



UNIVERSITAT DE BARCELONA
Departament de Física Aplicada i Electrònica
Laboratori de Física de Capes Fines
Av. Diagonal, 647
08028-Barcelona

**CELULAS SOLARES DE SILICIO AMORFO:
OBTENCION, CARACTERIZACION Y
MODELIZACION**

José Miguel Asensi López

Programa de Doctorat: Física i Tecnologia de Materials (bienni 1987-1989)
Tutor: Dr. Josep Lluís Morenza i Gil
Director de la Tesi: Dr. Jordi Andreu i Batallé

Memòria presentada per optar al títol
de Doctor en Ciències Físiques

Barcelona, Març de 1994

3.2. OBTENCION DE a-Si:H A PARTIR DE UN PLASMA RF DE SILANO.

3.2.1. Antecedentes.

Las primeras capas de silicio amorfo se obtuvieron mediante métodos tradicionales de pulverización catódica y evaporación. Sin embargo, este material presentaba malas propiedades electrónicas debido a su elevada densidad de defectos. En 1969, R.C. Chittick *et al.* demostraron que el silicio amorfo obtenido a partir de la descomposición del silano (SiH_4) en una descarga luminiscente presentaba propiedades fotoconductoras y podía ser dopado. En años posteriores se comprobó que el silicio amorfo obtenido por esta técnica era un material altamente hidrogenado, y se demostró el efecto beneficioso del hidrógeno saturando los defectos de coordinación en la red amorfa. En 1975, Spear y Le Comber acabaron de demostrar la posibilidad de controlar el dopado, lo que despertó definitivamente el interés científico a nivel mundial, y permitió la utilización del a-Si:H en la fabricación de células solares [Carlson, 1977].

3.2.2. Métodos de obtención de a-Si:H.

Existen diferentes técnicas de depósito en capa fina para obtener a-Si:H intrínseco o dopado. Pueden clasificarse en dos grandes grupos. En el primero de ellos se consideran las técnicas depósito de tipo *físico* basadas en la evaporación o pulverización catódica de silicio cristalino o policristalino en una atmósfera de hidrógeno. El segundo grupo comprende las técnicas de depósito de tipo *físico-químico*, en fase vapor (CVD), basadas en la descomposición de un gas (p.e. SiH_4) inducida por excitación térmica (CVD térmica), óptica (Foto-CVD) o eléctrica (Plasma CVD). Una de las principales ventajas de los métodos *físico-químicos* radica en la utilización de materiales precursores gaseosos, lo que facilita el depósito de aleaciones (y el dopado) mediante una adecuada elección de la mezcla de gases.

Entre los diferentes métodos CVD, el plasma CVD se ha convertido en la técnica de depósito de a-Si:H más estudiada, y la más utilizada por la industria. En particular, entre las distintas posibilidades, la descarga luminiscente del gas precursor (SiH_4) suele realizarse mediante la aplicación de una señal de radiofrecuencia (RF). También entre varias posibilidades, es común que la transferencia de la potencia eléctrica al plasma se produzca por *acoplamiento capacitivo* mediante dos electrodos planos y paralelos situados en el interior de la cámara de reactor.

En la figura 3.3 se muestra el esquema de una descarga RF de tipo diodo (acoplamiento capacitivo). Cuando el potencial RF aplicado es suficientemente elevado se activa la descarga luminiscente entre los dos electrodos. La mayor movilidad de los electrones provoca que en las superficies en contacto con el plasma aparezca una carga

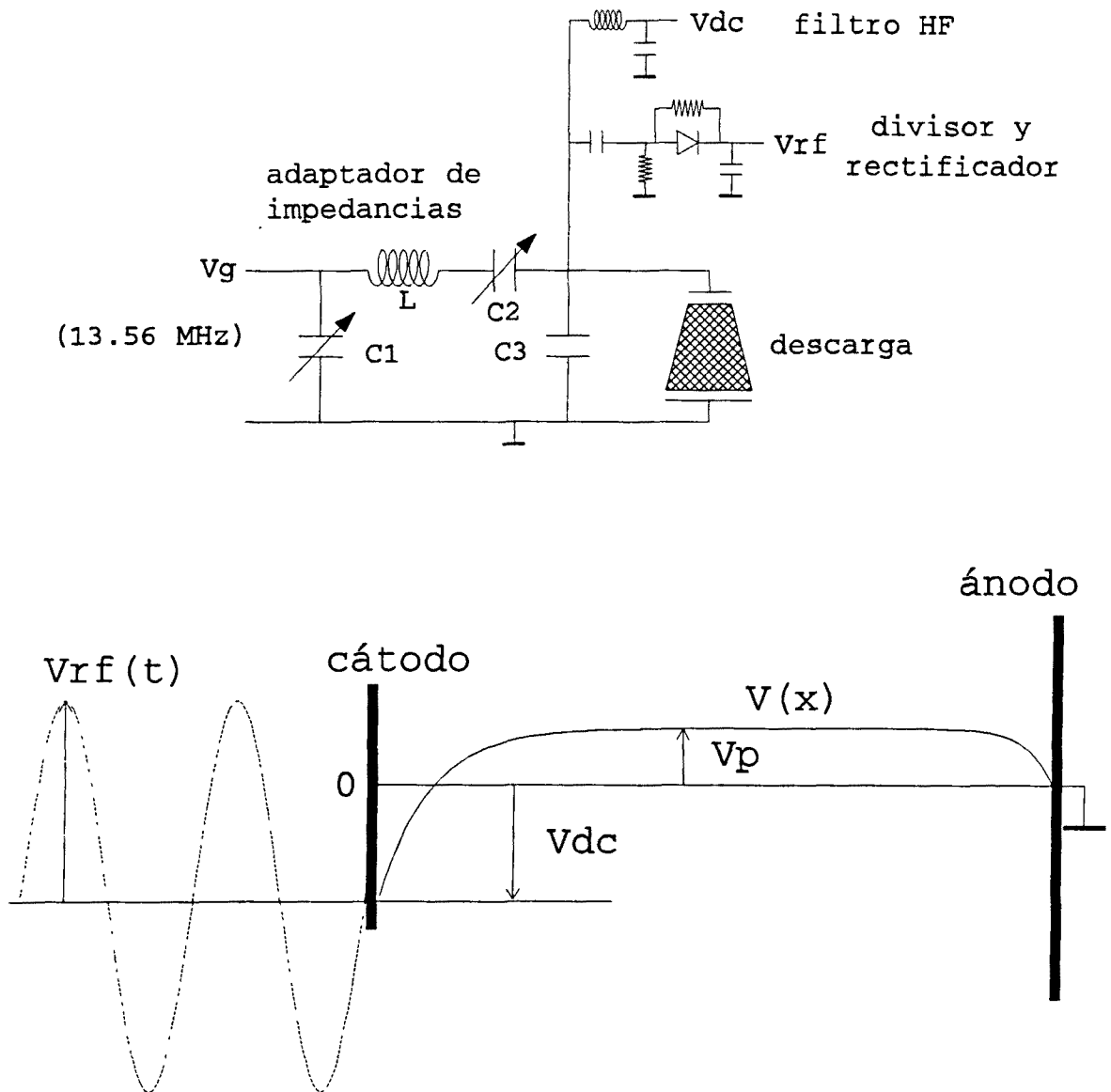


Fig. 3.3. Plasma RF en una configuración tipo diodo: en la figura superior se muestra el circuito de potencia RF del reactor existente en el laboratorio [Andújar, 1990]; en la figura inferior se muestra el promedio temporal del potencial eléctrico entre los electrodos que generan el plasma (ver texto).

eléctrica negativa. En esta situación, el volumen del plasma (región luminiscente) queda separado de cada electrodo por una región de carga espacial positiva (denominada *vaina*) que confina a los electrones en el volumen del plasma. En la parte inferior de la figura 3.3 puede observarse el promedio temporal de la distribución de potencial eléctrico. El electrodo conectado a la tensión RF adquiere un potencial negativo V_{dc} respecto al electrodo conectado a masa. Esto es debido a la menor superficie de dicho electrodo [Koenig & Maissel, 1970; Köhler *et al.*, 1985; Suzuki *et al.* 1986; Riemann 1989] (las paredes del reactor suelen estar

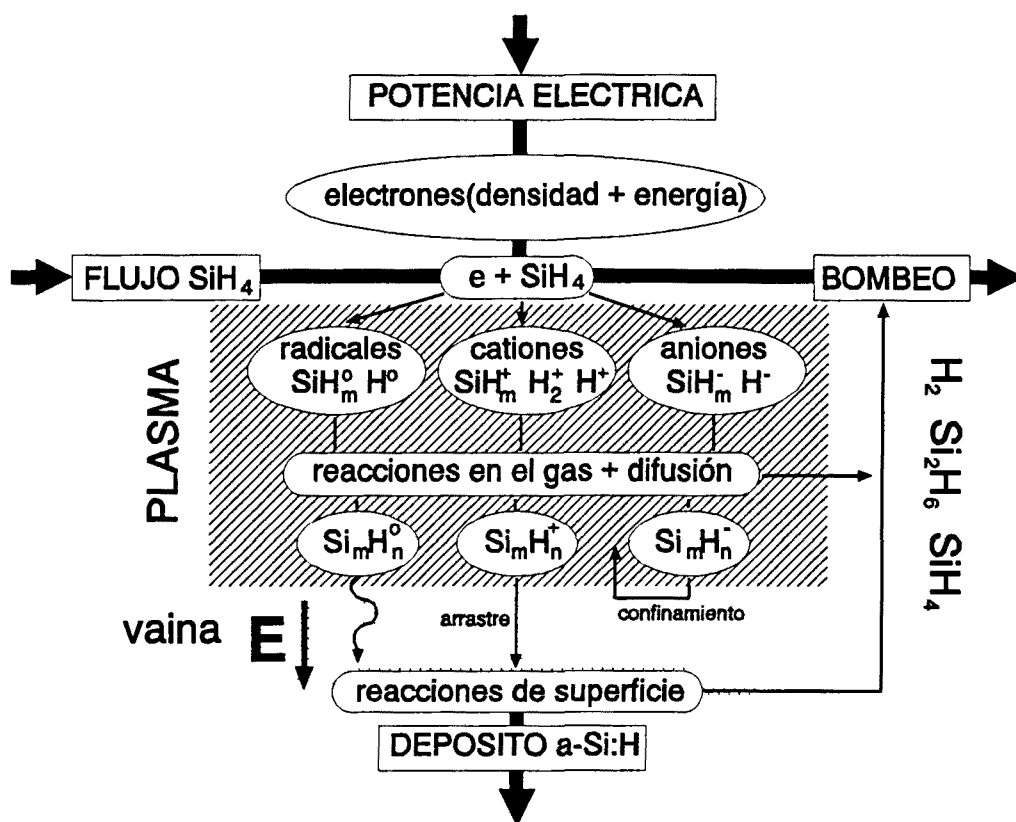


Fig. 3.4. Procesos físico-químicos en un plasma RF durante el depósito del a-Si:H [Perrin,1991].

conectadas a masa, al igual que el electrodo no conectado a la tensión RF). El potencial eléctrico del plasma V_p siempre es más positivo que el de cualquier electrodo en contacto con él. Puede demostrarse la siguiente relación entre los voltajes [Roca, 1988; Perrin *et al.*, 1988]:

$$V_p = (V_{rf} + V_{dc})/2 \quad [3.1]$$

donde V_{rf} es la amplitud de la tensión de radiofrecuencia.

3.2.3. Procesos físicos que intervienen en la formación de una capa de a-Si:H.

En principio, las capas de a-Si:H pueden obtenerse a partir de un plasma de SiH₄ bajo una gran variedad de condiciones experimentales (geometría del reactor, tensión RF aplicada, presión, composición del gas, temperatura de sustrato, temperatura del gas...). La situación es compleja: la interpretación de la influencia del plasma en las propiedades del a-Si:H implicaría correlacionar los flujos macroscópicos de entrada y salida de potencia (eléctrica,

térmica, radiativa...) y materia (depósito de a-Si:H, formación de polímeros, H₂...) con la descripción microscópica de las colisiones electrón-molécula, reacciones en fase gaseosa, transporte de radicales, transporte de iones positivos y negativos, reacciones de superficie [Perrin, 1991] (ver figura. 3.4).

Mecanismos de disipación de potencia en un plasma de SiH₄: En un plasma "frío" (como lo es la descarga RF de SiH₄) los electrones desempeñan un papel esencial en la transformación de la potencia eléctrica suministrada por el generador en energía química, mediante la excitación, disociación e ionización de las moléculas gaseosas. Una de las cuestiones básicas que tratan de aclarar los estudios actuales sobre los plasmas RF consiste en la determinación de los diferentes mecanismos por los que los electrones (o iones) adquieren su energía en el plasma. En general, la distribución espacial -y temporal-, de las velocidades electrónicas y, por lo tanto, de las velocidades de generación de las especies reactivas, dependerá del mecanismo particular de disipación de potencia. Básicamente, se han diferenciado tres procesos [ver p.e. Perrin, 1991; Böhm & Perrin, 1990; Belenguer & Boeuf, 1990]:

(1) aceleración de los electrones cerca de los bordes de las vainas durante la expansión de éstas en el ciclo *catódico* de la descarga RF. Este mecanismo, que tiene lugar básicamente en condiciones de baja potencia y/o baja presión, caracteriza lo que se denomina **régimen α** y sólo ocurre en plasmas activados por radiofrecuencia.

(2) aceleración dentro de la vaina (debido al intenso campo eléctrico) de los iones positivos y de los electrones secundarios generados por el bombardeo iónico de los electrodos. Estos procesos, que constituyen el denominado **régimen γ** , son típicos en descargas DC (*columna negativa*) y pueden llegar a ser importantes en descargas RF de alta potencia y/o presión (en gases electropositivos).

(3) cuando el gas es electronegativo el campo eléctrico en el volumen del plasma puede llegar a ser importante para compensar la pérdida de electrones en esta zona (como en la *columna positiva* de una descarga DC). En esta situación la descarga se hace más resistiva y puede llegar a disipar mucha más potencia.

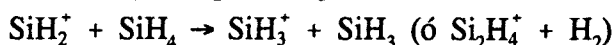
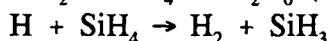
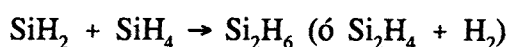
La situación en un plasma de SiH₄ es compleja, probablemente se producen estados híbridos en los que coexisten varios de estos procesos de disipación de potencia. Sin embargo, se ha llegado a distinguir dos regímenes claramente diferenciados. Por una parte, parece claro que a presiones y potencias suficientemente bajas la descarga se produce según el **régimen α** . Bajo estas condiciones, que implican una velocidad de crecimiento relativamente lenta (~ 1 Å/s), ha sido habitual el depósito del a-Si:H utilizado en aplicaciones optoelectrónicas. Al aumentar la presión y/o la potencia, se produce la transición a un nuevo estado caracterizado por el aumento drástico de la velocidad de crecimiento. Eléctricamente, la transición puede detectarse por una disminución brusca de la tensión de autopolarización V_{dc} (la descarga se hace más *simétrica*: Perrin *et al.*, 1988). Inicialmente se asoció este régimen a la avalancha electrónica originada por la emisión de electrones secundarios al impactar los iones positivos con los electrodos, y por este motivo se le ha denominado **régimen γ** [Perrin *et al.*, 1988]. Más recientemente, a la luz de experimentos cuidadosos de espectroscopía de emisión óptica del plasma y mediante el seguimiento del voltaje y la

corriente RF [Böhm & Perrin, 1991], esta interpretación ha variado sustancialmente. Así, parece que el mecanismo (3) es el que predomina durante el llamado *régimen γ* , es decir, la disipación de potencia se produce en gran parte por *efecto Joule* en el volumen del plasma. En esta situación también es destacable la aparición de fenómenos de polimerización del SiH_4 (formación de polvo).

Química del plasma de SiH_4 : Una parte importante de la energía del plasma se traduce en la activación de reacciones químicas entre las diferentes especies que lo componen. En general se distinguen reacciones *primarias*, de disociación o fragmentación del silano por impacto electrónico, y reacciones *secundarias* entre los productos de dicha disociación:

(1) Disociación del SiH_4 : entre las diferentes posibilidades [Roca, 1988; Andújar, 1990] parece comprobarse que, en las condiciones típicas de las descargas RF para depósito de a-Si:H, dominan los procesos cuyos productos son radicales neutros (básicamente $\text{SiH}_2 + 2\text{H}$ y $\text{SiH}_3 + \text{H}$; la pirólisis iniciada por $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ -dominante en el CVD térmico- parece poco probable⁵) [Perrin, 1991; Doyle *et al.* 1990].

(2) Reacciones secundarias: en principio, durante su transporte (por arrastre o difusión) todos los productos de las reacciones primarias de disociación (radicales e iones) pueden reaccionar con la molécula de SiH_4 . Entre todas las posibilidades (más de 100, [Kushner, 1988]) destacan:



también se producen reacciones entre radicales (p.e. $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$), y fenómenos de polimerización por *oligomerización* (básicamente entre iones negativos, con un gran tiempo de residencia por su confinamiento entre las barreras de potencial de las vainas).

Crecimiento de las capas de a-Si:H: En las condiciones de depósito típicas, el aporte de material al crecimiento de la capa de a-Si:H es consecuencia básicamente del flujo de radicales neutros (SiH_3 o SiH_2). La superficie en crecimiento puede hallarse recubierta de hidrógeno (ésto parece confirmado por medidas de elipsometría IR *in situ* [Blayo & Drevillon, 1991]), lo que debe favorecer la difusión de las especies y, por lo tanto, la probabilidad de que éstas encuentren la localización adecuada. En general, la microestructura final del material está estrechamente ligada a distintos factores que condicionan las reacciones sobre la superficie [Perrin, 1991]: (1) la probabilidad de reacción superficial, que es función del tipo de radical que impacta sobre la superficie. (2) la longitud de difusión de las especies adsorbidas. (3) la energía de los átomos de silicio sobre la superficie, que se ve incrementada por los procesos que están teniendo lugar sobre ella (choques con iones positivos, calor liberado por las reacciones químicas...) y se traduce en una *temperatura efectiva* favorable a la movilidad superficial y la reestructuración de la red. Este análisis puede ayudar en la

⁵ En [Veprec *et al.* 1988, 1989] se justifica lo contrario.

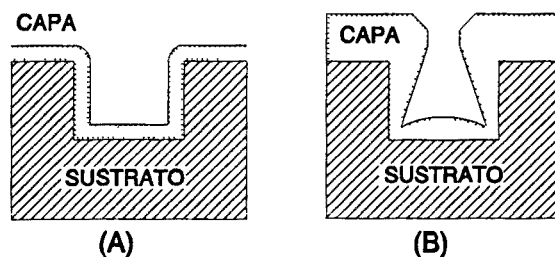


Fig. 3.5. Perfil de una capa de a-Si:H depositada sobre un sustrato con relieve ("step coverage") en dos casos extremos: (A) proceso limitado por la velocidad de reacción superficial (CVD), (B) proceso limitado por el transporte físico de las moléculas al sustrato (PVD) [Tsai, 1987]

interpretación de los dos regímenes de crecimiento del a-Si:H observados experimentalmente [Tsai, 1987]:

(1) A bajas presiones parciales de SiH_4 o alta potencia RF -condiciones en las que habitualmente se obtiene a-Si:H con malas propiedades estructurales (porosidad, rugosidad superficial, morfología columnar)-, la observación, mediante microscopía electrónica de rastreo (SEM) [Tsai, 1987, 1988], del material depositado sobre sustratos con relieve ("step coverage", ver figura 3.5.) revela que el proceso de crecimiento está condicionado por mecanismos físicos -semejantes a los que actúan en las técnicas de depósito físicas: evaporación, pulverización catódica-. Se ha propuesto que, en este régimen, los radicales SiH_2 (o SiH o Si), con una elevada probabilidad de reacción, son los principales responsables del crecimiento.

(2) En condiciones de baja potencia RF y sin dilución -lo que suele producir a-Si:H de *calidad*, apto para aplicaciones electrónicas-, la observación microscópica sugiere un crecimiento limitado por lentas reacciones superficiales y una elevada difusión de los radicales sobre la superficie. Se habla de *material tipo CVD*. En este caso, se propone al radical SiH_3 como principal precursor del crecimiento.

3.3. SISTEMA EXPERIMENTAL DE DEPOSITO Y METODO DE OBTENCION DE UNA CELULA SOLAR DE a-Si:H.

En 1986 se inició en el LFCF la construcción de un primer reactor de plasma RF dotado de los elementos tecnológicos necesarios para el depósito de a-Si:H y sus aleaciones [Andújar, 1990]. Este primer reactor se dedicó a estudios fundamentales del crecimiento de las capas finas de a-Si:H [Canillas, 1991]. Posteriormente, en el año 1989, se añadió al sistema experimental una segunda cámara, de diseño más simple, para el depósito de estructuras basadas en a-Si:H tales como los dispositivos p-i-n o las multicapas a-Si:H/a-SiC:H [Asensi, 1989; Bertomeu, 1993]. A continuación, describimos las características más importantes de dicho sistema experimental.

3.3.1. Descripción del sistema experimental de depósito.

Sistema de gestión de gases: El aporte de los gases a la cámara del reactor se realiza a través de ocho líneas de acero inoxidable independientes, una para cada tipo de gas: SiH₄, GeH₄, B₂H₆, PH₃, CH₄, H₂, NH₃ y Ar+N₂. Cada línea está dotada de un controlador de flujo másico (ASM AFC-260) intercalado entre dos válvulas neumáticas (Nupro, ASM). A partir de los controladores de flujo se produce la bifurcación hacia las dos cámaras (en la figura 3.6, donde se muestra un esquema general del sistema experimental, sólo se han representado las líneas de la cámara utilizada para el depósito de las células solares). Por otra parte, existe un circuito auxiliar en paralelo, aislado de las líneas de gases mediante válvulas manuales, que se utiliza para facilitar el vacío y purga de las líneas de gases.

Equipo de vacío: El circuito de bombeo principal está formado por una bomba turbomolecular (Leybold Turbovac 360C), una bomba Roots (Leybold Ruvac WSU 251) y una bomba rotativa (Leybold Trivac D40 BCS). Este circuito se utiliza para lograr el alto vacío en todo el sistema ($< 10^{-4}$ Pa) y para bombear el flujo de gas durante el proceso de depósito. El vacío primario de la cámara del reactor, y de las líneas de gases cuando han sido expuestas a la atmósfera, se realiza a partir de una bomba mecánica auxiliar.

