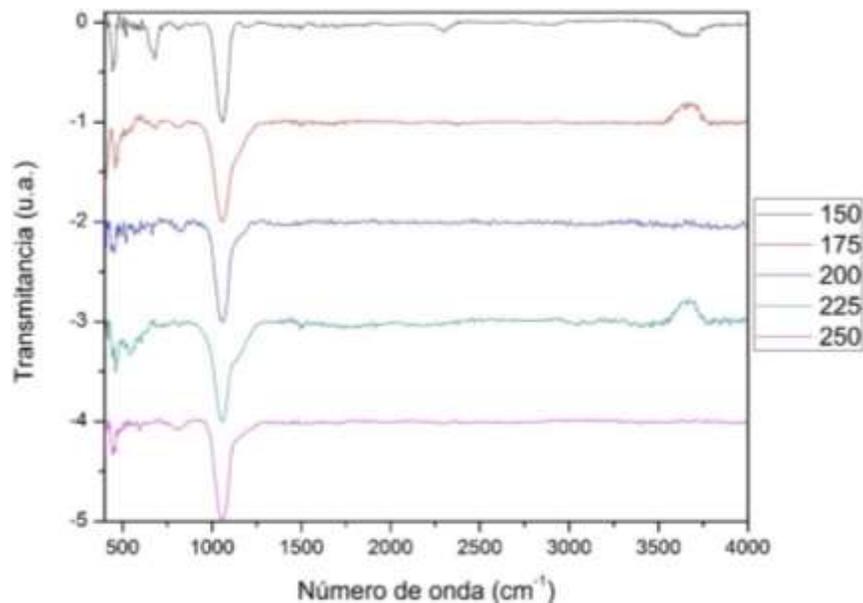


Figura 41 Espectro FTIR de las muestras crecidas 30 sccm de Argón.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM).

La figura 42 muestra las micrografías de las muestras crecidas en ausencia de argón, en ella no se observan estructuras definidas. A través de las imágenes obtenidas de sección transversal se intentaron obtener los espesores de cada película depositada, sin embargo, debido a que la película era muy delgada no se pudieron obtener valores confiables de estos (ver tabla 8).

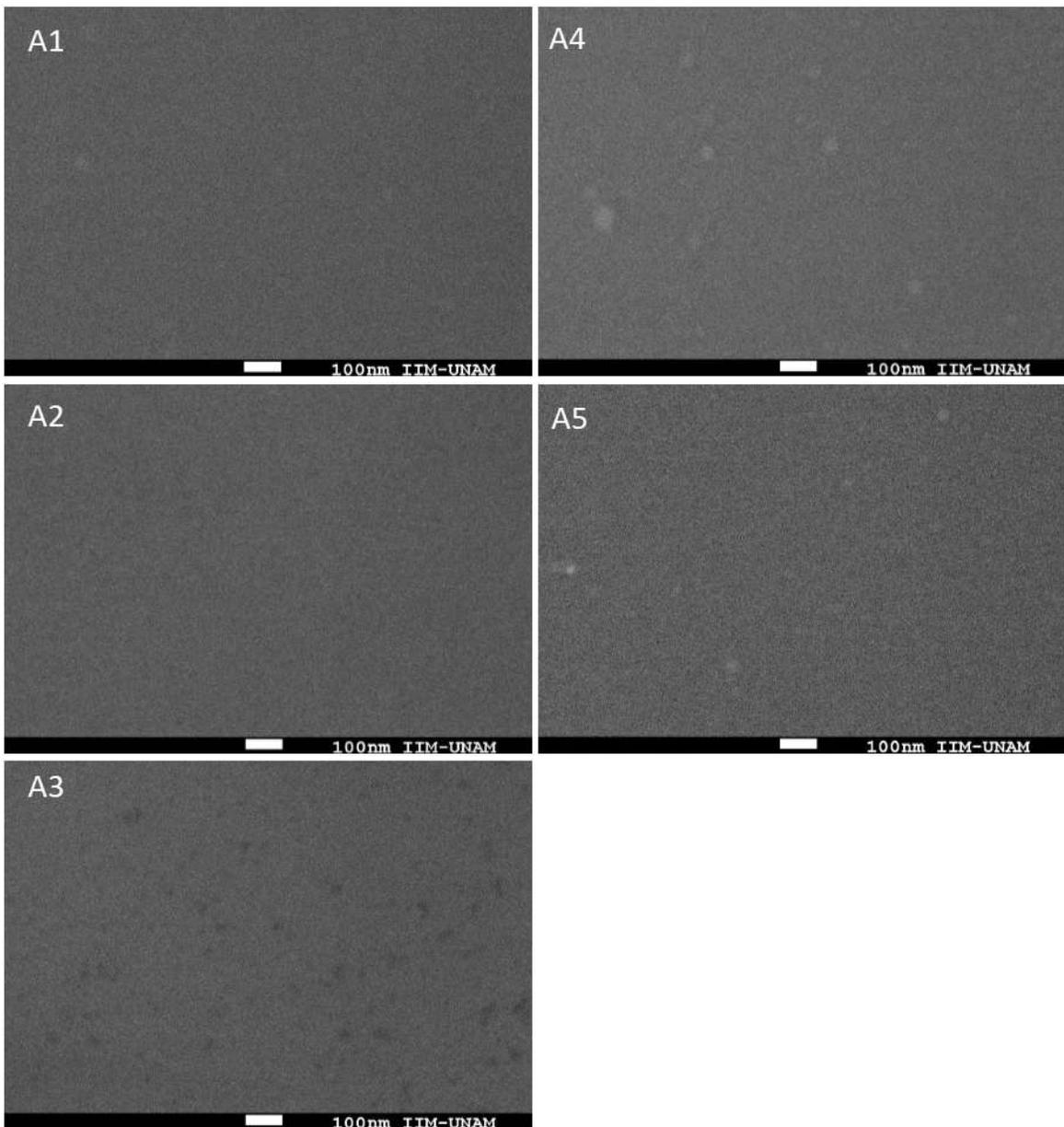


Figura 42. Micrografías SEM de las muestras crecidas sin flujo de argón.

La figura 43 muestra las micrografías de las películas depositadas en flujo de argón. Las micrografías de B1 a B3 no presentan detalles relevantes como para poder realizar una descripción, en la micrografía B4 se comienza a apreciar relieve, aunque es difícil asegurar que corresponda a alguna estructura cristalina. La micrografía B5 muestra la formación de nanoestructuras que tienen un tamaño aproximado de $32 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Al igual que en la serie anterior se obtuvieron

imágenes de sección transversal para medir el espesor de las películas las cuales presentan grosores de entre 37 y 60 nm (ver tabla 8),