Otros elementos del equipo de vacío son los sensores de presión. Se utilizan dos sondas Pirani, una en la boca de aspiración de la bomba Roots y otra en la boca de descarga de la bomba turbomolecular. El alto vacío en la entrada de la bomba turbomolecular se detecta mediante una sonda Penning. La presión en la cámara durante el proceso de depósito se detecta mediante un manómetro capacitivo (MKS Baratron) situado en la base de la cámara.

La fracción de gas no descompuesto durante el depósito se diluye en nitrógeno mediante las purgas de las bombas y en el sistema de salida. Finalmente, un quemador piroliza completamente los gases antes de su evacuación a la atmósfera.

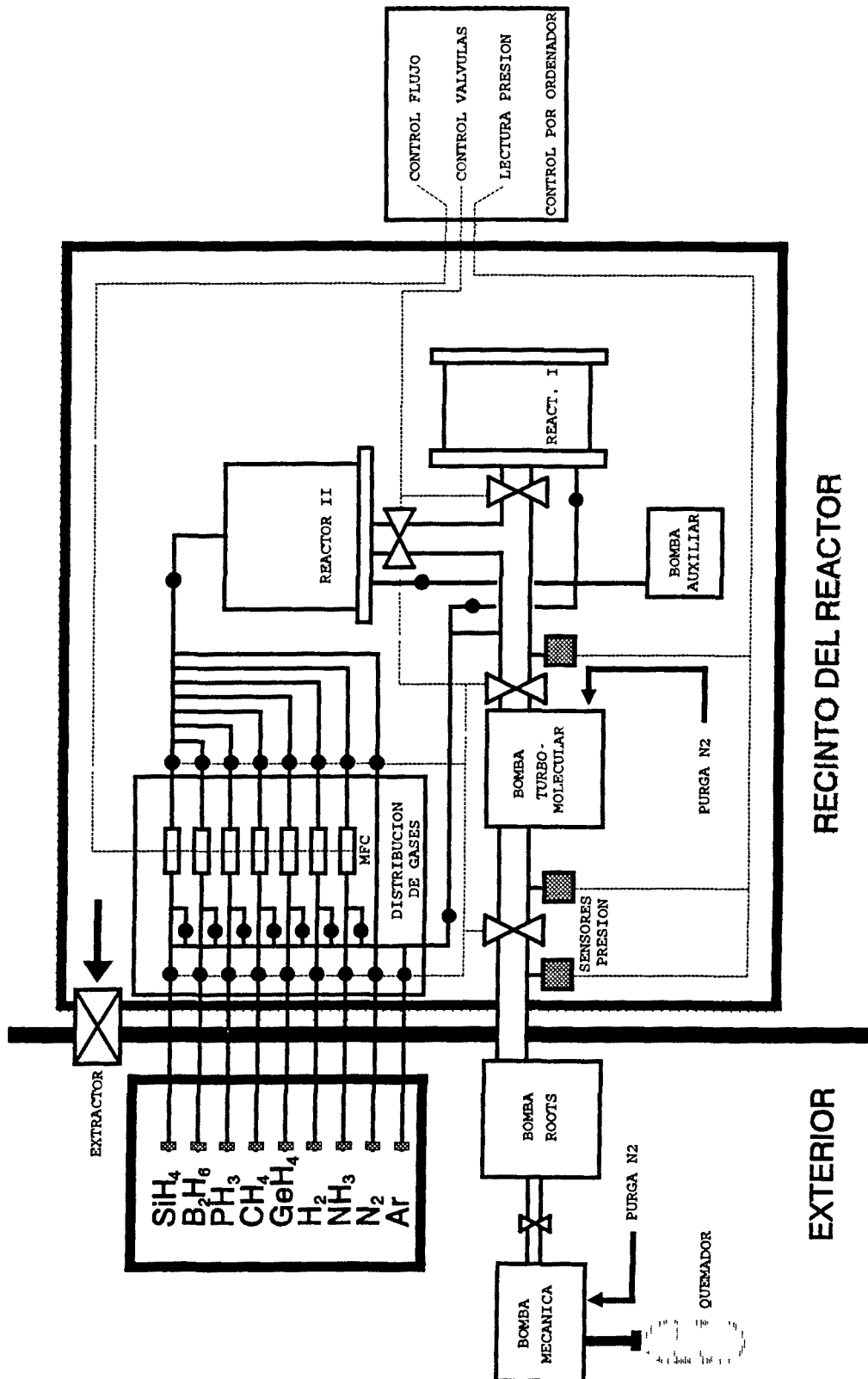


Fig. 3.6. Sistema experimental de depósito.

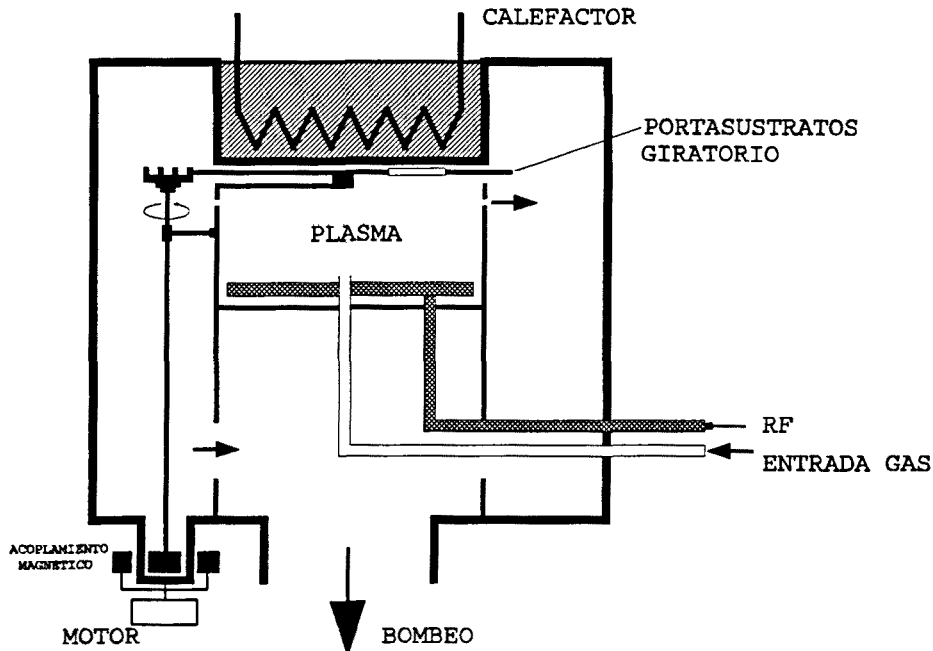


Fig. 3.7. Cámara del reactor.

La cámara del reactor: En la figura 3.7 se muestra un esquema de la cámara utilizada para el depósito de las células p-i-n de a-Si:H. Consiste en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable que contiene los dos electrodos circulares, de 15 cm. de diámetro, entre los que se produce la descarga RF y los pasamuros necesarios para el aporte del gas y la potencia eléctrica. En el interior de la cámara, el plasma creado entre los electrodos queda confinado en un cilindro al que se le han practicado las aberturas necesarias para permitir el flujo del gas: rendijas en la cámara de confinamiento entre los electrodos, para permitir la salida del gas inyectado, y aberturas en la parte inferior, para permitir el bombeo. El electrodo inferior es el cátodo conectado a la RF y a través de una abertura en su centro se inyecta el flujo de gas. Los sustratos se colocan en disposición radial (es posible colocar un máximo de cuatro sustratos) en el electrodo superior que actúa como ánodo conectado a masa. Las capas crecen siempre boca abajo, lo que evita que los polímeros pesados formados por las reacciones secundarias en el plasma puedan caer sobre las capas y deteriorar sus propiedades. Este electrodo superior, o portasustratos, gira sobre un plato de acero al que se le ha practicado una abertura semicircular. Esto permite en cualquier momento, por ejemplo, mientras se estabilizan las condiciones del plasma, apartar todos los sustratos, o alguno de ellos, de la influencia del plasma. El giro del portasustratos se realiza gracias a un engranaje de tipo *epicicloide* que puede accionarse desde el exterior, por acoplamiento magnético, mediante un motor paso a paso (ver figura 3.7). La distancia entre los electrodos es regulable, aunque en general se ha utilizado una distancia de 4 cm.

Otro elemento de la cámara es el sistema calefactor que permite controlar la temperatura de sustrato. Este consiste en una resistencia situada en una cavidad en la parte

superior de la cámara, cuya temperatura es regulada por un controlador PID convencional. No existe contacto directo entre la pared calefactora y los sustratos, ya que esto impediría el movimiento del portasustratos giratorio.

El generador RF y el adaptador de impedancias: La potencia RF es suministrada por un generador de 13.56 MHz (ENI ACG-3) con salida regulable de 0 a 350 W. La potencia incidente y reflejada se detectan mediante un watímetro bidireccional. La transferencia óptima de energía se logra cuando la impedancia de salida del generador es igual a la impedancia del plasma. Para igualar ambas impedancias se ha intercalado un adaptador de impedancias automático (ASTECH H-50; ver figura 3.3) entre el generador y el plasma. La tensión de autopolarización del plasma V_{DC} se mide mediante un filtro RF y un voltímetro DC, y la amplitud del voltaje RF V_{RF} se mide mediante un divisor capacitivo con un circuito rectificador.

Control por ordenador: La lectura de los sensores de flujo y presión, el accionamiento de las válvulas neumáticas y de los controladores de flujo másico, el movimiento y control de la posición del portasustratos giratorio, la gestión automatizada y secuencial de todos estos dispositivos (p.e. para el depósito de estructuras), pueden realizarse a través de un ordenador (IBM PC) gracias al sistema de adquisición de datos (KEITHLEY DAS Serie 500), compuesto por tarjetas de salida y entrada, tanto analógicas como digitales, y un convertidor A/D de 14 bits de resolución. El rango de tensión de las salidas analógicas es 0-5 V, y permiten accionar los controladores de flujo másico. Las salidas digitales (lógica TTL: 0-5 V) accionan las válvulas motorizadas y neumáticas, y controlan la posición del portasustratos giratorio mediante el accionamiento del motor paso a paso. Los canales de entrada analógicos suministran las lecturas de los sensores de presión y flujo de gases. Un programa informático [Andújar, 1990] permite visualizar por la pantalla del ordenador el estado del proceso en tiempo real. El accionamiento de los diferentes dispositivos puede realizarse desde el teclado, o bien mediante la ejecución de procesos secuenciales que contienen una serie de instrucciones que el programa es capaz de interpretar. Cada 0.5 segundos, aproximadamente, se efectúa una lectura de las señales procedentes de los sensores y la confirmación del correcto estado de las salidas digitales. En el programa de control se han introducido subrutinas de seguridad que deben permitir detectar la existencia de anomalías durante el proceso.

3.3.2. Obtención de células solares de *a-Si:H*.

En este trabajo nos hemos restringido al estudio de células solares basadas en la homounión p-i-n de *a-Si:H*. El sistema experimental descrito en el apartado anterior permite obtener con relativa simplicidad este tipo de estructuras. En principio, las precauciones necesarias para la obtención de una célula solar de *a-Si:H* no son muy diferentes a las que se utilizan en la obtención del material homogéneo. A continuación describimos brevemente las características básicas de los distintos elementos que componen el dispositivo. En el Anexo se muestra una tabla con las células solares que se han realizado.

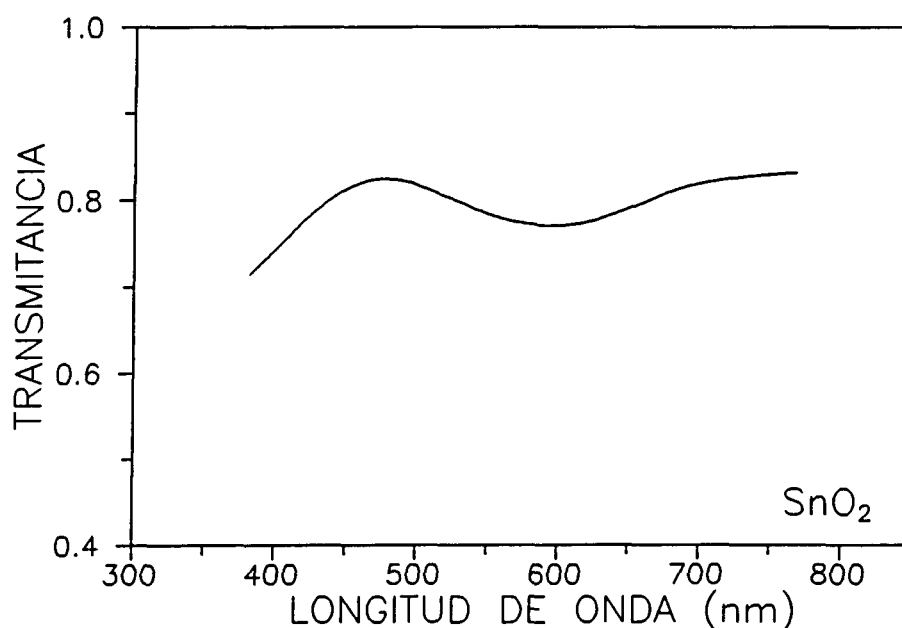
Sustrato: Como ya se ha comentado, las células solares de silicio amorfo basadas en la estructura p-i-n suelen depositarse sobre un sustrato de vidrio recubierto por una capa de

óxido transparente y conductor (TCO). Esta capa de óxido debe reunir buenas propiedades eléctricas (elevada conductividad), ópticas (buena transmisión para el rango de luz visible) y químicas (suficiente estabilidad a la elevada temperatura de depósito y ante la acción del plasma). Otra alternativa consiste en la utilización de un sustrato metálico (p.e. acero inoxidable), lo que, en principio, podría permitir obtener tensiones en circuito abierto (V_{∞}) algo mayores. Sin embargo, este tipo de sustratos presentan más problemas a la hora de realizar las conexiones en un panel industrial, y es necesario el depósito posterior de la capa de TCO que permita la iluminación del dispositivo.

Para el depósito de las células solares hemos utilizado un único tipo de sustrato. Este es uno de los empleados en la fabricación de paneles de $25 \times 25 \text{ cm}^2$ comercializados por *Fototronics*. Consiste en vidrio convencional recubierto por una capa *lisa* de SnO_2 . Su espectro de transmitancia en el rango de luz visible se muestra en la figura 3.8. Eléctricamente, presenta una R_{\square} de 30 ohms. En principio, estas características resultan aceptables, y nos deben permitir restringir el estudio sistemático de las estructuras p-i-n al material amorfo que forma el volumen del dispositivo.

Contacto metálico posterior: Es importante, para la célula solar de a-Si:H basada en la estructura p-i-n, un elevado coeficiente de reflexión en la interfase *n-contacto metálico* para lograr el confinamiento óptico de la luz, y conseguir una buena eficiencia de colección para las mayores longitudes de onda de la luz incidente. Como se ha indicado, lo más habitual consiste en el empleo de una capa de TCO recubierto por plata (Ag). El empleo de la capa de TCO, entre el a-Si:H y el metal, impide la difusión de la plata hacia el interior del dispositivo.

Fig. 3.8. Transmitancia del sustrato vidrio/ SnO_2 utilizado en el depósito de las células solares de a-Si:H.



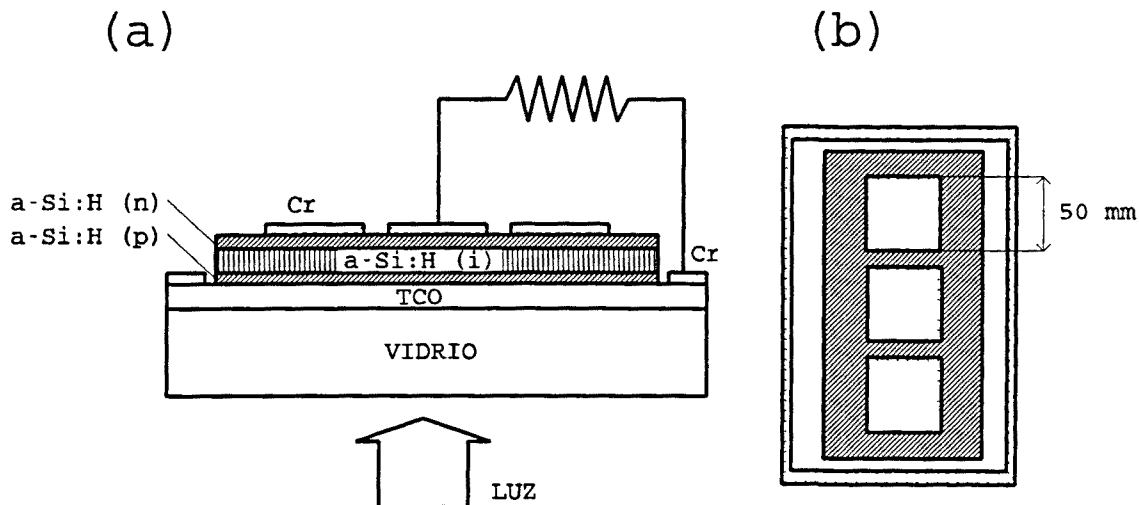


Fig. 3.9. Estructura de las células solares p-i-n realizadas. (A) perfil. (B) vista superior. En general, en cada sustrato se han obtenido 3 dispositivos de 0.25 cm^2 .

En este trabajo se ha utilizado, en general, una capa de cromo (Cr) como contacto eléctrico posterior. Las propiedades ópticas de este material son muy inferiores al Ag. Sin embargo, el Cr es uno de los metales que presenta mayor estabilidad sobre el *a*-Si:H; prácticamente no se produce su difusión, con lo que puede depositarse directamente sin necesidad de una capa de TCO intermedia. También, para facilitar el contacto eléctrico, se ha depositado una capa delgada de oro (Au) sobre el contacto de Cr. Ambas capas, Cr y Au, se han obtenido mediante evaporación en vacío.

Estructura p-i-n de *a*-Si:H: En la figura 3.9 se muestra la geometría utilizada en la realización de los dispositivos. Por los motivos expuestos en el apartado 3.1, es preferible la configuración p-i-n (es decir, con la zona dopada *p* sobre el sustrato transparente, por donde incide la luz) frente a la configuración n-i-p. La mayoría de los dispositivos se han realizado según esta primera configuración.

La pequeña longitud de difusión de los portadores en el *a*-Si:H (del orden de la micra) implica que el *area efectiva* del dispositivo quede definida por la superficie del contacto metálico posterior. La colección de portadores generados fuera de esta superficie es despreciable. En general, sobre cada sustrato se han realizado tres células de 0.25 cm^2 de superficie (ver figura 3.9).

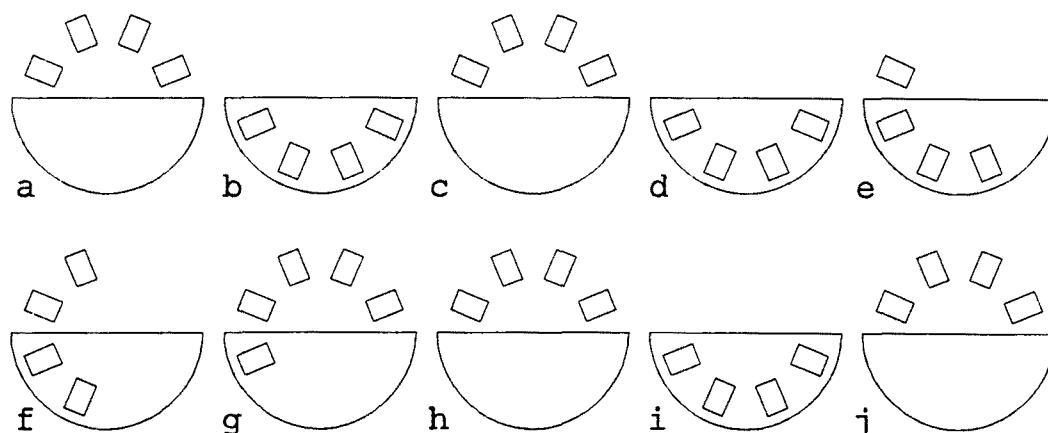


Fig. 3.10.

Distintas posiciones del *portasustratos giratorio* durante la realización de un proceso para el depósito de cuatro células con cuatro espesores de zona intrínseca. El semicírculo representa la abertura en el electrodo superior que permite el depósito de material.

- a.- Inicio.
Los cuatro sustratos están ocultos.
Se ajustan las condiciones de depósito: plasma previo de SiH_4 durante 15 min.
Se ajustan las condiciones del plasma $\text{SiH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$.
- b.- Depósito de material *p* sobre los cuatro sustratos.
- c.- Se ocultan los sustratos y se ajustan las condiciones del plasma SiH_4 .
Plasma de SiH_4 durante 30 min., con el fin de *enterrar* el material dopado depositado anteriormente en las paredes del reactor, y evitar los efectos de la contaminación residual.
- d.- Depósito de material intrínseco sobre los cuatro sustratos.
- e.- Se oculta un sustrato. Depósito de material intrínseco sobre tres sustratos.
- f.- Se oculta un sustrato. Depósito de material intrínseco sobre dos sustratos.
- g.- Se oculta un sustrato. Depósito de material intrínseco sobre un sustrato.
Los cuatro sustratos están ocultos.
- h.- Se ajustan las condiciones del plasma $\text{SiH}_4 + \text{PH}_3$.
- i.- Depósito de material *n* sobre los cuatro sustratos.
Fin.
- j.- Los cuatro sustratos quedan ocultos. Se desconecta el calefactor y se realiza el vacío del sistema.

Proceso de obtención de la célula solar de a-Si:H: Previamente a la realización del depósito se efectúa la limpieza de las distintas piezas que componen la cámara del reactor: electrodos, cilindro de confinamiento del plasma y portasustratos. La limpieza de los sustratos (en general, cuatro vidrios recubiertos por SnO_2) se realiza mediante sucesivos baños ultrasónicos con tricloroetileno, acetona, alcohol metílico y agua desionizada. Una vez se han colocado los sustratos en el reactor se procede a realizar el vacío de la cámara y de las líneas de gases utilizados en la descarga, hasta alcanzar una presión inferior a 10^{-6} mbar. El vacío se realiza a una temperatura de 400°C con el fin de activar el *degasado* de la cámara, y disminuir al máximo la posible contaminación con impurezas adsorbidas en las paredes del reactor. Para finalizar esta serie de preparativos, y justo antes de iniciar el

depósito de la estructura p-i-n, se mantiene un plasma de SiH_4 con los sustratos ocultos durante 15 minutos (ver figura 3.10). Con esto se pretende *enterrar* el resto de impurezas que han quedado adsorbidas en las paredes de la cámara de confinamiento y evitar la contaminación durante las primeras etapas del crecimiento del dispositivo.

Precauciones durante el depósito de la estructura p-i-n.- Los residuos de diborano (para el caso del depósito de una estructura p-i-n, donde primero se crece el material tipo *p*) puede suponer problemas de contaminación de la zona intrínseca de la célula cuando se utiliza un único reactor (sistemas *monocámara*). Esto se debe al *efecto de memoria* provocado por los gases adsorbidos en las paredes del reactor y su posterior desorción durante el depósito de la capa intrínseca. Aunque una ligera contaminación con boro podría resultar beneficiosa para el funcionamiento de la célula (debido a la compensación del carácter *n* del material intrínseco [Takahashi & Konagai, 1986]), la falta de control de este fenómeno representa un inconveniente a la hora de lograr la reproducibilidad de las características de los dispositivos.

Para evitar el efecto de contaminación con gas residual de boro, antes del crecimiento de la zona intrínseca y con los sustratos ocultos, se ha mantenido, de forma sistemática para todos los dispositivos realizados, un plasma de SiH_4 durante un periodo de 30 minutos. El objetivo de este plasma es *enterrar* el boro que se encuentra adsorbido en las paredes de la cámara de confinamiento del plasma y evitar su posterior desorción. Tras dicho *enterramiento* se procede al vacío de la cámara y de las líneas de gases, hasta alcanzar una presión similar a la inicial. Entre el depósito del material intrínseco y el de la zona *n* (dopado con fosfina) no es necesario adoptar estas precauciones.

Serie de espesor.- Como ya se ha comentado, el portasustratos giratorio permite realizar, en un mismo proceso de depósito, cuatro estructuras p-i-n en las que se varía de forma progresiva el espesor de alguna de las zonas del dispositivo. A modo de ejemplo, en la figura 2.8 se muestra las diferentes secuencias que componen un proceso para una serie en la que se varía el grosor de la zona intrínseca. Esta posibilidad facilita el análisis de los efectos puramente geométricos en el funcionamiento de la célula, ya que es seguro que los parámetros de la descarga son idénticos para el material crecido en los diferentes sustratos.

3.4. PROPIEDADES DEL MATERIAL.

3.4.1. Obtención de a-Si:H de calidad electrónica.

En el apartado 3.3.3. se puso de manifiesto la complejidad de los procesos físicos que tienen lugar durante la formación de una capa de a-Si:H y, con ello, la dificultad que entraña el estudio de la influencia de los parámetros tecnológicos en las propiedades del material. Debe tenerse presente que el a-Si:H se obtiene siempre en condiciones muy apartadas del equilibrio termodinámico⁶, lo que implica que las propiedades del a-Si:H pueden depender de forma importante de las condiciones particulares de depósito. Son numerosos los parámetros tecnológicos involucrados en la formación de una capa de a-Si:H: presión de SiH₄, flujo de SiH₄, potencia RF, régimen del plasma, geometría de la cámara de confinamiento del plasma, temperatura, dilución con H₂, etc... El estudio de la influencia de dichos parámetros en las propiedades del material es un paso previo necesario para emprender el estudio experimental de los dispositivos basados en a-Si:H. Los trabajos iniciales realizados en el LFCF sobre la tecnología de obtención de capas de a-Si:H (ver [Andújar, 1990]), y la puesta en marcha de diferentes técnicas de caracterización especialmente adecuadas para analizar las propiedades del a-Si:H (ver [Kasaneva, 1990], [Serra, 1991], [Roch, 1991]), han facilitado de forma considerable la búsqueda de las condiciones de depósito que permiten obtener un material con buenas propiedades electrónicas.

En la Tabla I se indican las condiciones de depósito que nos ha permitido obtener a-Si:H intrínseco con propiedades electrónicas aceptables para el desarrollo de células solares. Obsérvese que se obtiene *buen material* tanto en régimen de plasma α como γ ; sin

Tabla I. Condiciones típicas utilizadas en el depósito de a-Si:H asistido por un plasma RF de silano:

Parámetro	Valores típicos
Composición del gas	100% SiH ₄
Flujo	10-20 sccm
Presión	200-400 mtorr
Temperatura de depósito	250-300 °C
Potencia RF	~ 5W (=25 mW cm ⁻²)
Régimen de plasma	α o γ

⁶ Esto no contradice las hipótesis de la teoría termodinámica de formación de defectos en el a-Si:H que fué discutida en la Parte I del presente trabajo. Dicha teoría defiende que sólo los átomos de hidrógeno, y por encima de cierta temperatura crítica, son capaces de adoptar su configuración óptima de equilibrio. Se supone que el resto de parámetros estructurales, relacionados con la red amorfa de silicio, quedan definidos durante el proceso de crecimiento de la capa.

embargo, las velocidades de crecimiento obtenidas en el segundo régimen son significativamente superiores: próximas a los 3 Å/s, mientras que en régimen α se consiguen velocidades del orden de 1 Å/s. A continuación mostraremos brevemente los principales resultados obtenidos en la caracterización más fundamental, tanto del α -Si:H intrínseco como del α -Si:H dopado, haciendo especial énfasis en las características electro-ópticas (ver también [Asensi, 1989]).

3.4.2. Propiedades estructurales.

En la primera parte del trabajo se puso de relieve el importante papel que desempeña el hidrógeno en el silicio amorfo. Existe un interés fundamental en averiguar como se incorpora el hidrógeno a la matriz de silicio y entender como influye este hecho en las propiedades optoelectrónicas del material. Es comprensible entonces que, entre las distintas técnicas de caracterización estructural del α -Si:H, se dedique un interés especial a aquellas que permiten determinar el contenido de hidrógeno del material, y la forma en que este se encuentra incorporado al material. En particular, el LFCF se especializó en la espectroscopía de efusión térmica (EET) y en la espectroscopía de transmisión infrarroja (EIR) de transformada rápida de Fourier. A continuación mostramos una breve descripción de ambas técnicas (de la información que es posible extraer de ellas) y algunos resultados obtenidos con el material que luego se ha utilizado en la realización de las células solares.

Espectroscopía vibracional infrarroja: La medida de la absorción en el infrarrojo permite obtener información del tipo de enlace que forma el hidrógeno con el silicio en la red del α -Si:H. Al ser el hidrógeno un átomo ligero, las frecuencias de los modos de vibración del enlace SiH son muy superiores a los modos de vibración de la red de silicio, lo que hace que el análisis sea relativamente simple. Los modos de vibración del enlace SiH que se encuentran en las capas de α -Si:H se producen básicamente en tres bandas de energía: (a) un ancho pico de absorción hacia 630 cm^{-1} , que aparece en todas las capas; (b) una serie de picos en el rango de $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, cuya anchura e intensidad depende de las condiciones de depósito y (c) una serie de picos en el rango de $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, con una dependencia similar con las condiciones de depósito. En la Tabla II se muestra con detalle los distintos modos de vibración del enlace SiH en distintas configuraciones posibles: como SiH, SiH₂ y SiH₃ (ver p.e. [Lucovsky *et al.*, 1979]). No obstante, la asociación de los distintos modos de vibración a configuraciones particulares de los enlaces SiH ha sido objeto de continuas discusiones (ver p.e. [Roch, 1991]): p.e. los picos de absorción en el modo "*stretching*" en las frecuencias próximas a 2100 cm^{-1} pueden deberse también a agrupaciones de enlaces SiH (...la *fase agrupada* del hidrógeno a la que se hacía referencia en el Capítulo 2), no detectándose necesariamente, en este caso, la presencia de los picos de absorción en el rango de $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (lo que indicaría que existe más de un hidrógeno enlazado a un silicio).

El contenido de hidrógeno *enlazado* en la muestra C(H) puede estimarse a partir de la integración de una banda de absorción y multiplicando el resultado por una constante de calibración (que depende del modo particular de vibración; ver [Brodsky *et al.*, 1977]). En principio, una banda de absorción adecuada sería la que se encuentra en rango de frecuencias de 630 cm^{-1} , ya que todas las configuraciones de hidrógeno enlazado contribuyen a la formación de dicha banda:

Tabla II. Modos vibracionales del enlace Si-H en las configuraciones SiH, SiH₂ y SiH₃ con sus frecuencias asociadas. Las frecuencias entre paréntesis indican valores estimativos [Lukovsky *et al.*, 1979].

Grupo estructural	Modo de vibración	Frecuencia (cm ⁻¹)
SiH	<i>Stretch</i>	2000
	<i>Bend (rock, wag)</i>	630
SiH ₂	<i>Stretch</i>	2090
	<i>Bend (scissors)</i>	880
	<i>Rock</i>	630
	<i>Wag</i>	(850)
	<i>Twist</i>	(820)
SiH ₃	<i>Stretch</i>	2140
	<i>Deformation (symmetric)</i>	862
	<i>Deformation (degenerate)</i>	907
	<i>Rock, wag</i>	630
	<i>Twist</i>	(500)

$$C(H) = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad [3.3]$$

donde ω es la frecuencia, $\alpha(\omega)$ es el coeficiente de absorción y A es la constante de calibración: $A \sim 1.6 \times 10^{19}$ para la banda en 630 cm⁻¹.

El análisis de la banda de absorción en el rango de 1900-2200 cm⁻¹ permite obtener información sobre la *microestructura* de la muestra. Esta banda presenta básicamente dos picos de absorción: uno en 2000 cm⁻¹, que normalmente se asocia a enlaces monohidruros ≡Si-H, y otro en 2090-2100 cm⁻¹, que se asocia a =Si-H₂ o, como comentábamos más arriba, a agrupaciones de hidrógenos enlazados como monohidruros. La presencia de este segundo pico se ha relacionado, generalmente, con a-Si:H de mala calidad: indica la existencia de *microcavidades* en la red del silicio. Para *cuantificar* este efecto se ha definido el *factor de microestructura* (R) como la relación entre la absorción en la banda asociada al SiH₂ (~2100 cm⁻¹) y la absorción total en el rango de 1900-2200 cm⁻¹ (ver p.e. [Maham *et al.*, 1987]).

Espectroscopía de efusión térmica (EET): Como se ha estado discutiendo a lo largo de los Capítulos 1 y 2, el hidrógeno en el a-Si:H no permanece fijo sino que tiene capacidad para moverse: p.e. todos los efectos metaestables observados en el a-Si:H pueden explicarse a partir de la difusión del hidrógeno entre las distintas configuraciones SiH. La movilidad del hidrógeno aumenta con la temperatura, hasta que para temperaturas aproximadamente del orden de 300°C se produce su *desorción*. Para temperaturas por encima de 400° todo el hidrógeno es eliminado del a-Si:H. La EET permite analizar todos estos efectos. El

experimento se realiza colocando la muestra en un sistema de vacío y someténdola a una rampa de temperatura: la presión parcial de hidrógeno (que, en cada instante, será proporcional al flujo de hidrógeno que desorbe de la muestra) es registrada en función de la temperatura. En principio, la medida de la evolución del hidrógeno al calentar la muestra es un método alternativo para estimar el contenido de hidrógeno; pero, lo que es más importante, da una información muy valiosa (aunque no siempre fácil de interpretar) sobre las características estructurales de la muestra analizada.

En la interpretación de la evolución del hidrógeno deben distinguirse dos procesos básicos: por una parte, la **difusión** que, como comentábamos, puede ser importante incluso a temperaturas relativamente bajas (de hecho, el coeficiente de difusión del hidrógeno muestra un comportamiento térmicamente activado con una energía de activación de aproximadamente 1.5 eV; ver p.e. [Street, 1991]) y, por otra parte, la **desorción** del hidrógeno. Según la interpretación más aceptada: la desorción tiene lugar cuando los átomos de hidrógeno móvil llegan a la superficie de la muestra (...puede tratarse también de superficies internas de microcavidades) y reaccionan entre sí provocando la efusión de hidrógeno molecular (ver p.e [Beyer, 1985]). Ambos mecanismos, desorción y difusión, deben tenerse en cuenta a la hora de interpretar un perfil de EET. En una muestra de *a*-Si:H típica suelen aparecer dos evoluciones claramente diferenciadas: un pico relativamente abrupto al inicio de la efusión del hidrógeno y una segunda evolución, mucho más suave, al ir aumentando la temperatura. El estudio detallado de muestras de diferente espesor (o mediante la variación sistemática de la rampa de temperatura de la EET) demuestra que la primera evolución es básicamente un proceso de desorción y la segunda evolución es un proceso de desorción limitado por la difusión del hidrógeno en el volumen de la muestra (ver [Maass, 1991]). En las muestras de *a*-Si:H de *mala calidad* la primera evolución del hidrógeno llega a ser muy importante, lo que puede interpretarse por la existencia de una red de microcavidades interconectadas. Las muestras de *a*-Si:H de *buena calidad* suelen presentar sólo la segunda evolución del hidrógeno.

Influencia de las condiciones de depósito (la temperatura de sustrato): En este trabajo no se ha realizado un estudio exhaustivo de la influencia de las distintas condiciones de depósito en las propiedades estructurales del *a*-Si:H. Como se comentaba al principio de este apartado, el estudio detallado de dicha influencia ha sido realizado en los trabajos iniciales llevados a cabo en el LFCF sobre la tecnología de obtención del *a*-Si:H (ver [Andújar, 1990] o [Roch, 1991]). Desde el principio, nos hemos situado en el rango de condiciones (presión, flujo, potencia RF...) que permite obtener *a*-Si:H de *calidad electrónica* (ver Tabla I). Sin embargo, entre todos los parámetros tecnológicos, la temperatura de depósito (o de sustrato) es probablemente la que afecta de forma más crítica a la calidad y propiedades del silicio amorfo: "*la temperatura de sustrato es el parámetro con mayor influencia en la determinación de la estructura y las propiedades del a-Si:H debido a que participa directamente en el proceso de crecimiento de la superficie, el cual constituye la etapa final de formación de la red amorfa*" [Andújar, 1990]. Debe distinguirse entre la temperatura *tecnológica* que medimos (la temperatura del calefactor; ver fig. 3.7) y la temperatura real del sustrato. Dada la particular geometría del reactor que hemos empleado para el depósito de las capas (la utilización de un portasustratos giratorio obliga a que no exista contacto directo entre los sustratos y el calefactor): la temperatura del sustrato puede ser muy inferior a la temperatura medida en el calefactor, y difícilmente comparable a la

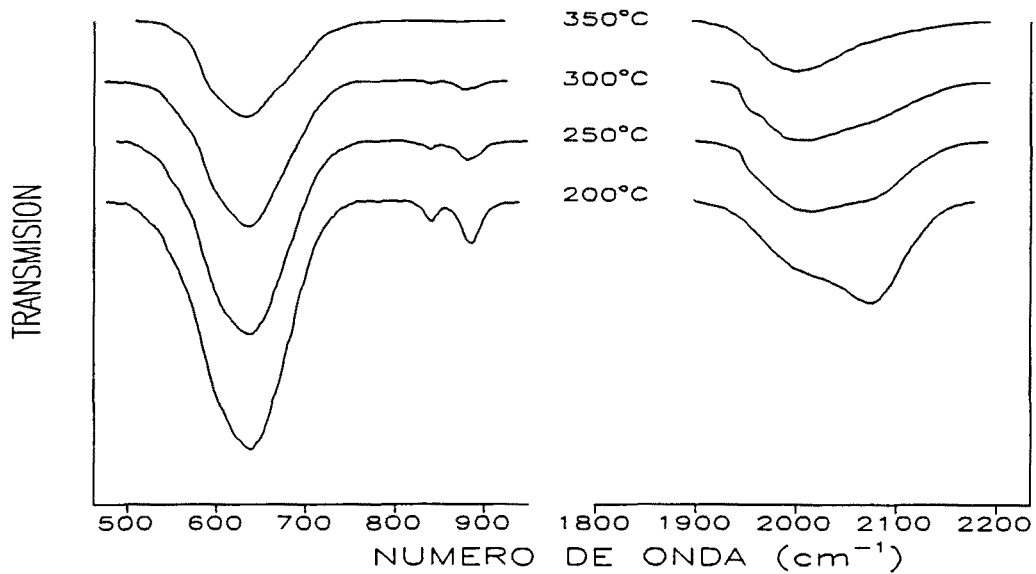


Fig. 3.11. Espectros de transmisión infrarroja de a-Si:H intrínseco depositado a cuatro temperaturas diferentes (ver texto).

temperatura medida en otros reactores de depósito de a-Si:H. Por este motivo, y por la importancia que tiene la temperatura de sustrato en las propiedades del material, se ha estudiado con especial detalle la influencia de dicho parámetro tecnológico.

En la figura 3.11 se muestran los espectros de *transmisión* infrarroja para cuatro muestras de a-Si:H depositadas en el rango de temperaturas de 200°C a 350°C. El resto de parámetros tecnológicos utilizados son idénticos en todas las muestras y, en principio, son los que permiten obtener a-Si:H intrínseco *óptimo* cuando se utiliza un plasma de SiH₄ en régimen γ^7 : Presión SiH₄=320 mtorr; Flujo SiH₄=10 sccm; Potencia RF=4 W. La velocidad de crecimiento de este material es prácticamente independiente de la temperatura de sustrato y es aproximadamente de 2 Å/s⁸. En la figura 3.11 puede observarse como:

(a) El contenido de hidrógeno disminuye cuando la temperatura de sustrato aumenta: puede comprobarse como los picos de absorción debidos al hidrógeno disminuyen al aumentar la temperatura. En la fig. 3.12 se muestra la evolución de la concentración de hidrógeno, calculada a partir de la absorción integrada en la banda de 630 cm⁻¹ (según la ecuación [3.3]).

⁷ Obsérvese que, en realidad, la optimización de los distintos parámetros tecnológicos debe depender de la temperatura particular de depósito.

⁸ La influencia de la temperatura de sustrato sobre la velocidad de crecimiento del a-Si:H ha resultado ser un tema de gran controversia. De hecho, se ha publicado todo tipo de resultados (ver p.e. referencias en [Andújar, 1990]).

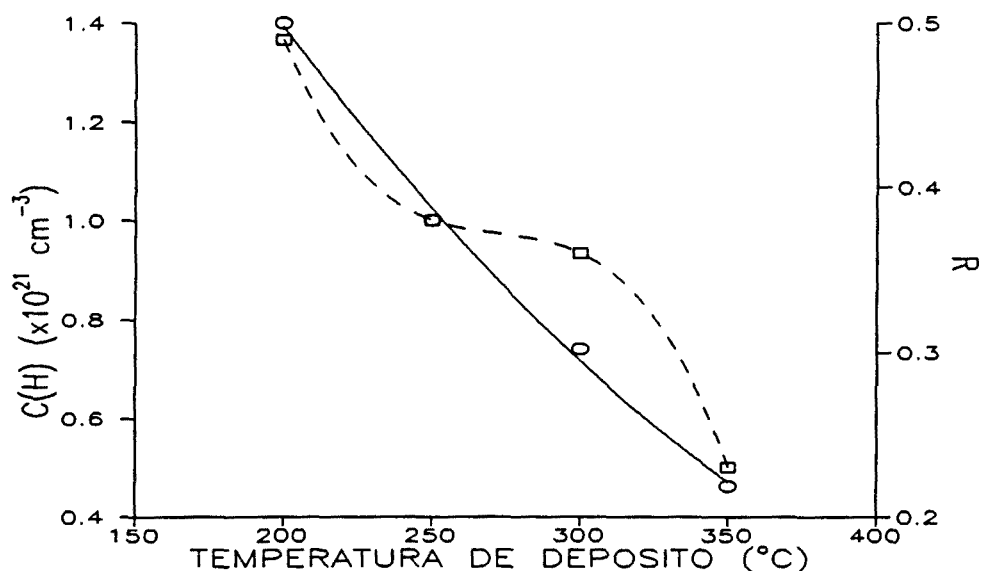


Fig. 3.12. Concentración de hidrógeno $C(H)$ y factor de microestructura R (línea discontinua) en función de la temperatura de depósito (ver texto).

(b) Al disminuir la temperatura de sustrato aumenta la concentración de hidrógeno incorporado como SiH_2 o SiH_3 (o, en general, la concentración de hidrógeno en *fase agrupada*). Esto puede apreciarse claramente en la fig. 3.11 por la aparición de las bandas de absorción en el rango de $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ y en 2100 cm^{-1} . En la figura 3.12 se muestra la dependencia del factor de microestructura R con la temperatura de sustrato. Llama la atención el valor relativamente alto de dicho factor incluso a las más altas temperaturas de depósito: p.e. a 350°C se encuentra $R=0.23$ lo que indica que existe una proporción importante de hidrógeno *enlazado como SiH_2* (obsérvese que, sin embargo, a esta temperatura no se encuentran las absorciones en la banda de $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$). Este resultado parece típico del material depósito en régimen γ ; los valores de R para el material depositado en régimen α suelen ser muy inferiores (ver p.e. [Roch, 1991] ó [Andújar, 1990]).

En la figura 3.13 se muestran los espectros de EET, es decir, la evolución del flujo de hidrógeno que desorbe de la capa de α -Si:H cuando es sometida a una rampa de temperatura, de las mismas muestras de la figuras 3.11 y 3.12: todas ellas tienen un espesor similar aproximadamente igual a $1 \mu\text{m}$. Puede observarse como, de acuerdo con las medidas de IR, el contenido de hidrógeno aumenta al disminuir la temperatura de depósito. Por otra parte, la disminución de la temperatura también implica un aumento de la *microestructura* de la muestra: ésto puede comprobarse por el incremento de la primera evolución del hidrógeno (la que es el resultado de sólo un proceso de desorción superficial) con la disminución de la temperatura de depósito. De hecho, este resultado debería ampliarse con los perfiles de EET de las mismas muestras pero con espesores diferentes: la evolución de la relación entre el *pico de desorción* y el *pico de difusión* con el espesor de la muestra no sólo clarifica el origen de ambos picos, sino que permite una interpretación más precisa de la naturaleza estructural de las distintas capas de α -Si:H (ver [Maass, 1991] o [Maass *et al.*, 1993]).

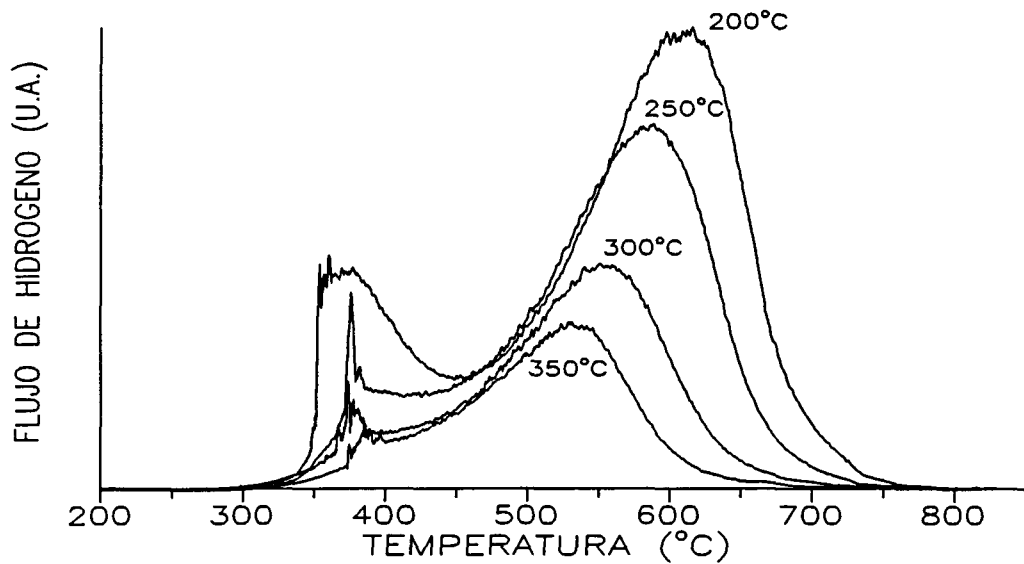


Fig. 3.13. Espectros de desgasificación térmica del hidrógeno para muestras de a-Si:H realizadas a distinta temperatura de depósito.