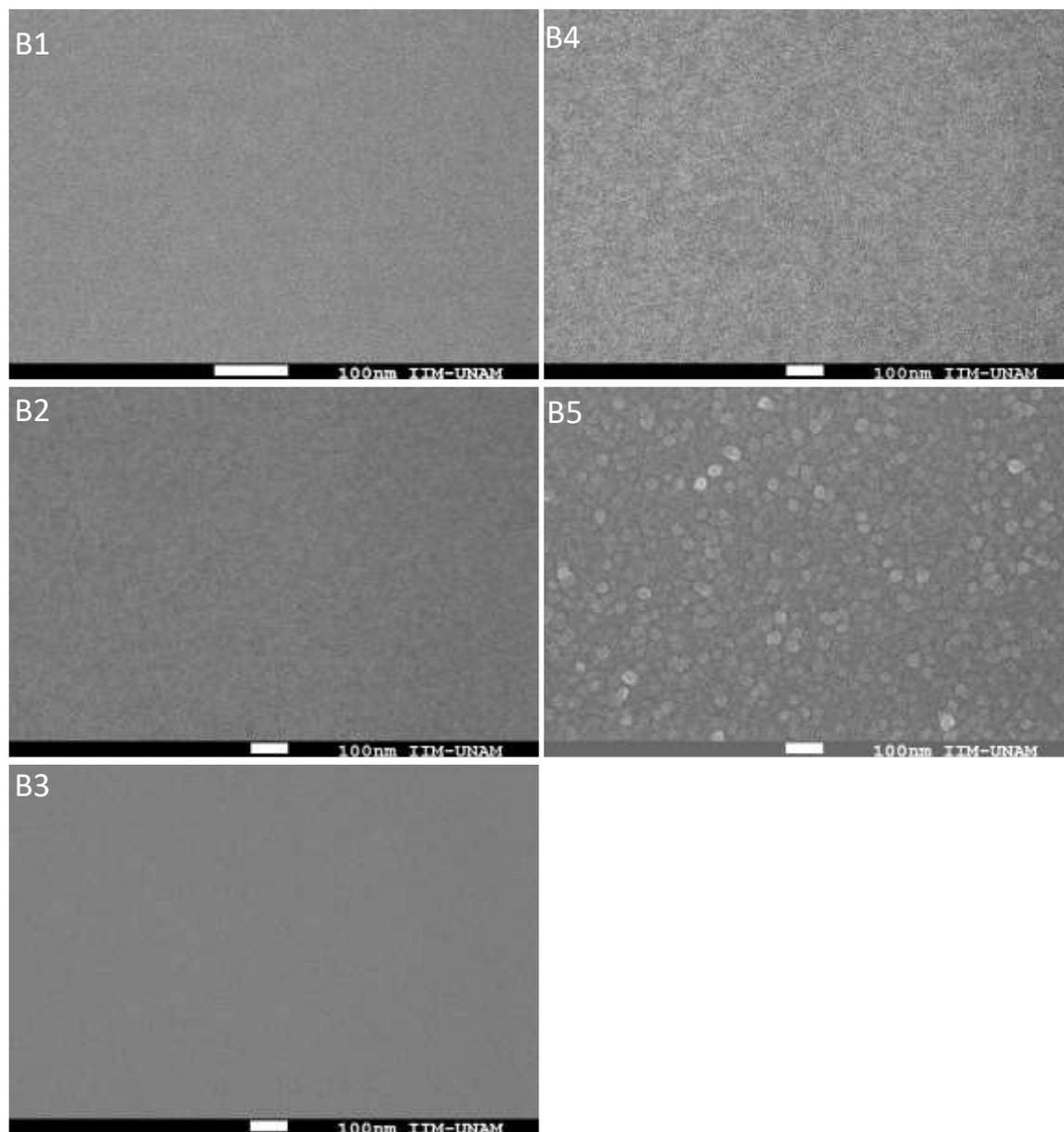


Figura 43. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras crecidas a flujo de 30 sccm de argón.

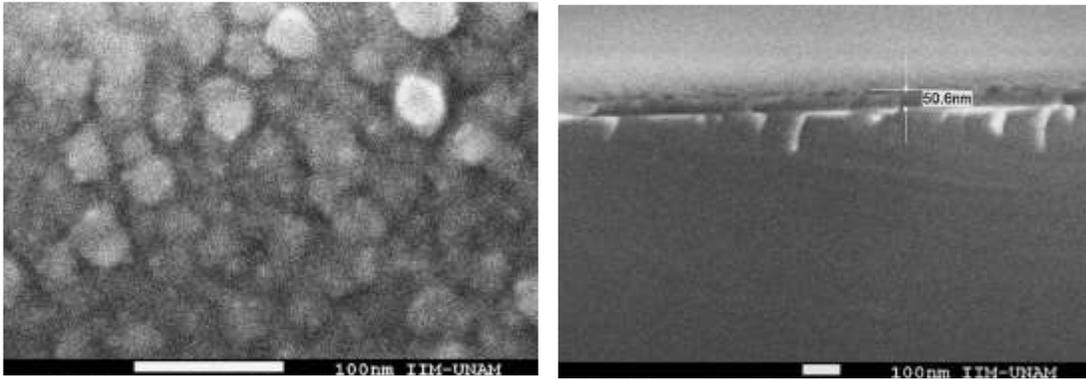


Figura 44. Micrografías en vista frontal y sección transversal de la muestra B5 (250 W y 30 sccm Ar).

Al observar las nanoestructuras en B5, se realizó microcopia TEM de esta muestra para tratar de identificar cristales en la película.

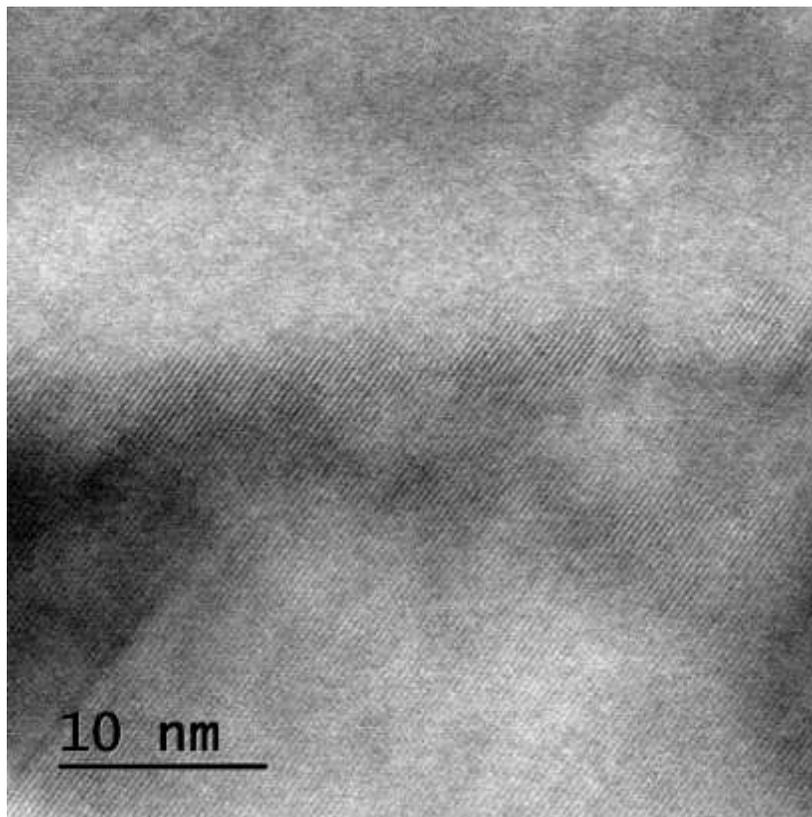


Figura 45. Micrografía TEM película B5.