3.4.3. Propiedades eléctricas.

Sistema de caracterización eléctrica: Las medidas de conductividad y fotoconductividad eléctrica se han realizado mediante un sistema automático de medida de resistencia eléctrica [Kasaneva, 1990]. El equipo de medida consta de una cámara de acero inoxidable dotada de un criostato (en la cual se realiza el vacío), un sistema de control de temperatura, un electrómetro Keithley 617 (que permite medir resistencias de hasta $10^{15} \Omega$), una fuente de tensión programable y un ordenador PC. Dicho sistema permite realizar, de forma totalmente automatizada, la medida de la conductividad y fotoconductividad de las muestras en el rango de temperaturas de 150°C a -150°C .

Para la medida de la conductividad, el material es depositado sobre sustratos de vidrio *Corning* de elevada resistividad. Posteriormente se realizan los contactos eléctricos mediante la evaporación, en vacío, de cuatro pistas paralelas de NiCr. Los cuatro contactos metálicos permiten utilizar el *método de cuatro puntas* para el cálculo de la resistencia, lo que elimina la influencia de la resistencia de contacto de la unión metal-semiconductor [Kasaneva, 1990].

En la figura 3.14 se muestra un ejemplo de la medida de la conductividad y fotoconductividad de una muestra *típica* de a-Si:H. En general, la conductividad presenta un comportamiento térmicamente activado en el rango de altas temperaturas (ver la ec. 1.4, en el Capítulo 1). Como se discutió en el Capítulo 1, el transporte eléctrico en este rango de temperaturas puede suponerse debido a portadores libres en los estados extendidos de las bandas de conducción y valencia. A más bajas temperaturas llegan a ser dominantes otros mecanismos de transporte electrónico: lo que explica la desviación del comportamiento térmicamente activado de la conductividad que puede observarse en la figura 3.14. Estos otros mecanismos son el transporte por "hopping" en los estados de las *colas* (ver el apartado

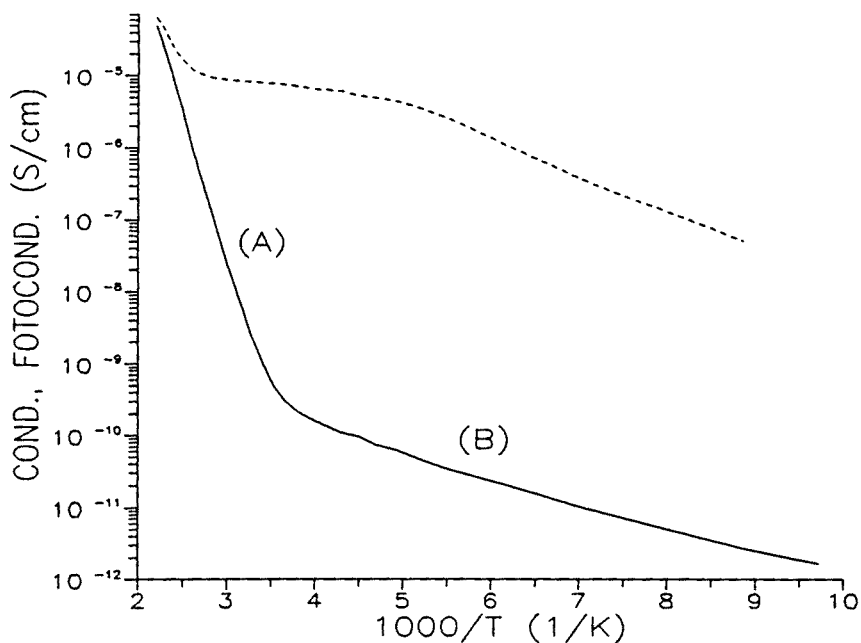


Fig. 3.14. Condutividade (línea continua) y fotoconductividad (línea discontinua) en una muestra típica de α -Si:H. En la curva de conductividad, la zona (A) indica transporte eléctrico a través de estados extendidos y la zona (B) transporte por "hopping" en estados localizados.

Condiciones de depósito:

Presión=250 mtorr; $F(\text{SiH}_4)=10$ sccm; Pot. RF=5 W, rég. γ , $T_s=300^\circ\text{C}$.

1.1) y el transporte por "hopping" en los estados profundos del gap (a más bajas temperaturas).

Para la medida de la fotoconductividad se ha utilizado una fuente de luz monocromática (620 nm) que aporta un flujo de fotones incidente sobre la muestra del orden de $10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. La fotoconductividad (σ_{ph}) tiene lugar cuando los portadores son ópticamente excitados a los estados de conducción. Puede calcularse de la siguiente forma:

$$\sigma_{ph} = \sigma_L - \sigma_D = e\mu_n \Delta n \quad [3.4]$$

donde σ_L es la conductividad de la muestra iluminada, σ_D es la conductividad en oscuridad y, en la segunda igualdad, se supone que la contribución principal al proceso de conducción es debida a los electrones: Δn es la concentración de electrones libres fotogenerados y μ_n su movilidad. En condiciones estacionarias Δn puede relacionarse con la velocidad de generación volúmica de portadores (G): $\Delta n = G \cdot \tau_n$, donde τ_n es el tiempo de vida medio de los electrones en la banda de conducción. Teniendo en cuenta esta última relación y la expresión [3.4] para la fotoconductividad, puede determinarse el producto $\mu_n \cdot \tau_n$ de la siguiente manera:

$$\mu_n \tau_n = \frac{\sigma_{ph}}{eG} \quad [3.5]$$

el producto $\mu_n \tau_n$ también recibe el nombre de *rendimiento de la fotoconductividad*. La velocidad de generación de portadores G puede calcularse a partir del flujo de fotones incidente, las propiedades ópticas (coeficiente de absorción e índice de refracción) y el espesor de la muestra.

La especial geometría utilizada en la medida de la fotoconductividad (estructura coplanar) y la utilización del método de las cuatro puntas permiten evitar los problemas relacionados con la naturaleza particular de los contactos eléctricos⁹: los contactos son capaces de inyectar o extraer portadores manteniendo la neutralidad eléctrica y un campo eléctrico uniforme a lo largo de la muestra. En estas condiciones, la fotoconductividad sólo debe estar condicionada por los procesos de recombinación que tienen lugar en la muestra. Aunque todavía queda mucho por llegar a comprender y existe bastante controversia en estos temas, se acepta que es la recombinación a través de los estados profundos del gap el principal mecanismo físico que limita la fotoconductividad en el a-Si:H (ver p.e. [Street, 1991d]). Un buen *test* para los distintos modelos de la distribución de estados profundos en el a-Si:H (DOS) consistiría en intentar reproducir los resultados de las medidas de fotoconductividad introduciendo la velocidad de recombinación inducida por la forma particular de dicha distribución de estados (en el Capítulo 6 se hace ésto mismo para el *modelo convencional* del DOS).

Influencia de las condiciones de depósito: En general, para el rango *óptimo* de potencia RF y temperatura que se mostraba en la Tabla I, la variación del resto de parámetros tecnológicos no supone cambios significativos en el comportamiento eléctrico del material *intrínseco*: más concretamente, ésto ha podido comprobarse realizando distintos estudios de la influencia de la presión de SiH₄ (en el rango 40-800 mtorr), la distancia entre electrodos (2-4 cm) y el flujo de SiH₄ (10-30 sccm) [Asensi, 1989]. Todas las muestras presentaban una conductividad en oscuridad y a temperatura ambiente del orden de 10⁻¹⁰ S/cm y una energía de activación de la conductividad entorno a 0.8 eV. Por el contrario, la variación de la temperatura de depósito sí implica cambios sustanciales (presumiblemente, la variación de la potencia RF también, aunque este estudio no se ha realizado en nuestro reactor).

En la figura 3.15 se muestra la influencia de la temperatura de depósito en la conductividad en oscuridad medida a temperatura ambiente. Se observa un aumento importante de la conductividad al aumentar la temperatura de depósito: de 200°C a 350°C la conductividad aumenta más de dos órdenes de magnitud. De hecho, dicho comportamiento resulta *térmicamente activado* con una energía de activación próxima a 1 eV (ver fig. 3.15).

⁹ La mayoría de los metales forman contactos bloqueantes para los electrones en el a-Si:H. Esto implica que en muchos casos, sobre todo cuando se utiliza una geometría de tipo "sandwich" la fotoconductividad sea de tipo *primario* (ver [Rose, 1978]), como de hecho ocurre en los dispositivos p-i-n. En esta situación, la interpretación de la fotoconductividad puede resultar complicada debido a los efectos de carga espacial que distorsionan el campo eléctrico en el volumen del fotoconductor.

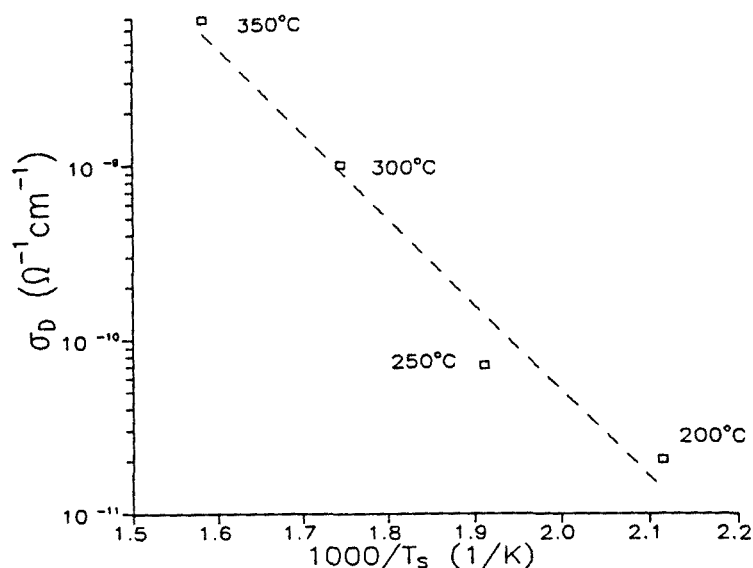


Fig. 3.15. Conductividad en oscuridad medida a temperatura ambiente en función de la temperatura de depósito. Para el rango de temperaturas considerado se encuentra un comportamiento térmicamente activado con una energía de activación de 0.97 eV.

Condiciones de depósito:

Presión=320 mtorr; F(SiH₄)=10 sccm; Pot. RF=4 W, régimen. γ .

La temperatura de sustrato (o de depósito) no sólo afecta al valor de la conductividad sino que también influye en su dependencia con la temperatura. En la figura 3.16 se ha representado el prefactor (σ_0) y la energía de activación (E_{act}) de la conductividad para las mismas muestras de la figura 3.15 (se supone $\sigma_D = \sigma_0 \cdot \exp[-E_{act}/kT]$). Como se comentaba en el apartado 1.1.1, es muy probable que el desplazamiento estadístico del nivel de Fermi al variar la temperatura de medida implique una variación de los valores del prefactor y la energía de activación. En la figura 3.16 se representan los valores de ambas magnitudes calculados a distintas temperaturas: puede observarse como, para todas las muestras, al aumentar la temperatura los valores de la energía de activación y del prefactor aumentan. En todos los casos se encuentra una dependencia de tipo exponencial:

$$\ln(\sigma_0) = B_{MNR} + E_{act}/E_{MNR} \quad [3.6]$$

donde el valor de E_{MNR} es el mismo para todas las muestras: $E_{MNR} \sim 0.04$ eV ("Regla de Meyer-Neldel"). Sin embargo, el coeficiente B_{MNR} depende de forma importante de la temperatura a la que se ha depositado la muestra.

A temperatura ambiente se observa como la energía de activación disminuye al aumentar la temperatura de depósito: salvo para la muestra realizada a más baja temperatura (200°C); obsérvese que, en este caso, existe una importante dependencia de la energía de activación con la temperatura de medida.

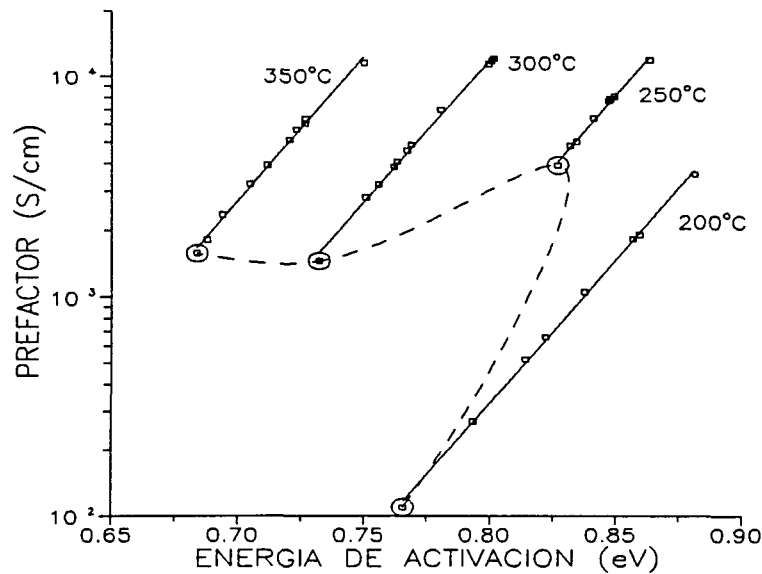


Fig. 3.16. Prefactor y energía de activación de la conductividad en oscuridad ($\sigma_D = \sigma_0 \cdot \exp[-E_{act}/kT]$) para muestras de a-Si:H intrínseco realizadas a diferente temperatura de depósito (las mismas muestras de la fig. 3.15). Se representan los valores de dichas magnitudes calculados a diferentes temperaturas; los puntos rodeados con un círculo indican el valor del prefactor y la energía de activación a temperatura ambiente (ver texto).

Presumiblemente, la dependencia de la conductividad con la temperatura de depósito debe estar relacionada con los importantes cambios estructurales que experimenta la red del a-Si:H al variar dicha temperatura de depósito (ver apartado anterior). Estos cambios estructurales repercuten en la estructura electrónica del material y, en particular, en la densidad de defectos profundos en el *gap*. Por ejemplo, es ampliamente aceptado que la *energía del gap* (E_g) depende directamente del contenido de hidrógeno del a-Si:H (ver p.e. [Tsai & Fritzsche, 1979] o [Hama *et al.*, 1983]): E_g aumenta con el contenido de hidrógeno¹⁰ de la muestra y ya vimos que el contenido de hidrógeno aumentaba al disminuir la temperatura de sustrato; el aumento de la energía de activación y la disminución de la conductividad con la disminución de la temperatura de sustrato podría correlacionarse con una disminución de la diferencia energética entre la posición del nivel de Fermi y el extremo de la banda de conducción provocada por dicha disminución de E_g .

Para el rango de temperaturas que se ha ensayado (200-350°C), las capas realizadas a más alta temperatura también resultan más fotoconductoras (ver Tabla III). Esto puede interpretarse también como un efecto de la disminución del *gap* y, por lo tanto, por el aumento del coeficiente de absorción (ésto se analiza con más detalle en el siguiente subapartado). De alguna forma, para eliminar la influencia de la absorción en la interpretación

¹⁰ Existen distintas interpretaciones de este resultado: en particular, los experimentos de *fotomisión* en a-Si:H demuestran que la incorporación del hidrógeno sustrae estados de la zona superior de la banda de valencia [Von Roedern *et al.*, 1977].

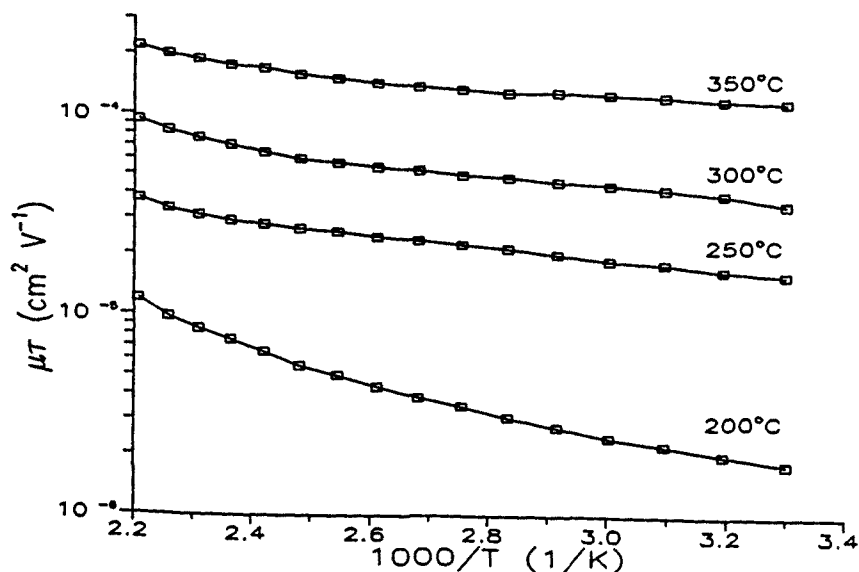
T_s (°C)	200	250	300	350
σ_{PH} (S/cm)	5.4×10^{-7}	6.3×10^{-6}	1.4×10^{-5}	5.8×10^{-5}

Tabla III. Fotoconductividad a temperatura ambiente en para las muestras de a-Si:H realizadas a distinta temperatura de depósito.
Flujo de fotones incidente = $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($\lambda = 620 \text{ nm}$).

de los resultados de fotoconductividad puede ser útil determinar el *rendimiento de la fotoconductividad* ($\mu_n \cdot \tau_n$) según la ecuación [3.5]. En la figura 3.17 se ha representado el valor de esta magnitud en función de la temperatura para las distintas muestras: el cálculo se ha efectuado teniendo en cuenta los valores del coeficiente de absorción determinado para $\lambda = 620 \text{ nm}$ (ver el siguiente subapartado). Puede observarse como también el *rendimiento de la fotoconductividad* aumenta de forma apreciable con la temperatura de depósito (en el rango de variación que se ha ensayado).

Conductividad en el material dopado. - El comportamiento de la célula p-i-n de a-Si:H no sólo depende de las propiedades del material utilizado en la zona intrínseca: las características del material que constituye las zonas dopadas puede resultar determinante en dicho funcionamiento. En principio, la concentración de gas dopante utilizada durante el depósito (B_2H_6 para la zona p y PH_3 para la zona n) debe ser optimizada para provocar el máximo desplazamiento del nivel de Fermi hacia los bordes de las bandas de valencia y conducción (lo que, en principio, supondrá un elevado *potencial de difusión* en la célula p-i-n). La medida de la energía de activación de la conductividad de la muestras dopadas

Fig. 3.17. *Rendimiento de la fotoconductividad* en función de la temperatura para las muestras de a-Si:H realizadas a distinta temperatura de depósito.
Flujo de fotones incidente = $10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.
 $\lambda = 620 \text{ nm}$.



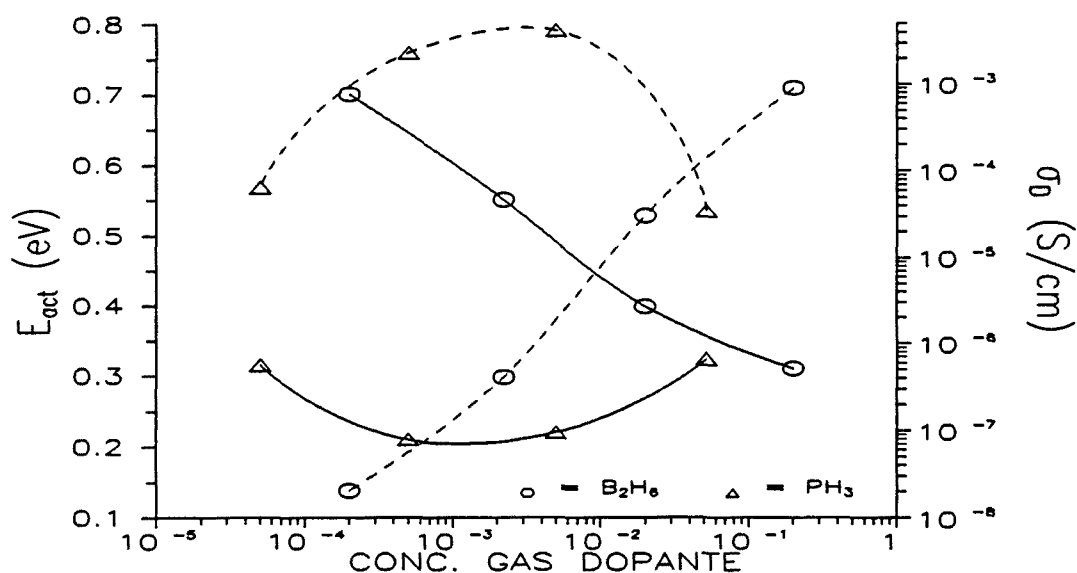


Fig. 3.18. Energía de activación de la conductividad (línea continua) y conductividad en oscuridad medida a temperatura ambiente (línea discontinua) en función de la concentración de gas dopante (B_2H_6 ó PH_3) [Puigdollers, 1994].

Condiciones de depósito:

Presión = 320 mtorr; $T_s = 300^\circ C$

$F(SiH_4 + gas\ dopante) = 10\ sccm$; Pot. RF = 4 W, régimen γ .

proporciona una estimación de la posición del nivel de Fermi y, por lo tanto, de la eficacia del dopado. El estudio sistemático no sólo de la influencia de la concentración de gas dopante sino también del efecto de otros parámetros tecnológicos que pueden resultar claves para la optimización de las zonas dopadas en un dispositivo p-i-n ha sido realizado por J. Puigdollers (ver [Puigdollers, 1994]).

En la figura 3.18 se muestra la conductividad medida a temperatura ambiente y la energía de activación en función de la concentración de B_2H_6 y PH_3 . Obsérvese que para el material tipo *p* la energía de activación siempre disminuye y la conductividad aumenta al incrementar la concentración de B_2H_6 (para el rango de concentraciones ensayado); sin embargo, para el material tipo *n* se encuentra una concentración *óptima* de PH_3 a partir de la cual la energía de activación aumenta y la conductividad empeora.

3.4.4. Propiedades ópticas.

Caracterización óptica: La medida de las propiedades ópticas del material utilizado en las células p-i-n se ha realizado mediante la espectroscopía de transmisión óptica y la espectroscopía de desviación fototérmica (PDS). El primer tipo de medidas permite determinar el índice de refracción ($n(\lambda)$) y el coeficiente de absorción ($\alpha(\lambda)$) en el rango de longitudes de onda para las cuales la absorción del a-Si:H comienza a ser importante (500-800 nm). Estos datos son de suma importancia para la *optimización óptica* de la célula

solar. Por otra parte, las medidas de PDS permiten determinar el coeficiente de absorción del material en la *región de débil absorción*. En esta zona, la absorción óptica es el resultado de transiciones electrónicas entre los estados de defecto en el centro del gap (ver Capítulo 1) y los estados extendidos. Por este motivo, las medidas de PDS pueden proporcionar una estimación de la densidad de defectos en el material [Serra, 1991] y, por lo tanto, de su calidad de cara a una aplicación optoelectrónica. A continuación, se discute con algún detalle algunas particularidades de ambas caracterizaciones.

Espectroscopía de transmisión: En general, las medidas se han realizado en un espectrómetro de doble haz Beckmann Acta M VII. En la figura 3.19 se muestra el espectro de transmitancia óptica de una capa típica de a-Si:H. En principio, tanto el índice de refracción ($n(\lambda)$) como el coeficiente de absorción ($\alpha(\lambda)$) en el rango de luz visible (500nm-900nm) podrían determinarse directamente a partir de la medida de la transmisión óptica de la capa delgada de a-Si:H. Sin embargo, es frecuente que aparezcan problemas, sobre todo debido a la rugosidad o inhomogeneidad de la capa delgada (problemas de dispersión de la luz), que pueden dificultar la deducción de los parámetros ópticos [Swanepoel, 1983, 1984]. A continuación se explica un método simple que hemos seguido para determinar los parámetros ópticos minimizando el posible error que introduce la dispersión de la luz [Asensi, 1989]:

(1) Se supone conocido el espesor de la capa. En principio este puede determinarse con suficiente precisión mediante un perfilómetro DEKTAK 3030 disponible en el LFCF.

(2) El índice de refracción para las energías correspondientes a los máximos y mínimos de transmitancia, T_{\max} y T_{\min} , (puntos tangentes a la envolvente de los máximos y mínimos) están relacionados según:

$$n_k = \lambda_k \cdot \left[\frac{n_1}{\lambda_1} + \frac{k-1}{4d} \right] \quad k=2,3,\dots \quad [3.7]$$

donde n_1 es el índice de refracción en λ_1 (zona de débil absorción ~ 900 nm). λ_k corresponde a los distintos máximos y mínimos sucesivos ($\lambda_{k+1} < \lambda_k$). La determinación de n_1 podría realizarse a partir del valor del máximo de transmitancia en dicha zona [Swanepoel, 1983]. Sin embargo esta determinación puede arrastrar un importante error si existen problemas de *dispersión* de la luz o de *inhomogeneidad* de la muestra. Una alternativa consiste en deducir el índice de refracción a partir de los dos primeros puntos extremos, considerando que en el rango de débil absorción n varía poco.

(3) La extrapolación del índice de refracción a otras zonas del espectro, se realiza mediante un ajuste (mínimos cuadrados) según la *ecuación de Sellmeier*, tomando como datos experimentales las posiciones de los máximos y mínimos. La relación de Sellmeier para el índice de refracción, que se considera válida en la zona de débil absorción (aunque en este caso extrapolamos también a la zona de fuerte absorción), puede deducirse a partir de la teoría clásica de la dispersión suponiendo la presencia de un único oscilador de longitud de onda propia λ_0 (ver p.e. [Delgado, 1989]):

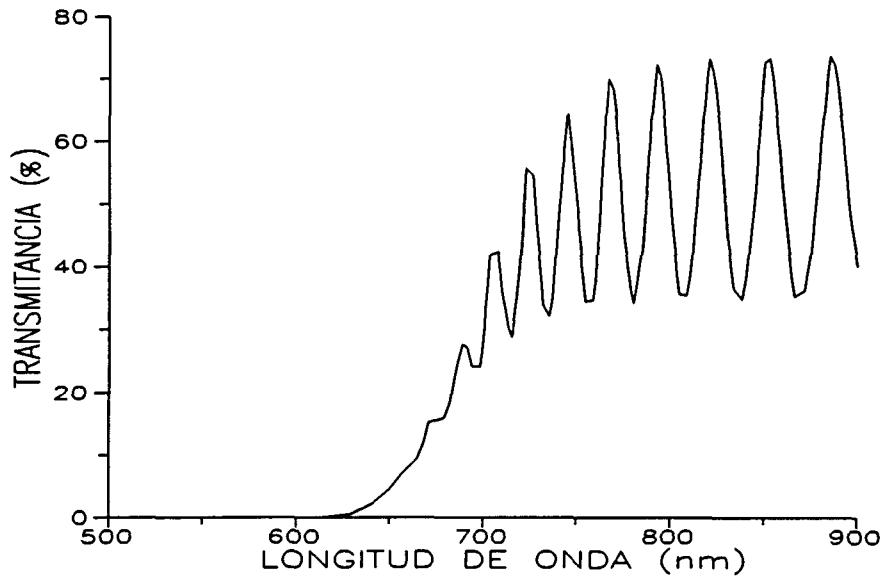


Fig. 3.19. Espectro de transmitancia óptica de una muestra típica de a-Si:H intrínseco. Condiciones de depósito: $T_s=300^\circ\text{C}$; Presión=320 mtorr; $F(\text{SiH}_4)=10$ sccm; Pot. RF=4 W, régimen. γ .

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{n_\infty^2 - 1}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2} \quad [3.8]$$

donde n_∞ es el índice de refracción en la zona transparente¹¹.

(4) Una vez determinado $n(\lambda)$ el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ puede calcularse mediante un ajuste de las envolventes de T_{\max} y T_{\min} . Para ello se ha considerado un modelo simple que prevee los posibles problemas de dispersión y de inhomogeneidad de la capa. Puede demostrarse que las envolventes deben verificar las siguientes relaciones:

$$T_{\max} = \frac{T_0 x^2}{(1 - R_0)^2} \quad T_{\min} = \frac{T_0 x^2}{(1 + R_0)^2} \quad [3.9]$$

donde $x = \exp(-\alpha d)$. T_0 y R_0 pueden expresarse en función de las transmitancias T_{12} , T_{23} y T_{31} (para las superficies aire/capa, capa/sustrato y sustrato/aire, respectivamente), de las reflectividades r_{23} y r_{21} (para las superficies capa/sustrato y capa/aire), del coeficiente de absorción (según x), y de unos factores de dispersión: D_T y D_R que dan cuenta de una pérdida de la transmitancia general (D_T), p.e. por dispersión en el sustrato, y posibles pérdidas por la dispersión de la luz en las reflexiones internas dentro de la capa (D_R):

¹¹ El significado físico de n_∞ en el a-Si:H es discutible: de hecho, la relación de Sellmeier debería considerarse sólo como una relación empírica válida para un corto rango de energías próximas al gap de absorción (ver p.e. [Forouhi & Bloomer, 1986]).

$$T_0 = D_T \cdot T_{12} \cdot T_{23} \cdot T_{31} \quad [3.10]$$

$$R_0 = D_R \cdot r_{23} \cdot r_{21} \cdot x^2 \quad [3.11]$$

a partir [3.9] puede deducirse el valor de R_0 para cada longitud de onda:

$$R_0 = \frac{(T_{\max}/T_{\min})^{1/2} - 1}{(T_{\max}/T_{\min})^{1/2} + 1} \quad [3.12]$$

T_0 es conocido, ya que prácticamente sólo depende de n (en el cálculo de las transmitancias T_{12} y T_{23} puede despreciarse la absorción) y D_T puede determinarse en la zona transparente ($x=1$). Por lo tanto, el valor de x y, por consiguiente, el valor del coeficiente de absorción α , puede deducirse por ejemplo de T_{\max} :

$$x = (T_{\max}/T_0)^{1/2} \cdot (1 - R_0) \quad [3.13]$$

Determinación del gap óptico. - El procedimiento anterior resulta útil para determinar el coeficiente de absorción en la *zona de fuerte absorción* debida a las transiciones electrónicas entre los estados extendidos (valores de α superiores a 10^3 cm^{-1}). En general, se acepta que en esta zona es válida la *ley de Tauc* [Tauc, 1970]:

$$(\alpha E)^{1/2} = B(E - E_g) \quad [3.14]$$

donde E es la energía del fotón, E_g es la energía del *gap óptico* y B es una constante. En la ecuación [3.14] implícitamente se suponen bandas parabólicas y *elementos de matriz* idénticos para todas las transiciones ópticas (ver [Cody *et al.*, 1980] y [Abeles *et al.*, 1980]). De esta forma, representado $(\alpha E)^{1/2}$ en función de la energía del fotón incidente es posible determinar el valor de E_g . En la figura 3.20 se muestra un ejemplo del cálculo de E_g para a-Si:H intrínseco utilizado más habitualmente en la realización de las células p-i-n.

Determinación del frente de Urbach. - En principio, aunque la espectroscopía de desviación fototérmica (que describimos a continuación) resulta más adecuada, la espectroscopía de transmisión óptica también permite determinar el coeficiente de absorción en zonas de más de débil absorción (valores de α entre 10^3 y 10 cm^{-1}). En esta zona del espectro, que corresponde a las transiciones entre los estados de las *colas de las bandas* y los estados extendidos, el coeficiente de absorción sigue una ley de tipo exponencial que se conoce con el nombre de *frente de Urbach* [Urbach, 1953]. La expresión del coeficiente de absorción en esta zona es:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(E/E_u) \quad [3.15]$$

donde la energía E_u suele identificarse con la *anchura* kT_v de la cola de la banda de valencia y suele utilizarse como una medida del grado de desorden de la muestra (ver el apartado 1.1.2 en el Capítulo 1). En la figura 3.20 se muestra también un ejemplo de la determinación

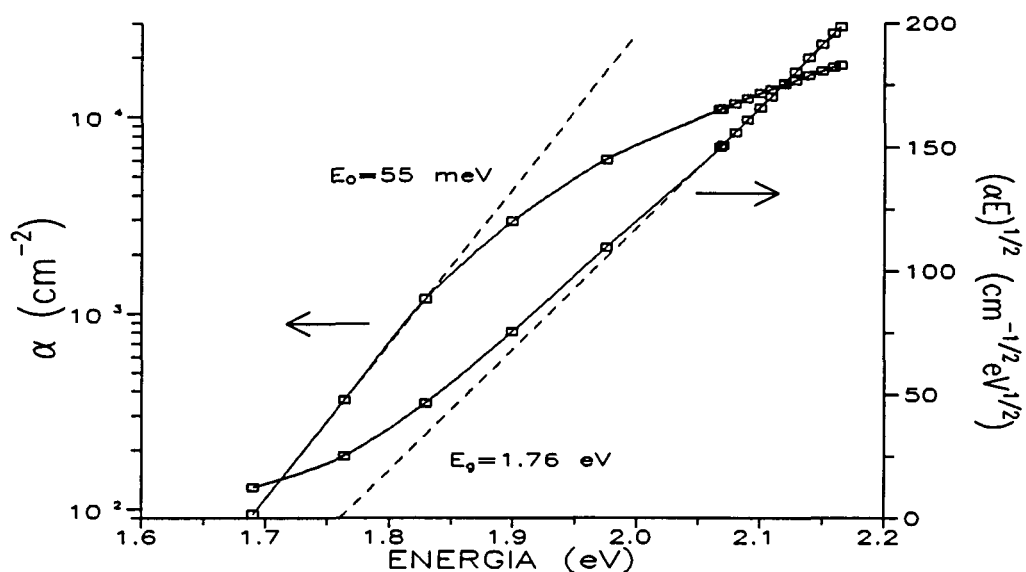


Fig. 3.20. Coeficiente de absorción de una muestra típica de a-Si:H intrínseco deducido a partir de el espectro de transmitancia: cálculo del *gap* óptico E_g y del *frente de Urbach* E_0 (ver texto).
 Condiciones de depósito:
 $T_s = 300^\circ\text{C}$; Presión = 320 mtorr; $F(\text{SiH}_4) = 10$ sccm; Pot. RF = 4 W, régimen. γ .

de E_u a partir de la medida de transmisión óptica.

Espectroscopía de desviación fototérmica (PDS): La característica más importante del PDS es su extremada sensibilidad. Permite medir absorbancias del orden de $\alpha d = 10^{-7}$ (donde α es el coeficiente de absorción y d el espesor de la capa). Así, para una muestra con un espesor $d = 1 \mu\text{m}$ podría llegar a determinarse un coeficiente de absorción $\alpha = 10^{-2} \text{cm}^{-1}$ (en comparación, el límite de detección que se obtiene con las medidas más convencionales de transmisión óptica es aproximadamente de $\alpha d = 10^{-2}$).

El esquema del montaje experimental del sistema de PDS disponible en el LFCF se muestra en la figura 3.21 [Serra, 1991]: la muestra de a-Si:H, sumergida en un líquido transparente cuyo índice de refracción presenta una fuerte dependencia con la temperatura (CCl_4), es iluminada con un haz de luz monocromática. La absorción de la energía incidente produce el calentamiento de la capa, lo que se traduce en un gradiente del índice de refracción del medio transparente en contacto con la superficie de la capa. El gradiente del índice de refracción provoca la desviación de un haz de láser que pasa rasante a la superficie de la capa. Esta desviación (S_{capa}) puede medirse mediante un detector de posición, y al normalizarse por la desviación producida por un *cuerpo negro* (es decir, por un material capaz de absorber *toda* la energía incidente; en general se utiliza grafito) constituye la *señal PDS* ($Q(\alpha)$) que puede relacionarse directamente con la energía luminosa absorbida por la capa:

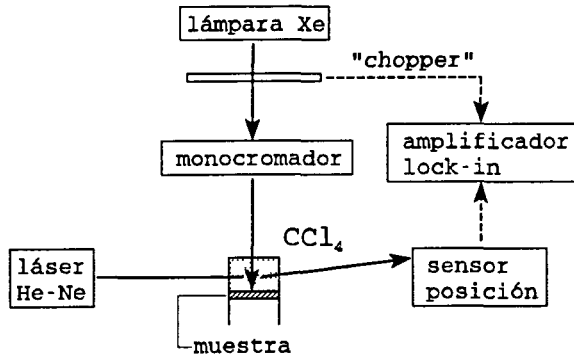


Fig. 3.21.

Esquema del sistema experimental de espectroscopía de desviación fototérmica (PDS).

$$Q(\alpha) = \frac{S_{\text{capa}}}{S_{\text{grafito}}} = C \cdot (1 - e^{-\alpha d}) \quad [3.16]$$

donde α es el coeficiente de absorción que queremos medir, d es el espesor de la capa (por simplicidad se desprecia el efecto de las reflexiones múltiples) y C es una constante de calibración que dependerá, entre otros factores, de la relación entre los coeficientes de reflexión de la capa y el grafito.

La correcta calibración de la medida debe realizarse normalizando $Q(\alpha)$ por su valor de saturación. Es decir, para el valor de $Q(\alpha)$ que se encuentra cuando $\alpha \gg d^{-1}$. En estas condiciones $Q(\alpha) = Q_s = C$. El coeficiente de absorción puede determinarse entonces como:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[1 - \frac{Q}{Q_s} \right] \quad [3.17]$$

Cálculo de la densidad de estados profundos en el gap. - En la figura 3.22 se muestra un espectro de absorción $\alpha(E)$ determinado mediante PDS para una muestra típica de a-Si:H intrínseco. Como puede comprobarse, el PDS resulta adecuado para determinar el *frente de Urbach* y el coeficiente de absorción en la *región de débil absorción*. En esta zona del espectro la absorción se interpreta como el resultado de las transiciones ópticas entre los estados localizados profundos en el gap (asociados a los defectos) y los estados extendidos de las bandas: por este motivo, puede utilizarse para determinar la *densidad de defectos* (N_d) del a-Si:H.

El procedimiento más habitual para determinar N_d a partir del espectro de PDS es el propuesto por Jackson y Amer (ver [Jackson & Amer, 1982]): consiste en integrar el *exceso de absorción* $\alpha_{\text{ex}}(E)$ en la región de débil absorción; es decir, restando al espectro $\alpha(E)$ la extrapolación del frente de Urbach hacia bajas energías:

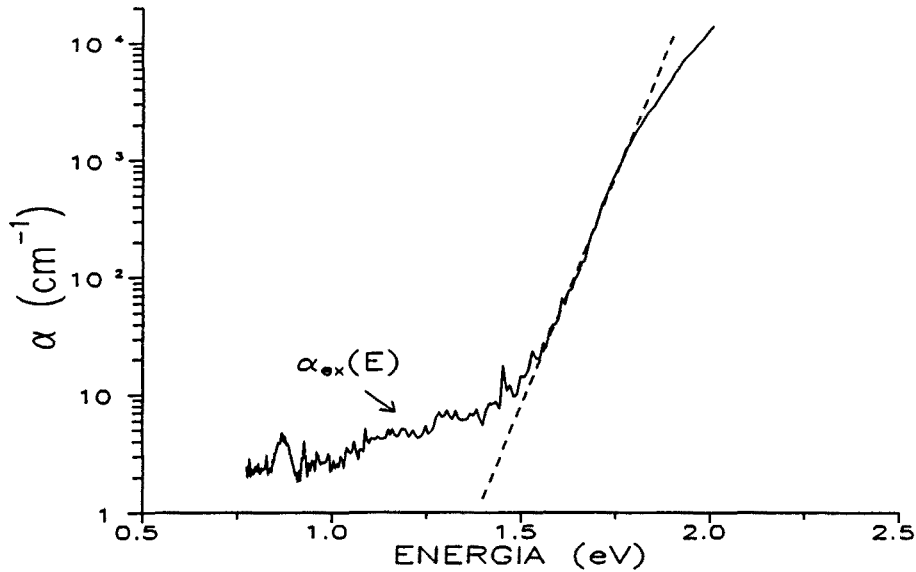


Fig. 3.22. Coeficiente de absorción de una muestra típica de a-Si:H intrínseco obtenido mediante PDS (ver texto).
Condiciones de depósito:
 $T_s=250^\circ\text{C}$; Presión=320 mtorr; $F(\text{SiH}_4)=10$ sccm; Pot. RF=4 W, régimen. γ .

$$N_s = cte \times \int \alpha_{ex}(E) dE \quad [3.18]$$

donde la *cte* es una constante cuyo valor se estima en $7.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (ver [Jackson & Amer, 1982]). Esta forma de determinar N_s resulta cómoda para una caracterización rápida de series de muestras, y es el método que hemos utilizado para analizar la *calidad electrónica* de nuestro material. Sin embargo, no es adecuada para interpretaciones más profundas de la distribución de defectos en el a-Si:H. En este tipo de estudios, que deberían ayudar a aclarar los aspectos todavía confusos sobre la distribución energética de los defectos en el a-Si:H (ver los Capítulos 1 y 2), es necesario realizar un *procedimiento de deconvolución* del espectro $\alpha(E)$. Así, bajo una serie de hipótesis (ver [Vanecek *et al.*, 1984]), el coeficiente de absorción $\alpha(E)$ puede suponerse proporcional a la *velocidad* de las transiciones ópticas desde los estados inicialmente ocupados (N_i) a todos los posibles estados finales no ocupados (N_f) separados por una energía $E=h\nu$:

$$\alpha(E) = (cte/E) \int N_i(\epsilon) f(\epsilon) N_f(\epsilon + E) [1 - f(\epsilon + E)] d\epsilon \quad [3.19]$$

donde $f(\epsilon)$ sería la *función de ocupación* apropiada (ver el Capítulo 4). Al igual que en la interpretación de la fotoconductividad, el análisis de las implicaciones de una distribución particular del DOS en la interpretación de $\alpha(E)$ puede ser clave para llegar a comprender la naturaleza de los defectos en el silicio amorfo.

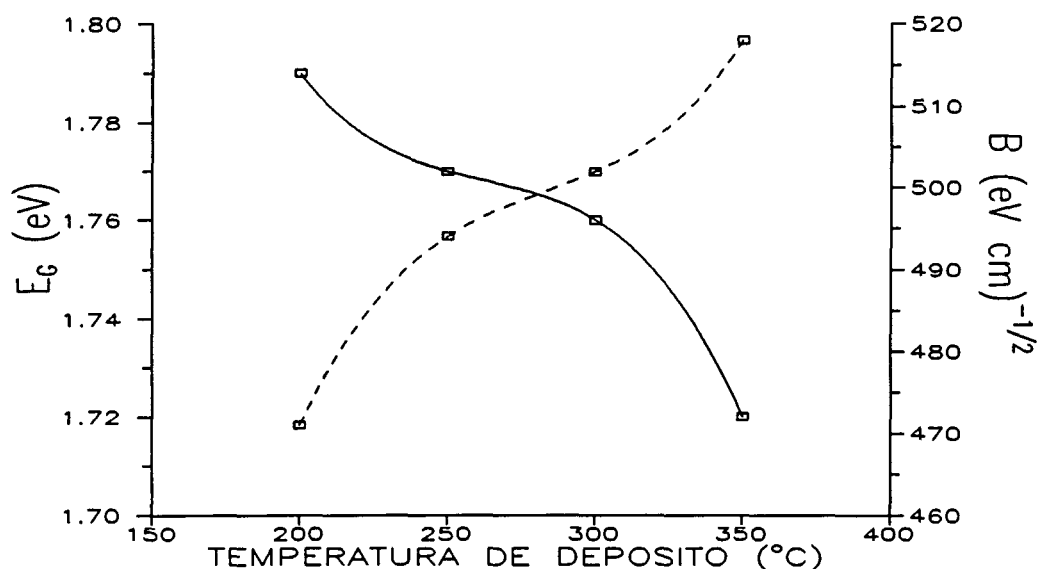


Fig. 3.23. Energía del gap óptico E_g (línea continua) y prefactor B (línea discontinua) para a-Si:H intrínseco depositado a diferentes temperaturas de sustrato. Condiciones de depósito: Presión=320 mtorr; $F(\text{SiH}_4)=10$ sccm; Pot. RF=4 W, régimen. γ .