Como se puede apreciar en la figura 45, la cual es una micrografía de la muestra B5, no hay un límite regular entre la interfase Si-c con Si(H)-pm, sin embargo, en

otras zonas del depósito se observan regiones cristalinas lejos de la interfase (ver figura 46).

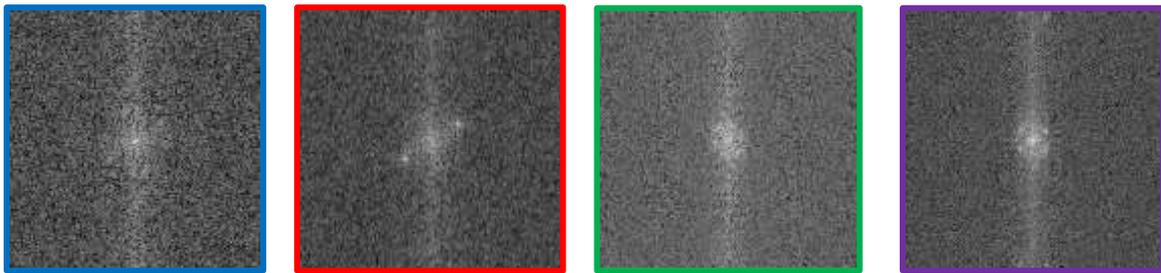
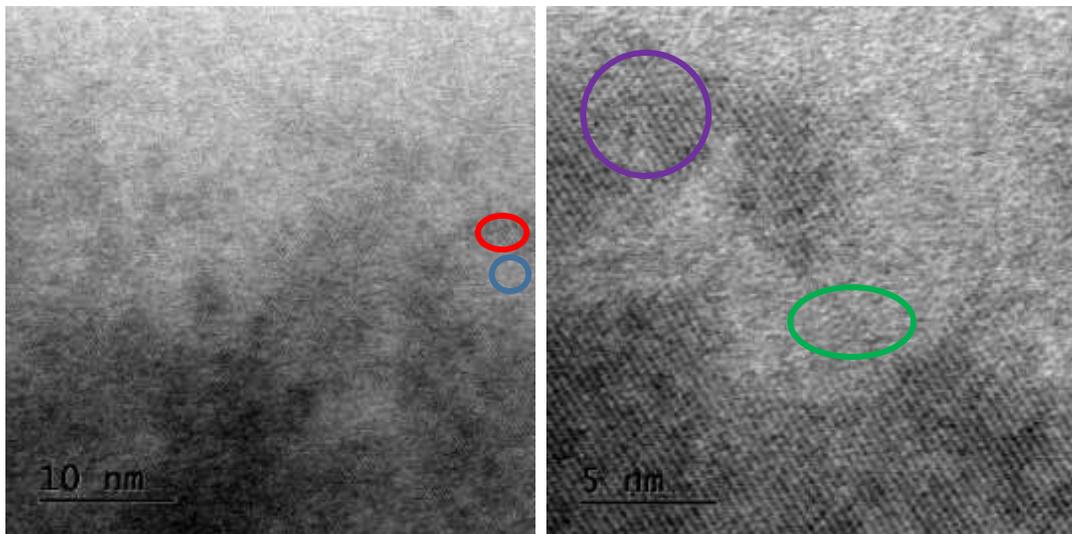


Figura 46 Micrografías TEM de A5 con análisis FFT de zonas amorfas y cristalinas.

Como se puede observar existen zonas donde no se encuentran planos cristalográficos, y existen otras donde si los hay. Esto indica que dentro de la matriz amorfa crecieron cristales de Si lo cual es muestra de que se obtuvo un material polimorfo.

Se realizó la caracterización por microscopía TEM de la película B4, en la cual se apreciaban estructuras similares a B5, la figura 47 muestra una micrografía de B4.

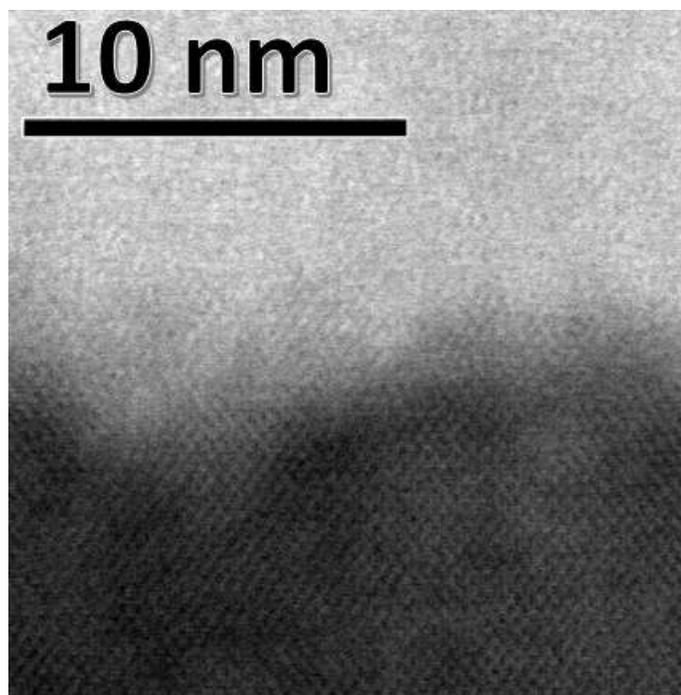


Figura 47 Micrografía TEM de muestra B4.

Se observa la transición en la interfase de Si-c a Si(H)-pm, pero a diferencia de B5 no se encontraron cristales dentro de la matriz amorfa. Esto puede ser indicador de la obtención de silicio amorfo en lugar de Si(H)-pm.

Espesor (nm)		Espesor (nm)	
A1	*	B1	62 ± 11
A2	*	B2	37 ± 3
A3	*	B3	60 ± 8
A4	*	B4	42 ± 9
A5	32 nm ± 1 nm	B5	63 ± 6

Tabla 8 Espesores de las muestras intrínsecas.

Posteriormente se realizó el análisis por dispersión de rayos X (EDS) de cada película para determinar el contenido elemental de las películas. Se buscó la presencia de silicio y oxígeno en cada muestra. Se observó que las muestras crecidas en ausencia de argón disminuían la cantidad de oxígeno conforme la potencia aumentaba. Por otra parte, las muestras crecidas con flujo de argón no

cambiaban significativamente la cantidad de oxígeno presentes en ella. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Muestra	Contenido de oxígeno en %	Muestra	Contenido de oxígeno en %
A1	22	B1	14
A2	15	B2	9
A3	9	B3	13
A4	13	B4	8
A5	7	B5	12

Tabla 9 Contenido de oxígeno en las muestras.

Microscopia de fuerza atómica (AFM).

Después de hacer el análisis por SEM y observar que había diferencias estructurales al hacer uso de argón en los depósitos, se procedió a hacer microscopia de fuerza atómica.