Influencia de las condiciones de depósito: Como ya se ha comentado, las propiedades electroópticas del a-Si:H pueden correlacionarse con el contenido de hidrógeno de las muestras y también con la forma en que el hidrógeno se encuentra incorporado en éstas. Un resultado muy común consiste en el aumento del gap óptico E_g con el contenido de hidrógeno del a-Si:H. Esto mismo puede comprobarse con nuestras muestras realizadas a diferente temperatura de depósito: en la figura 3.23 se ha representado el valor del gap óptico (E_g) y el prefactor B calculados según la *ley de Tauc* (ec. [3.14]) a partir del espectro de transmitancia de dichas muestras; se observa un claro aumento de E_g (y la disminución de B) al ir disminuyendo la temperatura de sustrato, lo cual también supone el incremento del contenido de hidrógeno (ver la fig. 3.12).

En la figura 3.24 se han representado los valores de la energía del frente de Urbach (E_u) y de la densidad de defectos (N_d) calculados a partir de los espectros de absorción PDS de las muestras anteriores. Obsérvese como existe una temperatura de depósito *óptima* en la que tanto el *desorden estructural* (recuérdese que el valor de E_u suele interpretarse como indicador del desorden de la red a-Si:H) y la densidad de defectos resultan mínimas. A partir de dicha temperatura ($\sim 300^\circ\text{C}$) tanto el *desorden estructural* como la densidad de defectos aumenta muy rápidamente: la efusión del hidrógeno durante el depósito del material provoca necesariamente la aparición de defectos en el material. A más bajas temperaturas el aumento de la densidad de defectos no llega a ser tan *drástico*, sin embargo el valor de E_u sí aumenta muy apreciablemente. Presumiblemente, la diferente microestructura de los materiales depositados en los límites de alta y baja temperatura se traduce en una muy diferente estructura electrónica.

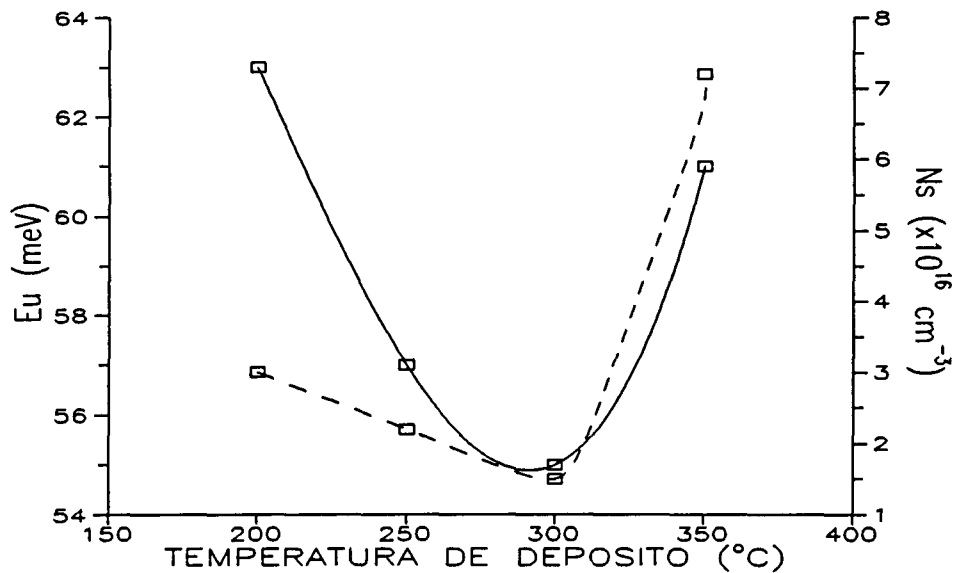


Fig. 3.24. Energía del frente de Urbach E_u (línea continua) y densidad de defectos N_s (línea discontinua) deducido del espectro de absorción PDS de a-Si:H intrínseco depositado a diferentes temperaturas de sustrato.

Condiciones de depósito:

Presión=320 mtorr; $F(\text{SiH}_4)=10$ sccm; Pot. RF=4 W, régimen. γ .

Absorción en el material dopado.- El dopado del a-Si:H altera de forma considerable las propiedades ópticas del material: especialmente en el caso del dopado con boro, donde la incorporación de dicho elemento implica una reducción muy importante del *gap óptico* E_g . En la figura 3.25 se muestra la dependencia de E_g con las concentraciones de B_2H_6 y PH_3 utilizadas en el depósito de material tipo *p* y *n*, respectivamente. La reducción de E_g en el material tipo *p* supone un serio inconveniente en la realización de células solares basadas en la *homounión p-i-n*: como ya se ha comentado, es importante que la absorción en la zona *p* sea lo más pequeña posible para minimizar las pérdidas por recombinación en dicha zona.

El otro efecto que introduce el dopado del a-Si:H (cuya interpretación se ha discutido ampliamente en los Capítulos 1 y 2) es el aumento de la concentración de defectos. Esto puede detectarse claramente por el aumento de la absorción *subgap* medida por PDS. En la figura 3.26 se muestran los espectros de absorción en dicha zona para muestras realizadas con diferentes concentraciones de B_2H_6 y PH_3 .

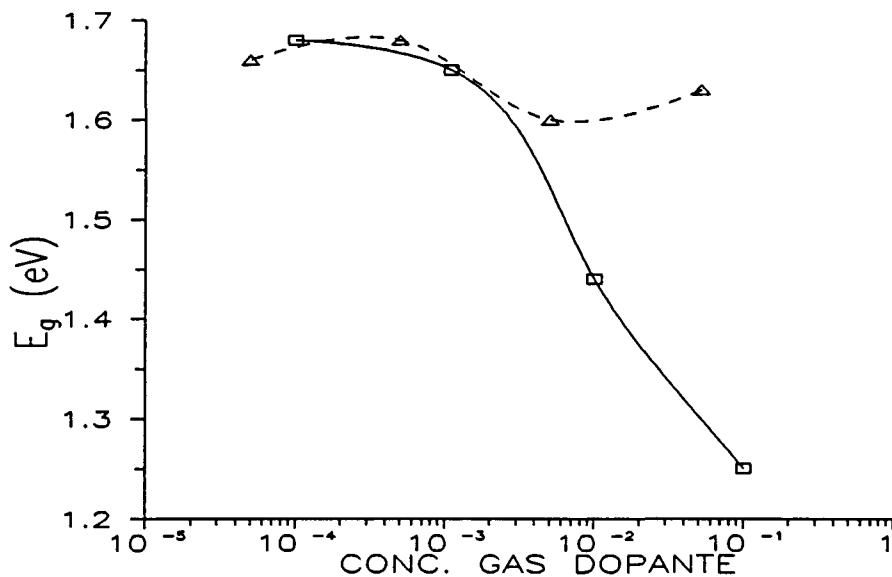


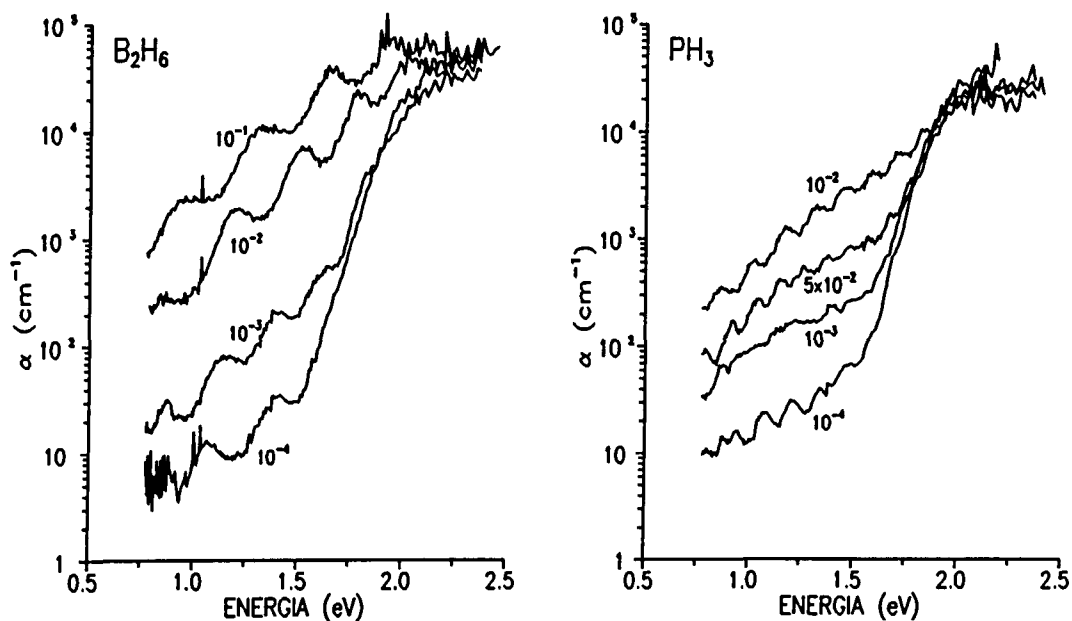
Fig. 3.25. Gap óptico E_g (deducido de los espectros de transmisión óptica, suponiendo válida la *ley de Tauc*) en función de la concentración de B_2H_6 (línea continua) y PH_3 (línea discontinua) [Puigdollers, 1994].

Condiciones de depósito:

Presión = 320 mtorr; $F(SiH_4 + gas\ dopante) = 10\ sccm$; Pot. RF = 4 W, rég. γ .

Fig. 3.26. Coeficiente de absorción en función de la energía (determinado por PDS) de muestras de α -Si:H depositadas con diferentes concentraciones de B_2H_6 y PH_3 [Puigdollers, 1994].

Condiciones de depósito: las mismas que en la fig. 3.25.



3.5. PROPIEDADES DE LAS CELULAS SOLARES DE a-Si:H.

3.5.1. Sistema experimental de medida y método de caracterización de las células solares.

Sistema experimental de medida: Para la medida básica de la característica tensión-intensidad (V-I) bajo iluminación y, por lo tanto, de los distintos *parámetros fotoeléctricos*, ha sido necesaria la construcción y puesta a punto de un sistema experimental de medida. Recordemos los *parámetros fotoeléctricos* que pueden extraerse de la medida de la característica V-I, y que definirán la calidad de las células solares obtenidas (ver la figura 3.27):

Tensión en circuito abierto (V_{oc}): tensión eléctrica entre los dos contactos de la célula cuando la resistencia de carga es infinita; es decir, cuando no circula intensidad.

Intensidad en cortocircuito (I_{sc}): intensidad cuando la tensión aplicada es nula (resistencia de carga 0).

Rendimiento (η): $\eta = P_{m\acute{a}x}/P_0$, donde P_0 es la potencia del flujo luminoso total incidente y $P_{m\acute{a}x}$ es la potencia eléctrica máxima que entrega el dispositivo (en el punto de funcionamiento óptimo: $V_{m\acute{a}x}$, $I_{m\acute{a}x}$).

Factor de forma (FF): $FF = P_{m\acute{a}x}/(V_{oc} \cdot I_{sc})$, da idea de la "rectangularidad" de la curva V-I.

El sistema experimental de medida también ha sido adaptado para la realización de caracterizaciones más fundamentales de respuesta espectral. En principio, como veremos más adelante, el análisis de la información obtenida en las medidas respuesta de la célula solar a una excitación monocromática bajo condiciones particulares de polarización eléctrica y/o iluminación de fondo debería ayudar a comprender los aspectos más fundamentales de la operación de una célula solar de a-Si:H.

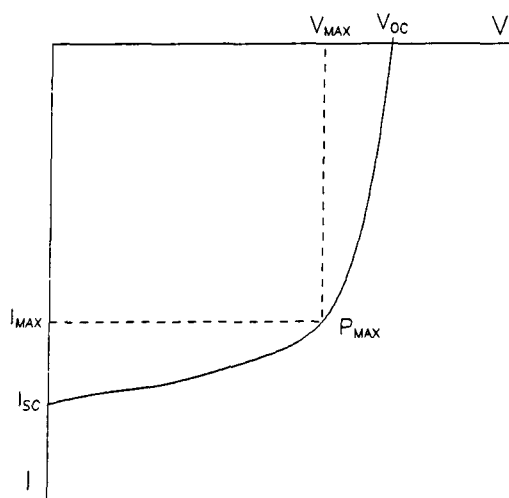


Fig. 3.27

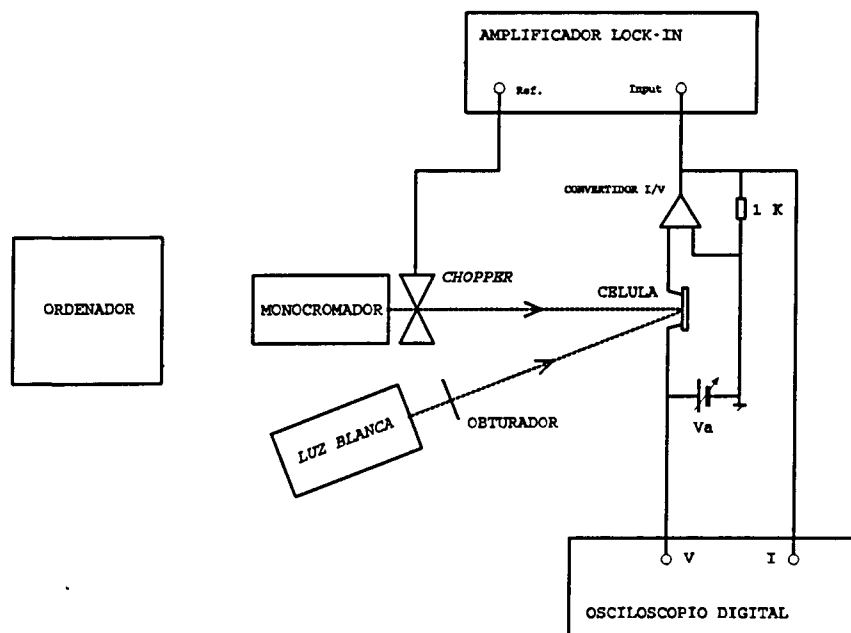
Característica V-I típica de una célula solar.

En la figura 3.28 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado para la medidas de la característica V-I y de la respuesta espectral de los dispositivos obtenidos. Uno de los aspectos destacados de dicho sistema es el control automatizado, mediante ordenador, de todas las caracterizaciones. El programa informático de control gestiona a través de las interfaces IEEE-488 y 8255 los distintos dispositivos e instrumentos de acuerdo con el tipo de medida que se realice. A continuación se describe con más detalle las características de los elementos que componen el sistema de medida, y se discute brevemente diferentes cuestiones que deberían tenerse presentes en la interpretación de los resultados de las medidas.

Medida de la característica V-I bajo iluminación AM1: La polarización eléctrica de la célula solar se realiza mediante un convertidor I/V basado en un amplificador operacional (ver fig. 3.28). La utilización del convertidor I/V permite fijar la tensión aplicada independientemente de las condiciones de iluminación de la célula solar. Esto no es posible en un montaje basado en *resistencias de carga* debido al efecto de autopolarización inducido por la fotocorriente a través de la resistencia. Este montaje es típico en las medidas de respuesta espectral, donde se hace necesario fijar la polarización de la célula solar. Mediante un generador de funciones programable (OR-X model 402) se crea una rampa de tensión que es aplicada al polo positivo (zona p) de la célula solar. La evolución de la intensidad (convertida en tensión mediante el convertidor I/V) con la tensión aplicada es registrada en un osciloscopio digital (Philips PM 3350).

El rendimiento de una célula solar debe referirse a condiciones de iluminación solar, ya que estas son sus condiciones normales de operación. La estimación precisa del rendimiento de una célula solar en un laboratorio, es decir, con iluminación artificial, es un

Fig. 3.28 Esquema del sistema experimental de medida.



problema relativamente complicado. La principal dificultad estriba en la simulación de una fuente luminosa con una distribución espectral similar a la luz solar. Los simuladores comerciales de luz solar con las prestaciones requeridas por las normas internacionales son aparatos caros que, generalmente, sólo se encuentran en laboratorios especializados en la calibración de dispositivos fotovoltaicos. En nuestro caso, el cálculo riguroso y preciso del rendimiento de las células realizadas no ha sido un objetivo prioritario. Nuestro interés se ha centrado, más bien, en el estudio comparativo de series de muestras, donde la certeza en el conocimiento exacto del valor de la eficiencia puede tener un interés secundario. No obstante se han tomado algunas precauciones, tanto en la realización del iluminador como en el método para obtener un valor estimativo del rendimiento. En la figura 3.29 se muestra el esquema del iluminador utilizado. Este consiste en una lámpara halógena de 150 W y dos filtros: un tubo de vidrio, de 7.5 cm, lleno de agua y un vidrio corning 1-42. En teoría, dicho iluminador aproxima el espectro solar en el rango de $0.5 \mu\text{m} - 1.0 \mu\text{m}$ con un margen de error de $\pm 40\%$ (ver [A.L. Fahrenbruch & R.H Bube, 1983], pág. 35). Con este montaje, la potencia luminosa incidente (irradiancia) sobre la muestra que se consigue es del orden de 50 mW/cm^2 . El control de la potencia luminosa incidente se efectúa mediante un detector de silicio situado junto a la muestra.

El rendimiento de la célula solar depende de forma crítica del espectro de la fuente de luz utilizada en la medida. Además de la medida sistemática en el Laboratorio de la curva V-I de todas las células realizadas, se han efectuado algunas medidas en condiciones de *iluminación real*. En estos casos se ha determinado la irradiancia de la luz solar mediante un detector calibrado (*Haeni Solar 118*). El rendimiento obtenido con luz solar es superior al obtenido con la iluminación artificial utilizada en el Laboratorio: en promedio, un factor 1.3. Los rendimientos mostrados en las tablas del Anexo son los obtenidos en el Laboratorio *corregidos* por este factor. El valor de la intensidad en cortocircuito se ha normalizado al valor esperado para una iluminación solar de 100 mW/cm^2 , suponiendo el valor *corregido* del rendimiento y admitiendo que los valores de la V_{oc} y FF no cambian apreciablemente con la intensidad de iluminación.

Medida de la respuesta espectral: Como ya se ha comentado, el mismo sistema experimental para la medida de la característica V-I permite medir la respuesta espectral en diferentes condiciones de operación de la célula solar. Para ello, se hace incidir sobre la

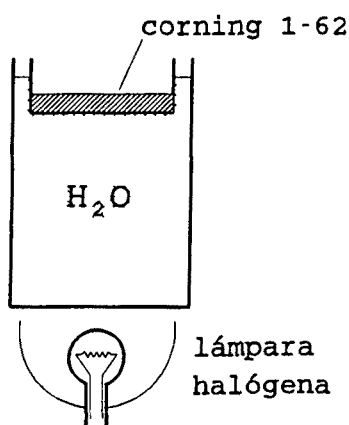


Fig. 3.29 Esquema del iluminador utilizado para simular el espectro de la luz solar en la medida de la característica V-I de la célula solar.

muestra luz monocromática cuya intensidad es modulada a cierta frecuencia mediante un *troceador* (ver fig. 3.28). La fotocorriente inducida en la célula solar por la luz monocromática, que resultará modulada a la misma frecuencia, es detectada por un amplificador síncrono (*lock-in* Stanford SR540). Dicho amplificador es capaz de determinar el *módulo* de la señal producida y su *desfase* respecto a una señal de referencia generada por el *troceador*.

La utilización de excitaciones moduladas (como lo es la luz monocromática en el experimento de la respuesta espectral) y la detección con un amplificador síncrono de la señal inducida, es una técnica aplicada frecuentemente en los laboratorios para separar la señal del *ruido*. De esta forma pueden medirse señales extremadamente débiles. Su empleo en el experimento de respuesta espectral es imprescindible si se quiere determinar el comportamiento de la célula solar en condiciones normales de iluminación. En esta situación, el flujo de luz monocromática es varios órdenes de magnitud inferior al flujo de *luz blanca*, al cual se superpone y, por lo tanto, también lo es la corriente fotogenerada por la luz monocromática frente a la fotogenerada por la luz blanca. De igual forma, la amplificación síncrona también resulta útil para separar la fotocorriente de la corriente inducida por la tensión aplicada en los experimentos de respuesta espectral bajo polarización eléctrica.

Cálculo de la eficiencia cuántica.- La respuesta espectral es referida normalmente como el número de portadores fotogenerados, y colectados, por fotón incidente. Esto es la eficiencia cuántica (EFQ):

$$EFQ(\lambda) = J_{SC}^{ML} / e\phi^{ML} \quad [3.20]$$

donde e es la carga del electrón, ϕ^{ML} es el flujo incidente de fotones de luz monocromática, y J_{SC}^{ML} es la densidad de corriente fotogenerada por la luz monocromática. La medida de la respuesta espectral se realiza, en general, en condiciones de cortocircuito (sin potencial aplicado), de ahí el sufijo "SC" en J_{SC}^{ML} .

Para determinar ϕ_{ML} se ha utilizado un detector de silicio calibrado. Puede demostrarse, de [3.20], que la EFQ viene dada por:

$$EFQ(\lambda) = EFQ_{DET}(\lambda) \frac{I_{SC}^{ML}(\lambda)/A_{CEL}}{I_{DET}(\lambda)/A_{DET}} \quad [3.21]$$

donde EFQ_{DET} es la eficiencia cuántica del detector calibrado (que es conocida), I_{DET} es la fotocorriente inducida en el detector por la luz del monocromador, A_{DET} es el área del detector y A_{CEL} el área de la célula. En la figura 3.30 se muestra un ejemplo del cálculo de la eficiencia cuántica de una de las células solares de a-Si:H realizadas.