De las imágenes obtenidas (ver anexos) se pudo medir la rugosidad de las muestras. Para ello se utilizó el software Winspm Processing y se calculó la rugosidad sobre un área de 500 nm. La figura 48 es un gráfico de la rugosidad de las muestras en función de la potencia, en ella se aprecia que las muestras que se crecieron en flujo de argón tienen mayor rugosidad que las que se crecieron en ausencia del mismo, lo que plantea la posibilidad que durante el depósito se genere un régimen de sputtering el cual propicia un aumento en la rugosidad en las películas. El tener mayor rugosidad en una muestra implica que la superficie del material no es homogénea razón por la cual el depósito de contactos se dificulta, ya que dentro de la propia matriz se podría generar un cortocircuito y esto se ve reflejado en la baja corriente obtenida en las celdas.

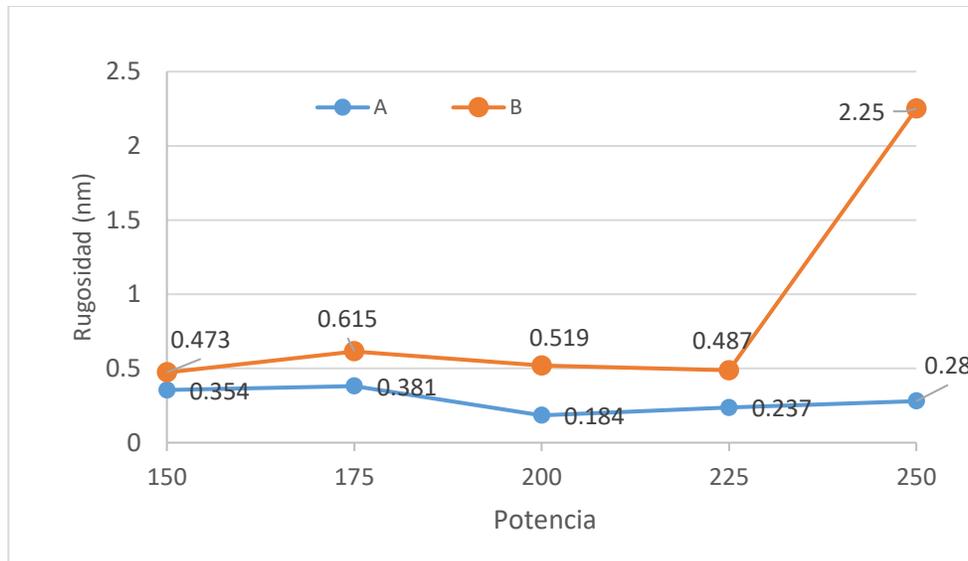


Figura 48. Rugosidad de las películas en función de la potencia.

CONCLUSIONES

Si(H)-pm impurificado

- A partir del potencial de circuito abierto (Voc) se pudo determinar que, bajo ciertas condiciones de crecimiento, se obtienen estructuras con mayor efecto fotovoltaico debido a una mayor incorporación de fósforo eléctricamente activo.
- La falta de un desarrollo de tecnología de contactos impide la caracterización completa del dispositivo (Isc y Pmax).
- Alrededor de 1 Torr se observa una buena incorporación de fósforo eléctricamente activo en la película.

Si(H)-pm intrínseco

- Las películas están oxidadas. Sin uso de argón, conforme es mayor la potencia, hay una menor cantidad de oxígeno.
- Existe una disminución en la cantidad de oxígeno cuando las muestras son crecidas con flujo de argón.
- Las muestras crecidas con argón presentan mayor rugosidad, debido al régimen de sputtering generado dentro del plasma.

- Se observa la formación de nanopartículas en la muestra B5 (30 sccm Ar y 250 W).
- A pesar de que la presencia de argón aumente la rugosidad, también favorece el depósito de película.

La presencia de argón aumenta la rugosidad de las películas depositadas, por lo que es posible que el depósito de oro como material transparente conductor en las películas de Si(H)-pm impurificado produzca cortocircuito.

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez Macías, C. (2013). *Estudio de las propiedades optoelectrónicas y de la degradación de películas de películas delgadas de silicio polimorfo*. (Doctorado): Universidad Nacional Autónoma de México.
- Arunkumar, P., Kumar, S., & Suresh, K. (2015). Thin film: Deposition, growth aspects and characterization. En K. Suresh, *Thin film structures in energy applications* (págs. 1-49). Suiza: Springer.
- Bao, J., & Truhlar, D. (2016). Silane-initiated nucleation in chemically active plasmas. validation of density functionals, mechanism, and pressure-dependent variational transition state calculations. *Physical chemistry chemical physics*, 10097-10108.
- Belmonte, T., Henrion, G., & Gries, T. (2010). Nonequilibrium atmospheric plasma deposition. *Journal of thermal spray technology*.
- Breeze, P. (2016). *Solar power generation*. Londres: Academic press.
- Brucker. (1 de Junio de 2011). *Brucker AFM probes*. (Brucker corporation) Recuperado el 9 de Septiembre de 2017, de <http://www.brukerafmprobes.com/>
- E. F., & W. P. (1978). Infrared vibrational spectra of rf-sputtered hydrogenated amorphous silicon. *Physical review B*, 4288-4300.
- Egerton, R. (2016). *Physical principles of electron microscopy*. Suiza: Springer.
- Estrella, J. C. (2016). *Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico*. (Maestría): Instituto Politécnico Nacional.
- Fritts, C. (1883). On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. *American journal of science*(156), 465-472.
- Gil, S. (2013). Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin. En *Experimentos de física* (págs. 281-294). Buenos Aires: UNSAM.

- Hamui Balas, L. (2015). *Influencia del hidrógeno en las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas y dispositivos de silicio polimorfo*. (Doctorado): Universidad Nacional Autónoma de México.
- Hamui, L., Remolina, A., García Sánchez, M., Ponce, A., Picquart, M., López-López, M., . . . Santana, G. (2015). Deposition, opto-electronic and structural characterization of polymorphous silicon thin films to be applied in solar cell structure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 85-91.
- Holler, J., Nieman, T., & Skoog, D. (2000). *Principios de análisis instrumental*. Madrid : Cengage learning.
- Honsberg, C., & Bowden, S. (28 de 04 de 2013). *PVEducation*. Recuperado el 12 de 04 de 2017, de <http://www.pveducation.org/>
- i Cabarrocas, R. (2000). Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 31-37.
- i Cabarrocas, R. (2000). Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films. *Journal of non-crystalline solids*, 31-37.
- Ibarra, J. L. (2016). *Análisis de películas delgadas de silicio polimorfo en dispositivos fotovoltaicos*. (Maestría): Universidad Nacional Autónoma de México.
- J. E., C. Á., A. D., E. M., L. H., & G. S. (2017). Influence of oxygen concentration on the optoelectronic properties of hydrogenated polymorphous silicon thin films. *Thin solid films*, 638, 389-395.
- Jones, A. C., & Hitchman, M. L. (2009). Overview of Chemical Vapour Deposition. En A. C. Jones, & M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition*. Cambridge: RSC Publishing.
- Ka-Hyun, K. (2012). *Hydrogenated polymorphous silicon: establishing the link between microstructure and irreversible solar cell kinetics during light soaking*. (Doctorado): École Polytechnique.