La eficiencia cuántica definida según la expresión [3.20] también recibe el nombre de *eficiencia cuántica externa*. La aplicación de un potencial exterior negativo (polarización en inverso) favorece la colección de los portadores y provoca el aumento de EFQ, que finalmente llega a alcanzar un valor máximo de saturación. En principio, dicho valor estaría determinado por pérdidas ópticas debidas a la no absorción de una fracción de los fotones

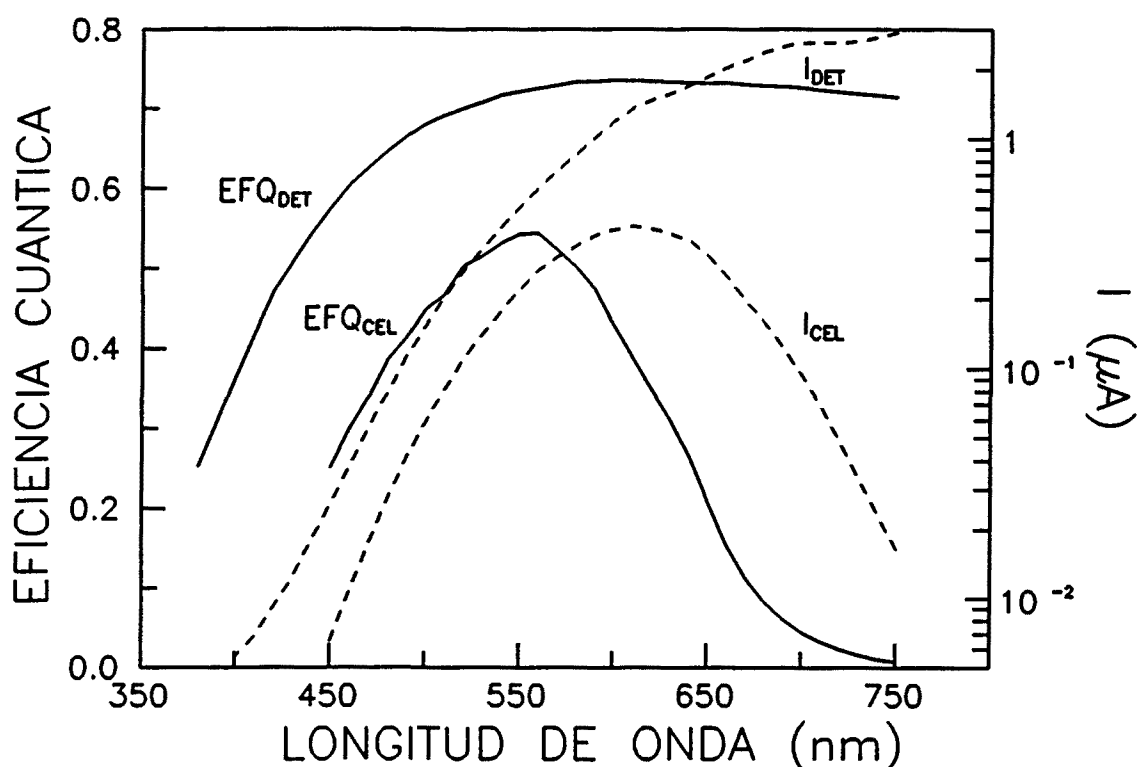


Fig. 3.30. Determinación experimental de la curva de eficiencia cuántica de una célula solar de a-Si:H. EFQ_{DET} es la eficiencia cuántica conocida del detector calibrado (línea continua), I_{DET} es la señal proporcionada por el detector (línea discontinua) y I_{CEL} es la señal proporcionada por la célula de a-Si:H (línea discontinua). EFQ_{CEL} es la eficiencia cuántica de la célula de a-Si:H calculada según la expresión [3.21] (muestra H301).

incidentes o por la absorción en regiones *no activas* de la célula. La normalización de la respuesta de la célula solar a dicho valor de saturación recibe el nombre de *eficiencia cuántica interna* (EFQ_0). Obsérvese que la eficiencia cuántica interna, definida de esta forma, será siempre igual o superior a la eficiencia cuántica referida al flujo total de fotones absorbidos (que, en ocasiones, también se define como eficiencia cuántica interna).

Problemas en la determinación experimental de la respuesta espectral. - La modulación de la luz monocromática, necesaria para la determinación experimental de la eficiencia cuántica de la célula solar, puede suponer, en ciertas condiciones, una complicación adicional en la interpretación de los resultados de las medidas de respuesta espectral. Mediante la técnica de *amplificación síncrona* sólo se detecta la componente de la fotocorriente que tiene exactamente la misma frecuencia que la excitación monocromática y se admite que ésta es igual a la fotocorriente que se obtendría en condiciones estacionarias de iluminación. Esto, como se discute a continuación, implica despreciar componentes de frecuencia superior (armónicos) que también pueden contribuir a la fotocorriente.

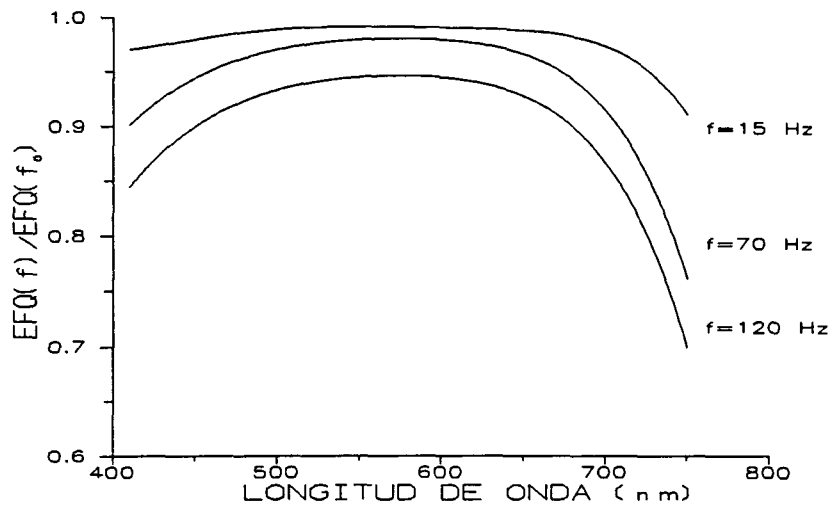


Fig. 3.31. Influencia de la frecuencia de modulación de la luz monocromática en la respuesta espectral de la célula solar de a-Si:H. Se muestran las curvas de eficiencia cuántica para tres frecuencias de modulación normalizadas a la respuesta a muy baja frecuencia ($f_0=5\text{Hz}$). Muestra: 91f15-1.

La densidad de corriente total J^T , constante a lo largo de todo el dispositivo, es la suma de la densidad de corriente de huecos (J_p^T) y electrones (J_n^T), las cuales a su vez pueden descomponerse en la corriente de arrastre, debida al campo eléctrico interno, y la de difusión, provocada por el gradiente de la concentración de portadores. Así, en cualquier punto de la célula (p.e. en $x=0$):

$$J_{PH}^T = e\mu p^T E^T - eD_p \frac{dp^T}{dx} + e\mu n^T E^T + eD_n \frac{dn^T}{dx} \quad [3.22]$$

donde p^T y n^T son las concentraciones de huecos y electrones, y E^T es el campo eléctrico. Estas magnitudes pueden descomponerse en su valor en el caso de ausencia de excitación monocromática más el cambio producido por la luz monocromática:

$$p^T = p^{ML} + p^0, \quad n^T = n^{ML} + n^0, \quad E^T = E^{ML} + E^0 \quad [3.23]$$

donde el superíndice 0 indica el valor en el caso de ausencia de luz monocromática (puede existir iluminación de fondo y/o polarización exterior aplicada), y el superíndice ML indica el cambio introducido por la luz monocromática incidente. Introduciendo [3.23] en [3.22] la corriente total puede expresarse como:

$$\begin{aligned} J^T = & J^0 + e\mu_p p^{ML} E^{ML} + e\mu_n n^{ML} E^{ML} + \\ & + e\mu_p p^{ML} E^0 + e\mu_n n^{ML} E^0 + e\mu_p p^0 E^{ML} + e\mu_n n^0 E^{ML} + \\ & + eD_n \frac{dn^{ML}}{dx} - eD_p \frac{dp^{ML}}{dx} \end{aligned} \quad [3.24]$$

donde J^0 representa la densidad de corriente en ausencia de la excitación monocromática. En [3.24] puede observarse como la fotocorriente inducida por la luz monocromática, $J_{PH}^{ML} = J^T - J^0$, es función de términos que son el producto de dos magnitudes que dependen ambas de la frecuencia de modulación y, por lo tanto, dan lugar a una componente para la fotocorriente que, en principio, tiene una frecuencia el doble que la de la luz incidente, con lo que no puede ser detectada experimentalmente.

La naturaleza dinámica del experimento de medida de la respuesta espectral puede influir de otras formas. Los procesos de emisión y captura de portadores provocados por los estados electrónicos en el *gap* del a-Si:H pueden tener lugar en tiempos no despreciables frente a la frecuencia de modulación de la luz monocromática. De hecho, el análisis de la dependencia de la fotocorriente (tanto la amplitud como el desfase respecto a la luz monocromática incidente) con la frecuencia de modulación ha sido utilizada como técnica para determinar la distribución energética de los estados electrónicos de los defectos en el a-Si:H (ver p.e. [Oheda, 1981] o [Schumm *et al.*, 1988]). En la figura 3.31 se muestra la influencia de la frecuencia de modulación en la curvas de eficiencia cuántica en oscuridad (sin iluminación de fondo) de una de las células solares realizadas. En general, la respuesta del dispositivo tiende a aumentar al disminuir la frecuencia de modulación. Las curvas de eficiencia cuántica que se muestran en este capítulo se han obtenido para una baja frecuencia de modulación de la luz monocromática (~ 15 Hz).

3.5.2. Característica V-I.

En el Anexo se presenta la Tabla con el conjunto de células solares de a-Si:H realizadas. Se muestran las condiciones tecnológicas utilizadas en el crecimiento de las diferentes zonas de la célula solar, y los parámetros fotoeléctricos deducidos de la medida de la curva V-I bajo iluminación para su estado inicial (*sin degradación*). Uno de los objetivos perseguidos durante el depósito de las distintas estructuras p-i-n ha sido determinar los parámetros tecnológicos, tanto condiciones de depósito como aspectos de diseño, que permiten obtener células solares de a-Si:H con *buenas* características fotoeléctricas. Se han ensayado algunos de los *trucos tecnológicos* que deberían permitir (de acuerdo con lo reportado) obtener células solares de a-Si:H de elevado rendimiento (superior al 8 %): p.e. heteroestructuras con *ventana* de a-SiC:H,B o capas de a-SiC:H en la interfase p-i ("*buffer layer*") y algunos *nuevos*: p.e variación de las condiciones de depósito durante el crecimiento del material intrínseco en la interfase p-i. Sin embargo, sobre todo en cuanto a la utilización de a-SiC:H, estas pruebas no han sido, en general, muy satisfactorias. En parte esto puede deberse a la necesidad de un estudio previo (todavía no realizado en profundidad) de las condiciones tecnológicas que permiten obtener a-SiC:H,B y el a-SiC:H con las propiedades adecuadas. En lo que sigue se hará referencia básicamente a resultados obtenidos con *homouniones* p-i-n de a-Si:H. El dominio y control de la técnica de depósito de estas estructuras más simples también es un paso previo necesario antes de abordar el desarrollo de las células solares de a-Si:H de elevado rendimiento basadas en estructuras más complejas.

Resultados generales: El número de dispositivos realizados (unas 400 células solares en más de 100 procesos de depósito) debería permitir un enfoque estadístico en el estudio de la influencia de los diferentes parámetros tecnológicos en las propiedades fotoeléctricas de

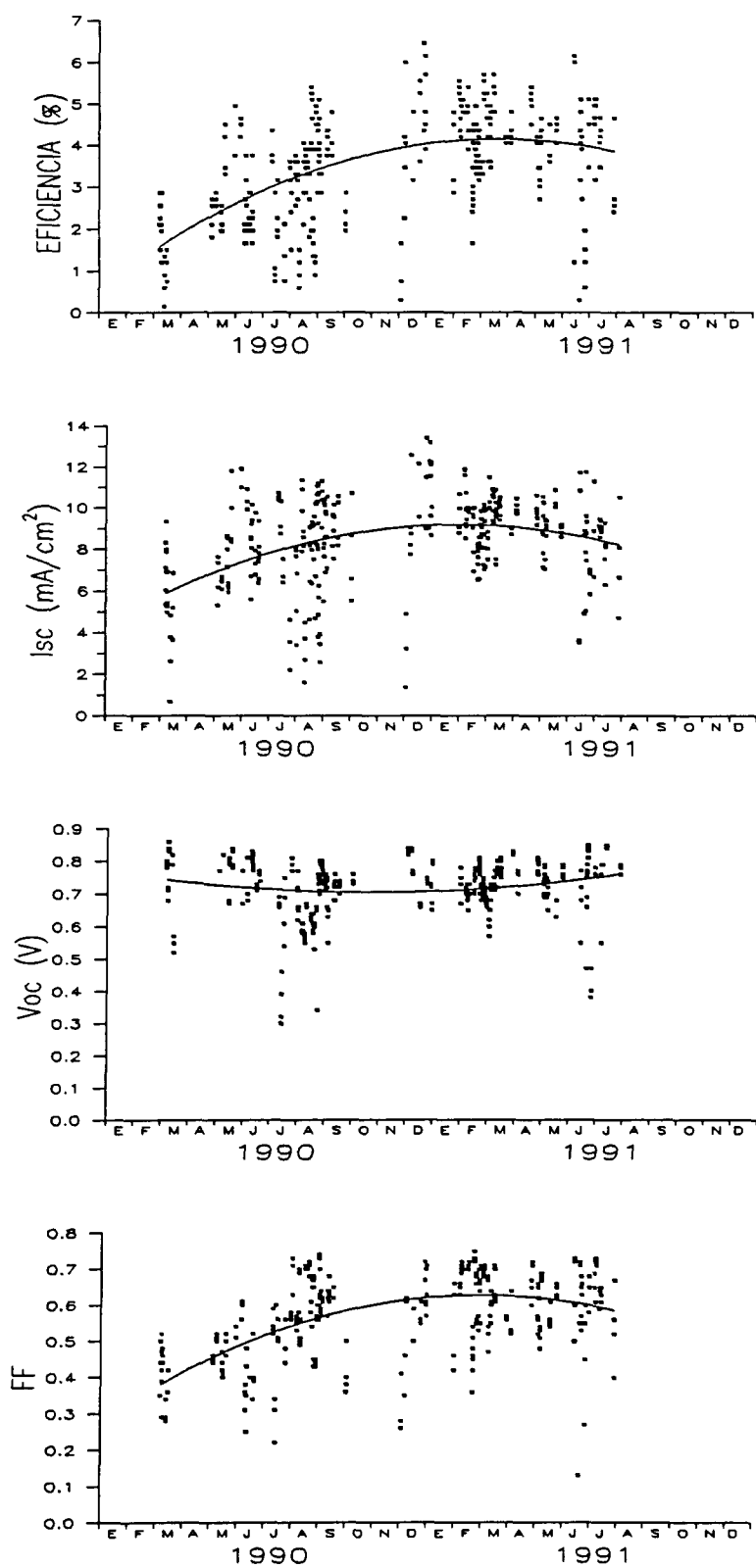


Fig. 3.32. Evolución cronológica de las características fotoeléctricas de las estructuras p-i-m obtenidas (no se incluyen los estudios previos, ni las pruebas más recientes).

las células. Sin embargo, son también numerosos los parámetros involucrados en la obtención de una célula solar *p-i-n* de a-Si:H (algunos de ellos difíciles de controlar: p.e. la limpieza del reactor puede ser determinante para obtener un buen dispositivo; ésto se pone de manifiesto en las muestras 91b16 y 91b17: en el primer caso no se siguió el proceso habitual de limpieza y las características fotoeléctricas de las células obtenidas son notablemente inferiores a pesar de que las condiciones de depósito son idénticas en ambos casos). Además los distintos parámetros que acaban determinando el comportamiento de la célula no actúan de forma indidente: p.e. es posible obtener buenos dispositivos aunque las condiciones de depósito del material intrínseco no sean las óptimas si el espesor de la zona *i* es relativamente pequeño; la influencia del espesor de la zona *i* puede quedar enmascarada por un espesor excesivamente grande de la zona *p*, etc... Todas estas circunstancias deberían tenerse siempre presentes a la hora de discutir y sacar conclusiones sobre los resultados experimentales obtenidos.

En la figura 3.32 se muestra la evolución cronológica de las distintas características fotoeléctricas de las células realizadas. El rendimiento máximo alcanzado se sitúa entorno al 6 %. En principio, este valor es el máximo que puede esperarse para una homounión *p-i-n* de a-Si:H. Este rendimiento se ha logrado básicamente *optimizando* la concentración de diborano durante el depósito del material tipo *p*, y con utilizando espesores adecuados de la zona *p* y la zona intrínseca. El espesor y las propiedades de la zona *n* (zona posterior de la célula) son menos determinantes en el rendimiento del dispositivo. En la figura 3.33 se han representado las células realizadas según su rendimiento *inicial* (en estado no degradado) y en función de los espesores de la zona dopada *p* y la zona intrínseca. Los mayores rendimientos, superiores al 5 %, sólo son posibles en un margen relativamente reducido de espesores: para la zona *p* entre 25 y 150 Å y para la zona intrínseca entre 3000 y 5000 Å.

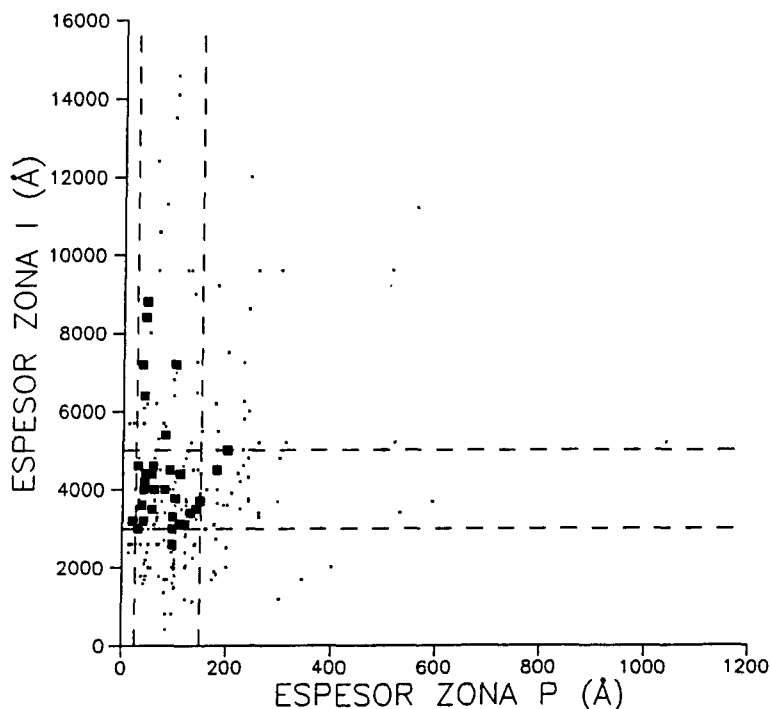


Fig. 3.33.

Eficiencia de las células solares realizadas en función del espesor de la zona *p* y la zona *i*: los puntos indican células con un rendimiento inferior al 5% y los cuadrados células con rendimiento superior al 5%.

También se han conseguido rendimientos superiores al 5% con espesores de zona *i* superiores a 5000 Å (ver p.e. muestras: 90L23, 90L27 ó 91C05). Esto último podría utilizarse como criterio para establecer cuales son las condiciones óptimas de depósito del material intrínseco en la célula p-i-n de a-Si:H: p.e. el material *i* en todas las muestras con rendimiento elevado y espesor superior a 5000 Å se han realizado a 300°C, régimen de plasma γ , baja potencia RF y presión elevada (la suficiente para provocar la transición del plasma al régimen γ). La velocidad de este material *óptimo* es superior a 2 Å/s.

A continuación resumimos las conclusiones más generales en cuanto a la influencia de los distintos parámetros tecnológicos y los factores geométricos (espesores de las distintas zonas de la estructura p-i-n) en las propiedades de la célula solar basada en la homounión p-i-n de a-Si:H.

Influencia de la zona dopada p:

- Entre los distintos parámetros tecnológicos utilizados durante el depósito del material de la zona p (en el margen de variación que se ha considerado) sólo la dilución de diborano, es decir, la relación entre el flujo de diborano y el flujo total (diborano y silano), parece tener una clara influencia en las propiedades de la célula solar de a-Si:H (ver p.e. las figuras 3.36 y 3.37).

- Para elevadas concentraciones de diborano ($[B_2H_6] \sim 5 \cdot 10^{-2}$): la V_{oc} no depende del espesor de la zona p. Los valores de FF son muy bajos: difícilmente alcanzan el valor de 0.5, y tienden a disminuir para pequeños espesores de la zona p. El valor de I_{sc} también es *anormalmente* bajo: los valores máximos apenas alcanzan los 8 mA/cm² y sólo se obtienen para muy pequeños espesores de la zona p. El valor de I_{sc} disminuye drásticamente al aumentar el espesor de la zona p. Los rendimientos obtenidos son muy bajos: ninguna de las células realizadas supera el 3%. (Ver p.e. muestras: 90e04, 90e08, 90e014, 90h10, 90h25 ó 90h27).

- Para pequeñas concentraciones de diborano ($[B_2H_6] < 5 \cdot 10^{-2}$): mejoran notablemente **todas** las características fotoeléctricas. De hecho, esta resulta ser una de las claves para obtener un elevado FF, superior a 70%. En estas condiciones se encuentra una clara dependencia tanto de la V_{oc} como de la I_{sc} con el espesor de la zona p: si éste aumenta la V_{oc} aumenta y la I_{sc} disminuye (ver p.e. muestras: 90h01, 90h06, 90h15, 90h17, 90h19, 90h21, 90h23, 90h24, 90h28, 90h31, 90i02, 90i11 ó 90i16). Se encuentra también un resultado que puede parecer sorprendente: para un mismo espesor de zona p, la V_{oc} tiende a aumentar al disminuir la concentración de diborano en el material p (ver p.e. muestras: 91B01, 91B03, 91B10 ó 91B17).

Como ejemplo, en las figuras 3.34 y 3.35 se muestra la característica V-I para dos *series* de células solares en las que se varía el espesor de la zona p (series 90H23 y 90I11, respectivamente). Como ya hemos señalado, ambas series han podido realizarse en un único proceso de depósito gracias al portasustratos giratorio: en cada una de las series los materiales empleados en las distintas zonas de la estructura p-i-n y los espesores de la zona *i* y la zona *n* son idénticos. En la figura 3.34 se muestra una curva V-I obtenida para una célula de a-Si:H sin zona p: se observa una disminución drástica de la V_{oc} (el valor obtenido

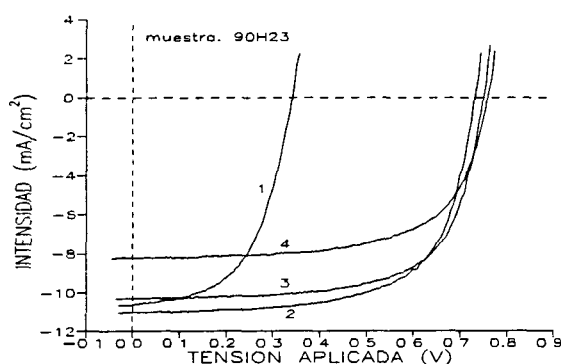


Fig. 3.34.

Característica V-I para células con diferente espesor de zona p :

1: 0 Å (sin zona p); 2: 55 Å; 3: 110 Å; 4: 220 Å.
Muestra: 90H23.

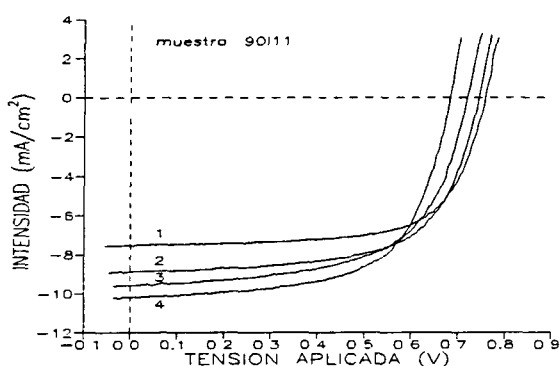


Fig. 3.35.