- Kim, K.-H., Johnson, E., Kazanskii, A., Khenkin, M., & Cabarrocas, P. (2016). Unravelling a simple method for the low temperature synthesis of silicon nanocrystals and monolithic nanocrystalline thin films. *Nature*, 1-10.
- M. B., M. C., & J. C. (1977). Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering. *Physical Review B*, 3556-3571.
- Madan, A., & Shaw, M. P. (2012). *The physics and applications of amorphous semiconductor*. Boston: Academic press.
- Maheshwar, S. (2016). *An introduction to the physics and electrochemistry of semiconductors: Fundamentals and applications*. New Jersey: John Wiley and Sons.
- Marvi, Z., Xu, S., Foroutan, G., Ostrikov, K., & Levchenko, I. (2017). Plasma-deposited hydrogenated amorphous silicon films:multiscale modelling reveals key process. *RSC Advances*, 19189-19196.
- Peter, E., & Paul, W. (2010). *Atomic force microscopy*. Nueva York: Oxford university press.
- Remolina Millán, A. (2010). *Estudio de las propiedades electrónicas y optoelectrónicas de películas de silicio polimorfo nanoestructurado, obtenidas por depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD)*. (Doctorado): Universidad Nacional Autónoma de México.
- Riordan, M., & Hoddeson, L. (1997). The origins of pn junction. *IEEE spectrum*, 34(5), 46-51.
- Ronald, R. (2016). *Fundamentals of atomic force microscopy*. Singapur: World scientific.
- Salazar, J. (2014). *Influencia de la variación en estequiometría sobre las propiedades ópticas de películas delgadas de SiNx*. (Licenciatura): Universidad Nacional Autónoma de México.

- SENER. (2017). *Reporte anual de energía*. CDMX.
- Sharon, M. (2016). *An introduction to the physics and electrochemistry of semiconductors. Fundamentals and applications*. Bombay: Wiley and sons.
- Steabler, D. L., & Wronski, C. R. (1977). Reversible conductive changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters*, 31(4), 292-294.
- Steabler, D. L., & Wronski, C. R. (1977). Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters*, 292.
- Sze, S. M. (2008). *Semiconductor devices: physics and technology*. Hsinchu: John Wiley and Sons .
- Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Si and Ge. *Material research bulletin*, 37-46.
- Tilli, M., Lindroos, V., Airaksinen, V.-M., & Franssila, S. (2009). *Handbook of silicon based MEMES materiales and technologies* . Chennai: Elsevier.
- Tüysüz, H., & Chan, C. K. (2016). *Solar Energy for Fuels*. New York: Springer.
- Universidad de Málaga. (2011). *Servicios centrales de apoyo a la investigación*. Recuperado el 10 de Octubre de 2017, de http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/sem/sem.html
- Universidad de Minnesota. (2013). *Characterization facility*. Recuperado el 10 de Octubre de 2017, de <http://www.charfac.umn.edu/instruments/>
- Vigil, O., Hernández , L., & Santana, G. (2011). *Fotovoltaicos: fundamentos y aplicaciones*. CDMX: IPN.
- Watson, A., Bracho, R., Romero, R., & Mercer, M. (2015). National Renewable Energy Laboratory Renewable energy opportunity assesment for USAID México. *EC-Leds*.
- West, A. R. (2007). *Solid state chemistry and its applications*. Londres: John Wiley and sons.

Xiong Chao, Y. R.-H.-W. (2011). Photovoltage analysis of a heterojunction solar cell.
Chin. Phys. B, 20(5).

ANEXOS

Imágenes de microscopía de fuerza atómica.

A1

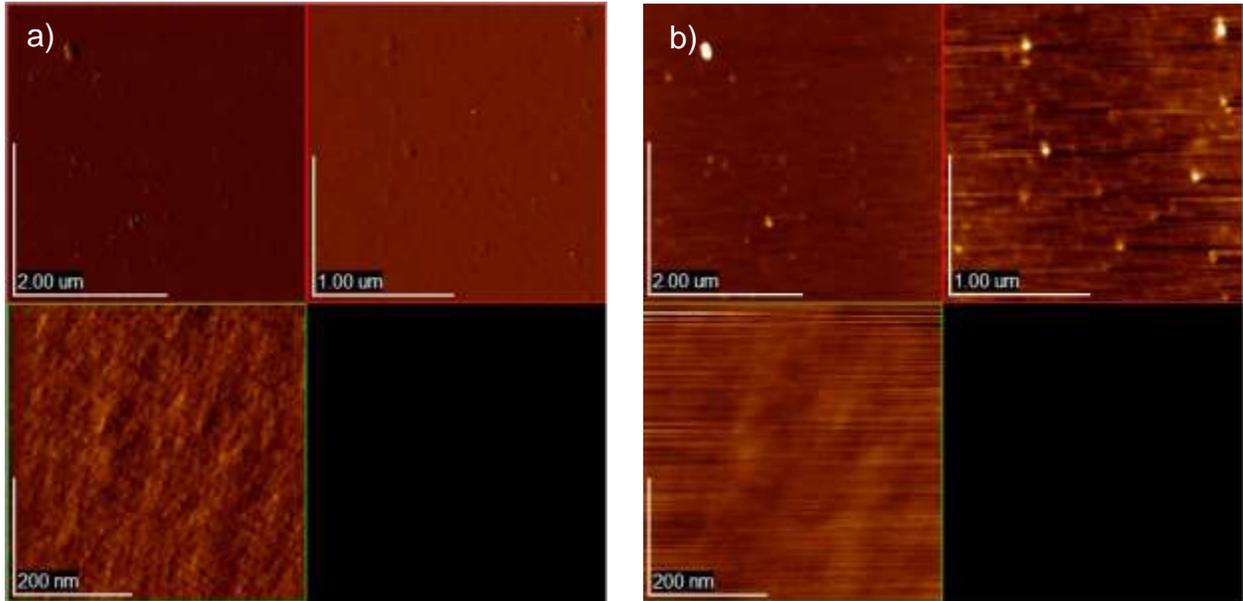


Figura 49. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra A1. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra A1.

B1

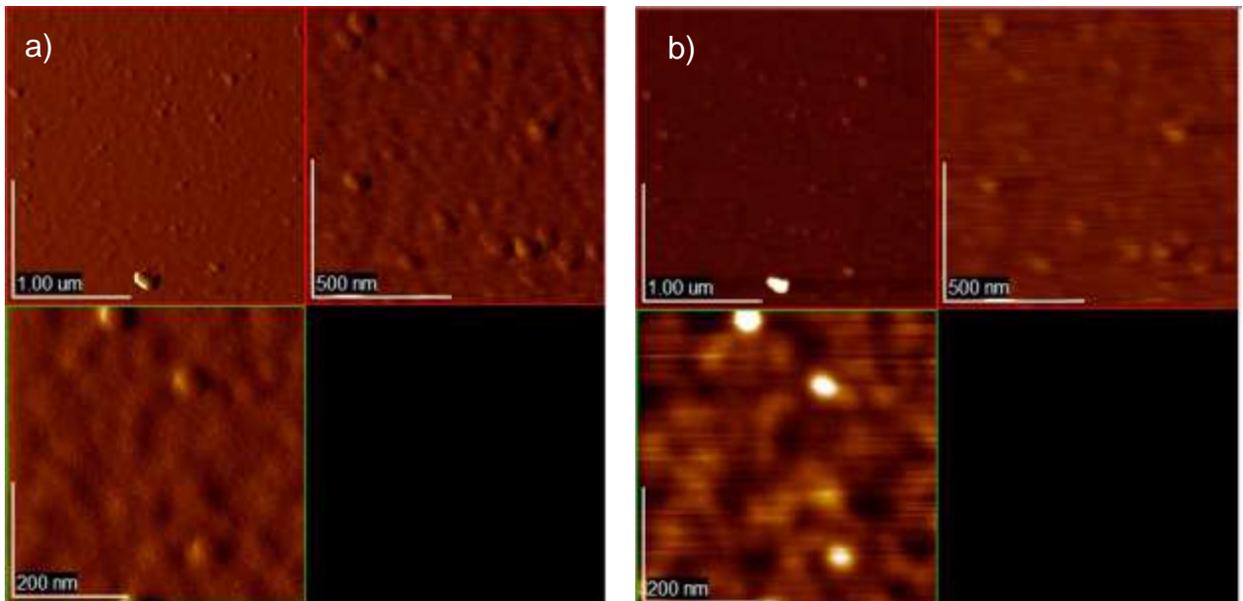


Figura 50. a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B1. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B1.

A2

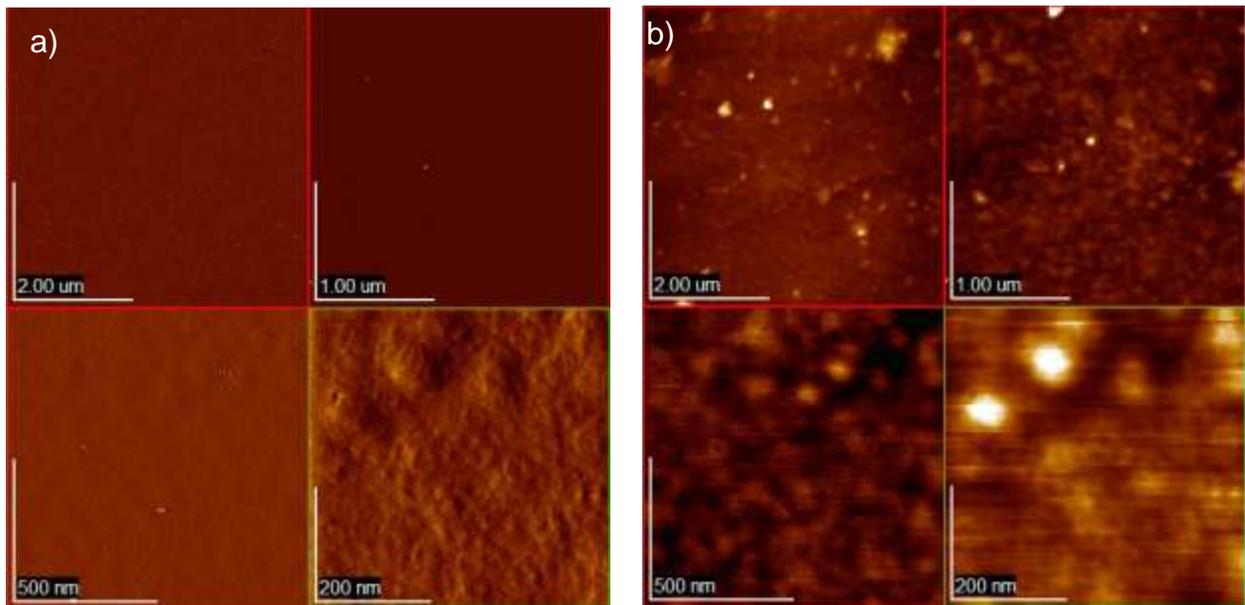


Figura 51.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra A2. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra A2.

B2

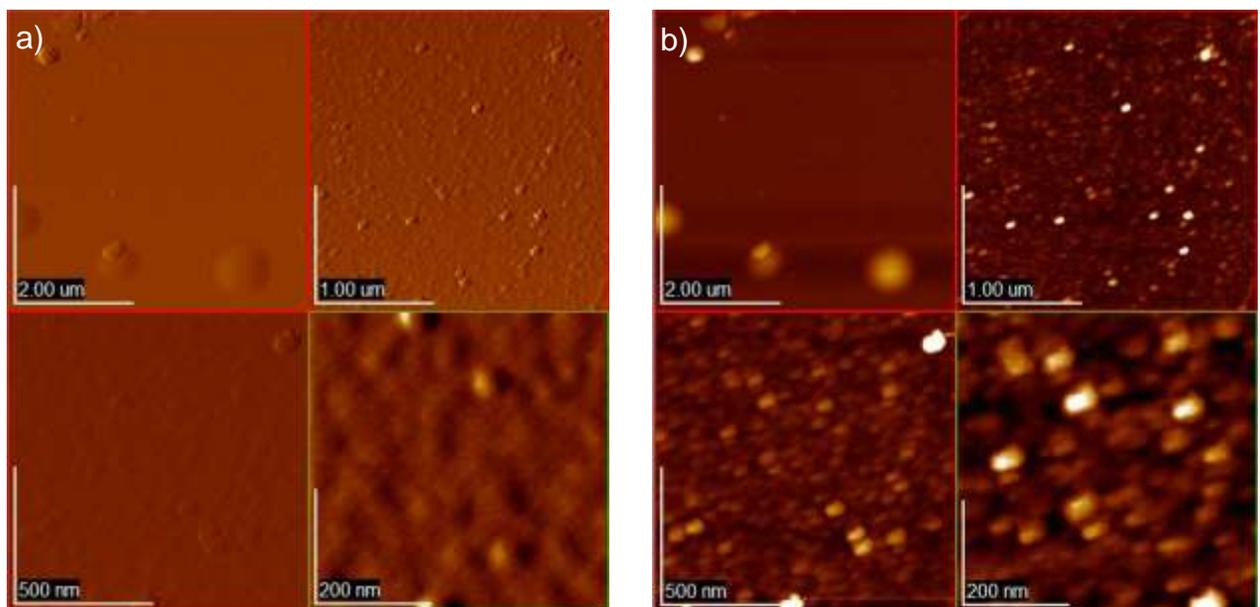


Figura 52.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B2. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B2.

A3

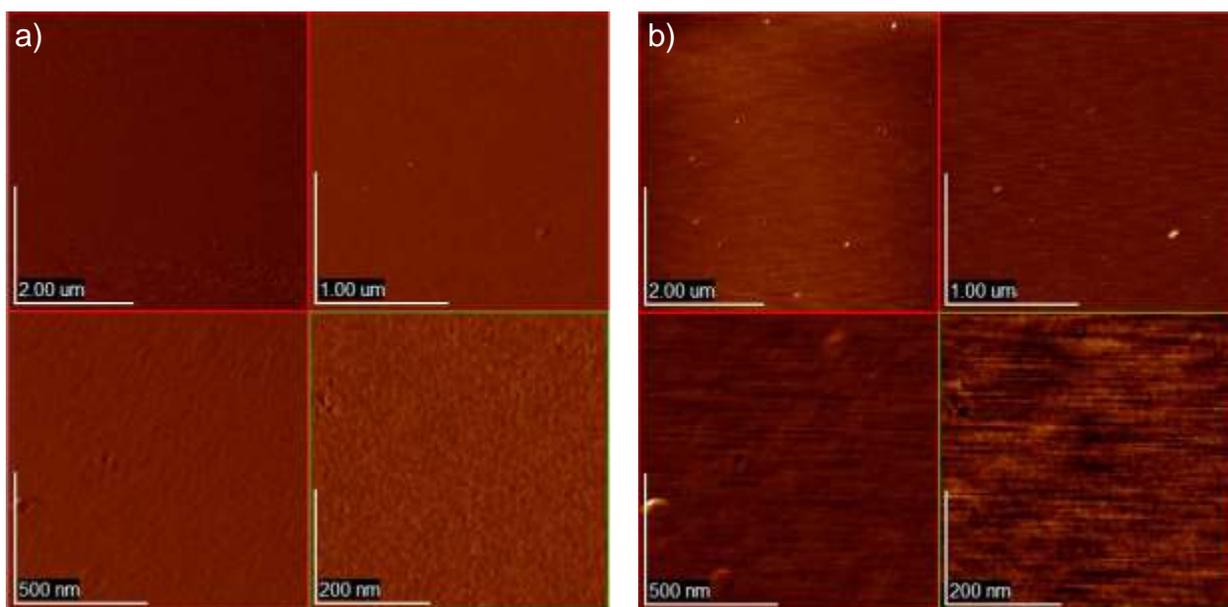


Figura 53.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra A3. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra A3.

B3

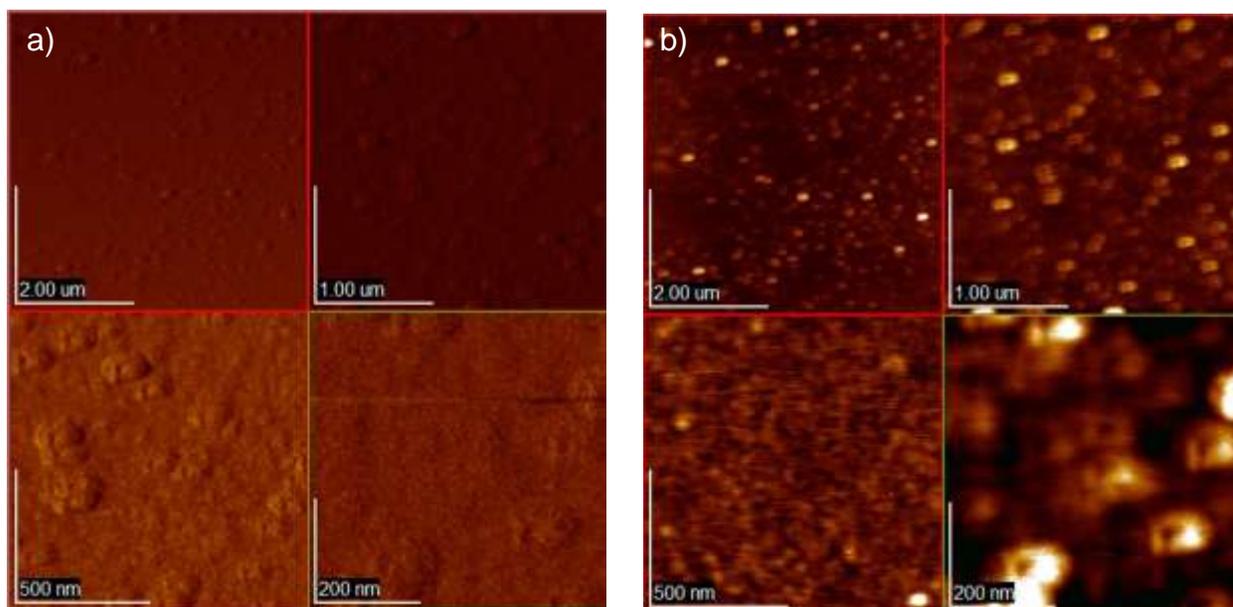


Figura 54.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B3. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B3.

A4

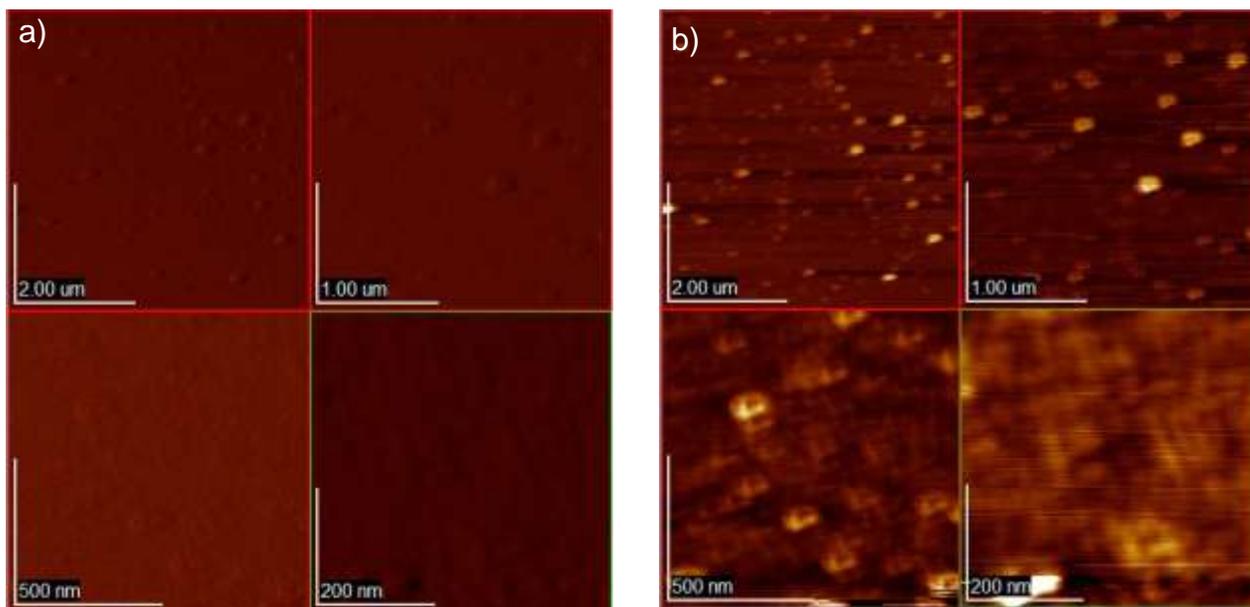


Figura 55.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra A4. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra A4.

B4

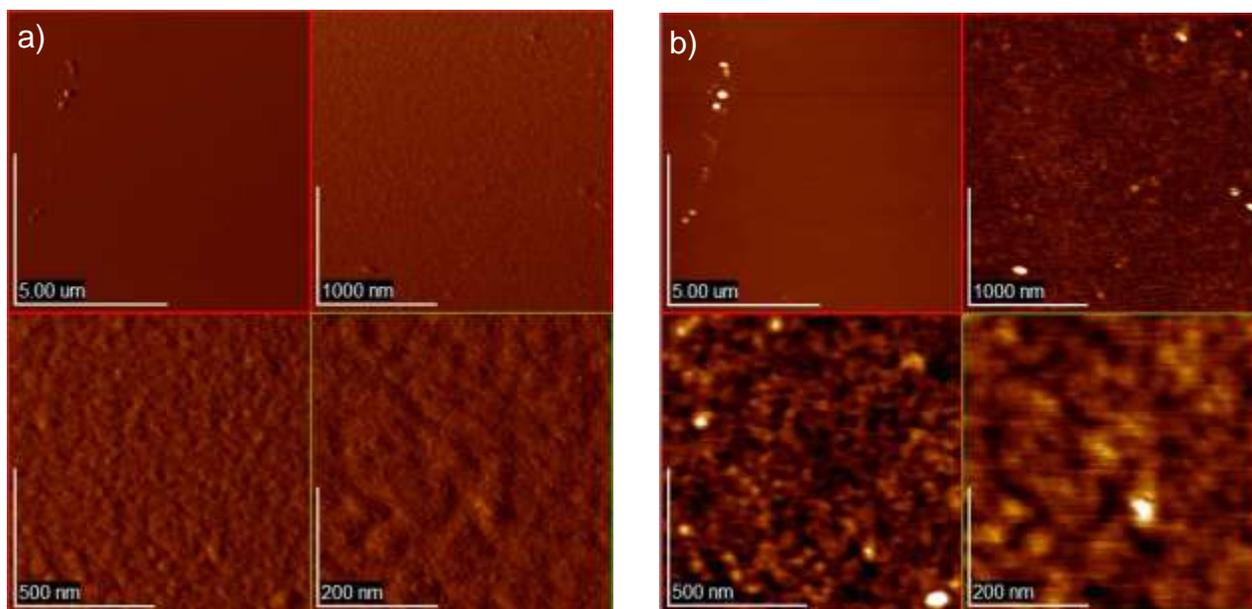


Figura 56.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B4. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B4.

A5

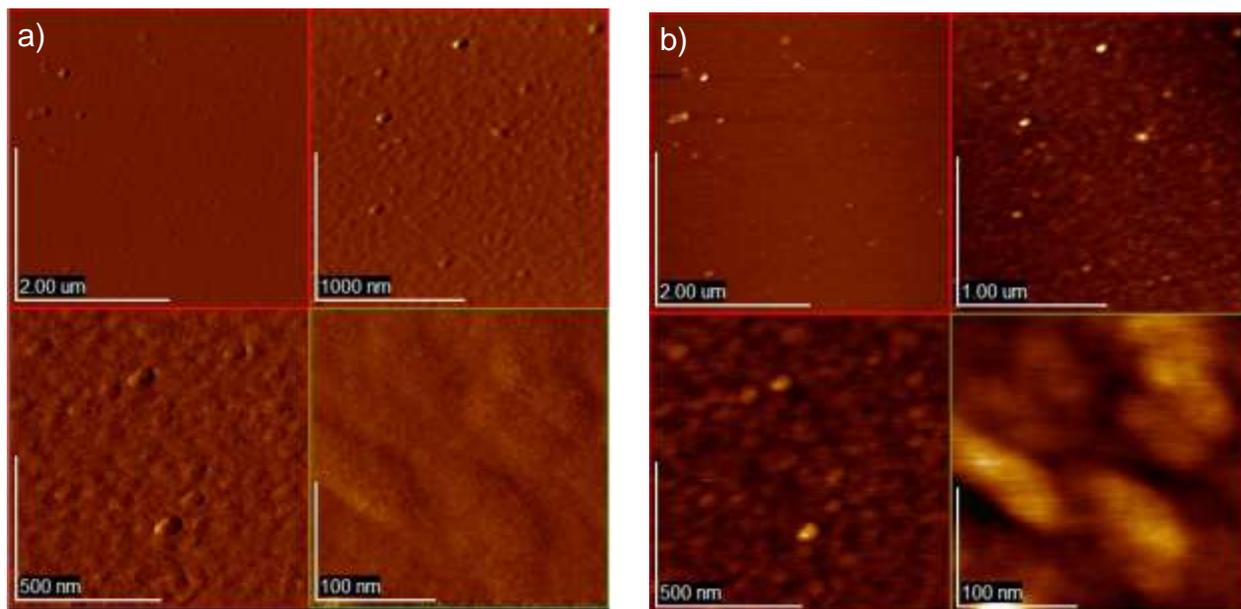


Figura 57.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B2. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B2.

B5

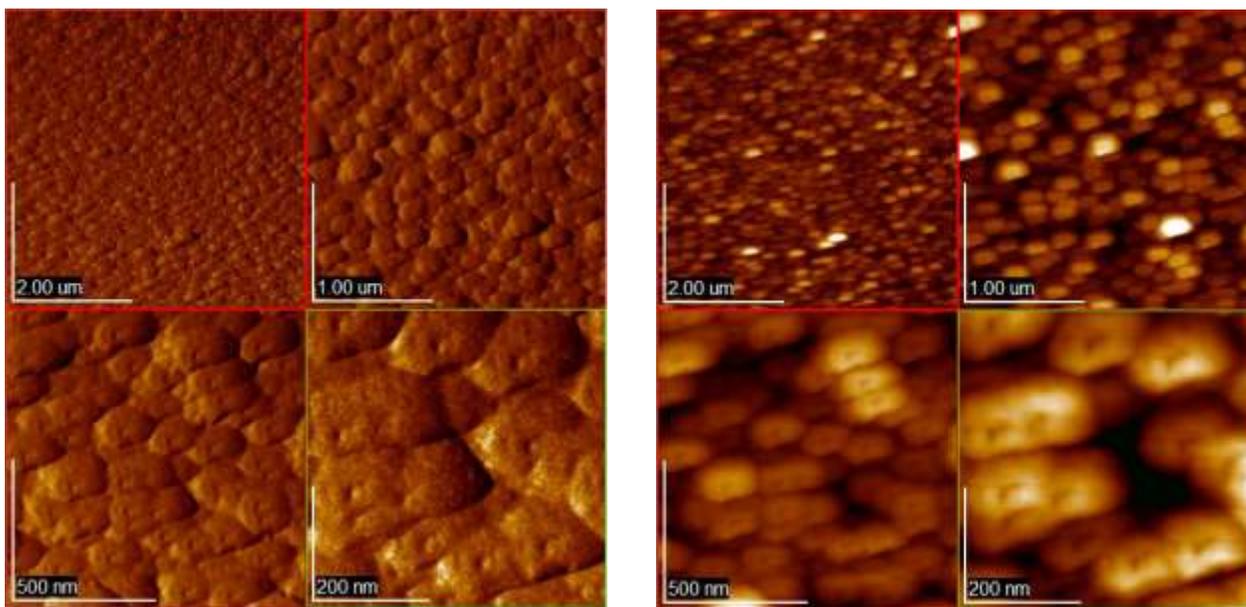


Figura 58.a) Imagen AFM en modo fase de la muestra B2. b) Imagen AFM en modo topografía de la muestra B2.