Idem que la fig. 3.34 para otra serie de células:

1: 240 Å; 2: 120 Å; 3: 60 Å; 4: 30 Å.
Muestra: 90I11.

para la célula con un espesor de zona p de 50 Å, lo que equivale a unos pocos segundos de depósito de material tipo p , es de 0.73 V; el cual disminuye hasta 0.34 V para la célula en la que no se ha depositado la zona p).

Influencia de la zona intrínseca:

- Aunque puede ser discutible, los resultados obtenidos sugieren que, cuando el material de la zona p es depositado en las condiciones más *óptimas* (baja concentración de B_2H_6) y el espesor de dicha zona también es el adecuado (50 Å-150 Å) son las propiedades del material intrínseco las que acaban determinando las propiedades fotoeléctricas del dispositivo: p.e. esto ha podido comprobarse con el valor de la V_{∞} en muestras realizadas a diferentes temperaturas de depósito. En principio, la V_{∞} debería estar limitada por las propiedades del material utilizado en las zonas p y n . Sin embargo, un resultado bastante claro es que la V_{∞} tiende a aumentar al disminuir la temperatura de depósito de la zona i independientemente de la temperatura durante el crecimiento de las zonas p y n (ver p.e. muestras 91c03, 91c05 y 91c06, ó 91d27, 91d28 y 91d30).

En las figuras 3.36 y 3.37 se muestra la evolución de los distintos parámetros fotoeléctricos con la concentración de diborano utilizada en el depósito de la zona p para distintas condiciones de crecimiento del material de la zona i : en la figura 3.36 se consideran distintas temperaturas de depósito del material i y en la figura 3.37 se distingue entre los dos regímenes de plasma.

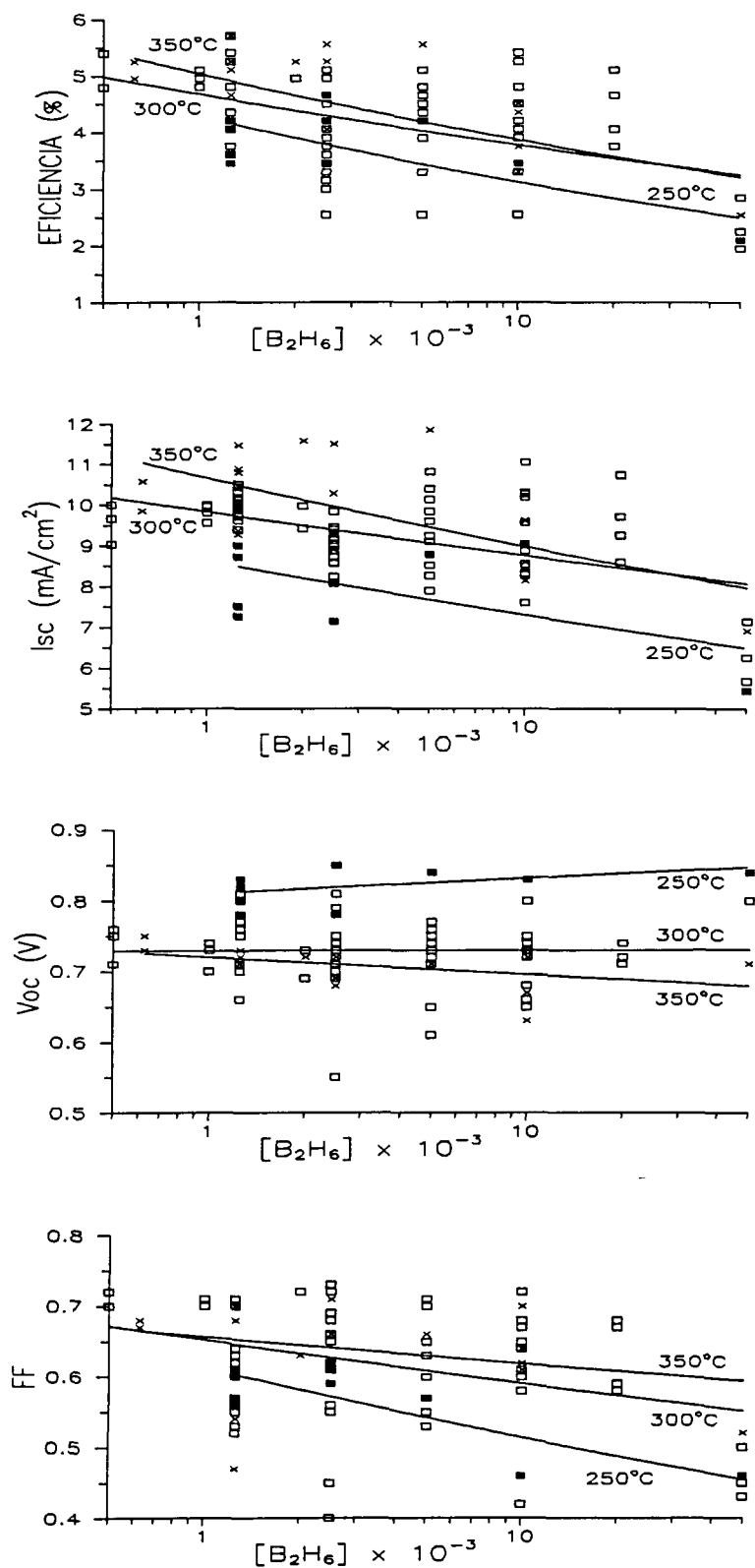


Fig. 3.36. Evolución de los parámetros fotoeléctricos con la concentración de diborano, para diferentes temperaturas de depósito de la zona *i* (■:250°C, □:300°C, x:350°C).

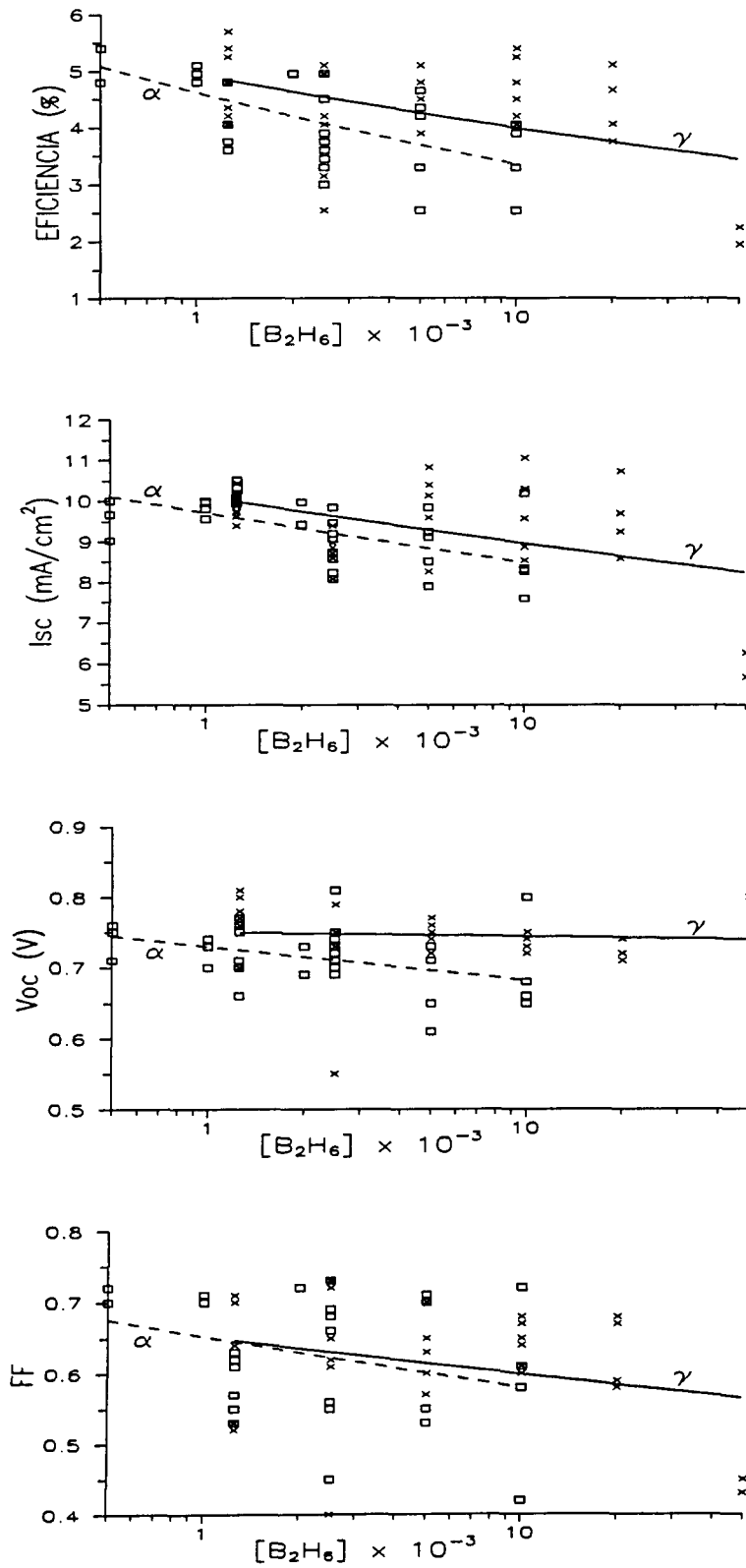


Fig. 3.37. Evolución de los parámetros fotoeléctricos con la concentración de diborano, según el régimen de plasma durante el depósito de la zona *i* (\square :régimen α , \times :régimen γ).

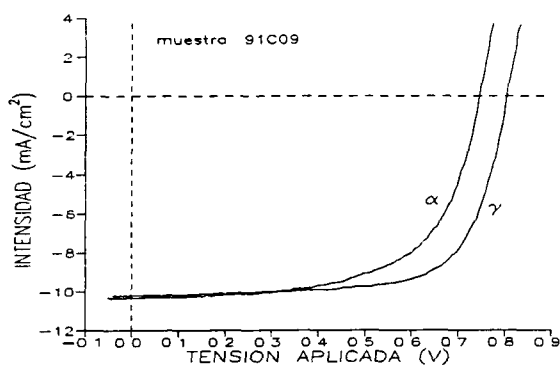


Fig. 3.38.

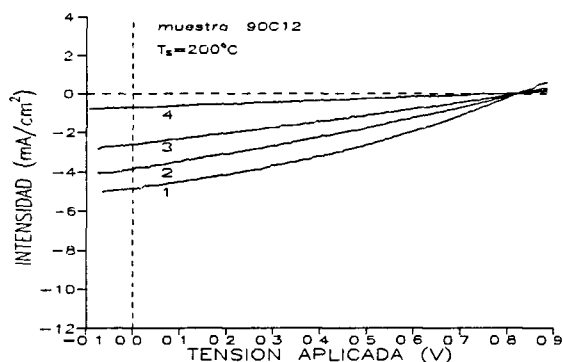
Efecto del régimen de plasma durante el depósito del material *i* en la característica V-I de la célula de *a*-Si:H (ver texto).

Muestra: 91C09.

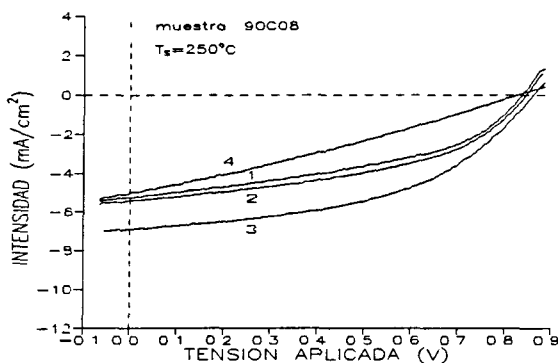
- Muchos de los parámetros tecnológicos (p.e. presión, flujo de SiH_4 y potencia RF) empleados en el crecimiento del material intrínseco (en el margen de variación que se ha considerado) influyen relativamente poco en las propiedades de la célula solar. Sólo la temperatura de depósito (como se comenta en el siguiente punto) parece ser determinante en dichas propiedades. Así, se han obtenido *buenos* dispositivos depositando material en el régimen de plasma α , a muy baja potencia RF ($\sim 2\text{-}5$ W) y, por lo tanto, muy baja velocidad de depósito (~ 0.5 Å/s.; ver p.e. muestras: 90h08, 90h15, 90h17, 90h19, 90h21 ó 91b23). Manteniendo el mismo régimen α y aumentando la potencia RF (~ 10 W) y, como consecuencia, la velocidad de depósito (~ 1 Å/s), las características de las células no varían de forma sustancial: no empeoran, e incluso la V_{oc} tiende a aumentar ligeramente (ver p.e. muestras: 91b02, 91b03, 91b05, 91b10, 91b11, 91b17, 91b19 ó 91b22). Por otra parte, el depósito de material en el régimen de plasma γ permite también obtener *buenos* dispositivos; en este caso, existe la ventaja adicional de una mayor velocidad de depósito (superior a 2 Å/s). Se han ensayado potencias RF relativamente bajas ($\sim 3\text{-}5$ W y v.c. $\approx 1.5\text{-}3.0$ Å/s; ver p.e. muestras: 90h23, 90h24, 90h28, 90h30, 90h31, 90i02, 90i11, 90i16, 90i07, 90i23, 90i27, 91b01, 91f15); el aumento de la potencia RF por encima de estos valores provoca un empeoramiento considerable de las propiedades del material y, como consecuencia, de las características fotoeléctricas de la célula solar.

- Como puede observarse en la figura 3.37, la V_{oc} tiende a ser superior cuando el material intrínseco es depositado en régimen γ . En este caso, para comprobar si el aumento de V_{oc} es debido a las propiedades del material intrínseco o a un efecto asociado con el material de las zonas *p* ó *n*, se han realizado células en un mismo proceso de depósito con idénticas zonas dopadas variando sólo las condiciones del plasma (α ó γ) durante el crecimiento del material de la zona *i*. En la figura 3.38 se muestra un ejemplo del resultado obtenido: la V_{oc} es superior (50 mV) cuando el plasma de SiH_4 se encuentra en régimen γ durante el depósito del material *i*.

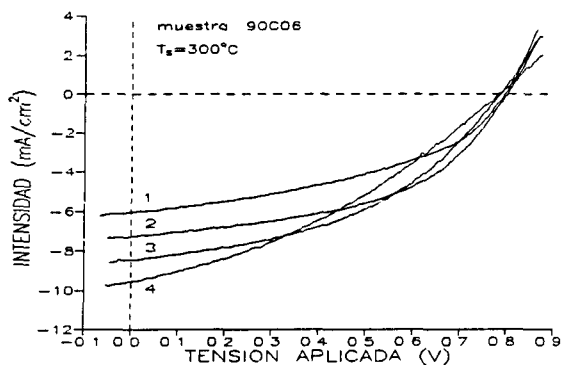
- *Efecto de la temperatura de depósito:* la temperatura de depósito (T_d) es probablemente uno de los parámetros tecnológicos que más influye en las características fotoeléctricas de las células solares de *a*-Si:H. Se han realizado varias series para estudiar la influencia de la temperatura de depósito: a) sin optimizar el flujo de diborano durante el depósito de la zona *p* (muestras 90c06, 90c07, 90c08, 90c12 y 90c14; ver fig. 3.38(a-d)); b) optimizando el flujo de diborano (muestras 90i02, 90i06, 90i07, 90i15, 90i23, 90i27,

(A) $T_s=200^\circ\text{C}$ (muestra: 90C12)

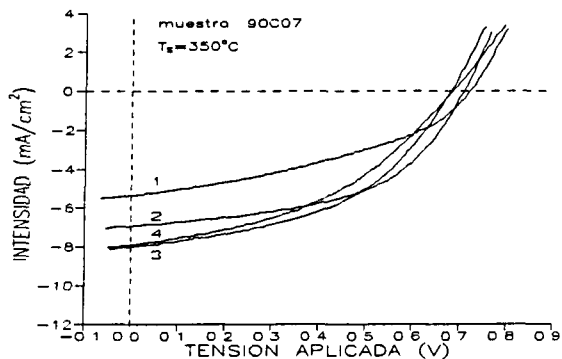
- 1: $D_i=2100 \text{ \AA}$.
- 2: $D_i=4200 \text{ \AA}$.
- 3: $D_i=7000 \text{ \AA}$.
- 4: $D_i=14100 \text{ \AA}$.

(B) $T_s=250^\circ\text{C}$ (muestra: 90C08)

- 1: $D_i=2000 \text{ \AA}$.
- 2: $D_i=4000 \text{ \AA}$.
- 3: $D_i=6800 \text{ \AA}$.
- 4: $D_i=13500 \text{ \AA}$.

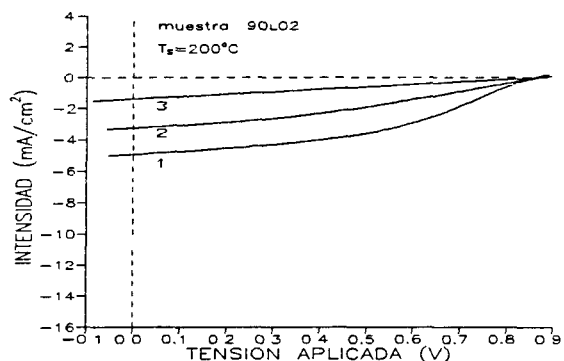
(C) $T_s=300^\circ\text{C}$ (muestra: 90C06)

- 1: $D_i=2200 \text{ \AA}$.
- 2: $D_i=4400 \text{ \AA}$.
- 3: $D_i=7300 \text{ \AA}$.
- 4: $D_i=14600 \text{ \AA}$.

(D) $T_s=350^\circ\text{C}$ (muestra: 90C07)

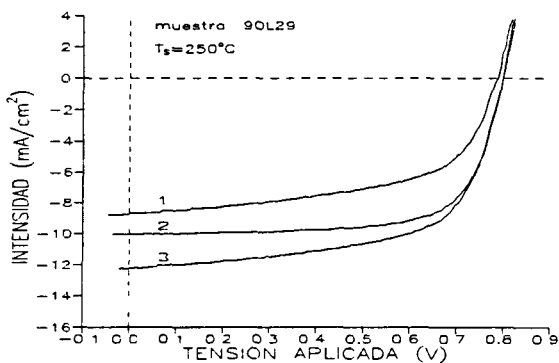
- 1: $D_i=1700 \text{ \AA}$.
- 2: $D_i=3400 \text{ \AA}$.
- 3: $D_i=5600 \text{ \AA}$.
- 4: $D_i=11300 \text{ \AA}$.

Fig. 3.38. Característica V-I de células de a-Si:H, con varios espesores de zona i (D_i), depositadas a diferentes temperaturas. $[B_2H_6]=5 \times 10^{-2}$.



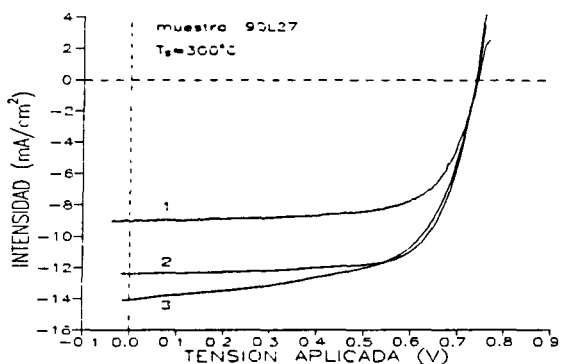
(A) $T_s=200^\circ\text{C}$ (muestra: 90L02)

- 1: $D_i=2600 \text{ \AA}$.
- 2: $D_i=5300 \text{ \AA}$.
- 3: $D_i=10600 \text{ \AA}$.



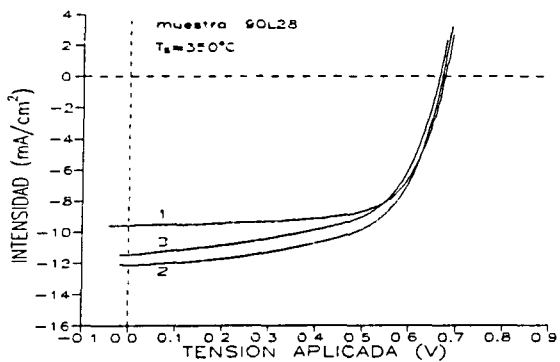
(B) $T_s=250^\circ\text{C}$ (muestra: 90L29)

- 1: $D_i=1800 \text{ \AA}$.
- 2: $D_i=3600 \text{ \AA}$.
- 3: $D_i=7200 \text{ \AA}$.



(C) $T_s=300^\circ\text{C}$ (muestra: 90L27)

- 1: $D_i=2200 \text{ \AA}$.
- 2: $D_i=4400 \text{ \AA}$.
- 3: $D_i=8800 \text{ \AA}$.



(D) $T_s=350^\circ\text{C}$ (muestra: 90L28)

- 1: $D_i=3100 \text{ \AA}$.
- 2: $D_i=6200 \text{ \AA}$.
- 3: $D_i=12400 \text{ \AA}$.

Fig. 3.39. Característica V-I de células de α -Si:H, con varios espesores de zona i (D_i), depositadas a diferentes temperaturas. $[\text{B}_2\text{H}_6]=1.25 \times 10^{-2}$.

90128 y 90129; ver fig. 3.39(a-d)); c) depositando las diferentes zonas de la célula a distintas temperaturas (muestras 91c03, 91c05 y 91c06, ó 91d27, 91d28 y 91d30). En vista de los resultados obtenidos, puede concluirse lo siguiente:

i.- Existe una temperatura crítica ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) por debajo de la cual el rendimiento de la célula solar empeora drásticamente. Es significativo comprobar la dependencia del valor de la I_{sc} con el espesor de la zona i . En principio, si el material intrínseco tiene buenas propiedades electrónicas (una baja densidad de defectos o *centros de recombinación*) debe esperarse que en condiciones de cortocircuito todos los portadores generados en la zona i sean colectados: la I_{sc} debe aumentar con el espesor de la zona i . En la figura 3.38(a), o en la 3.39(a), donde se muestran las curvas V-I de células depositadas a 200°C con diferente espesor de zona i , puede observarse como ocurre todo lo contrario: la I_{sc} **siempre** disminuye al aumentar el espesor de la zona i .

ii.- Sólo la temperatura de depósito del material intrínseco determina el comportamiento de la célula solar: la temperatura de depósito del material dopado apenas influye. Esto ha podido comprobarse realizando series de dos células, en un mismo proceso de depósito, con idénticas zonas dopadas y zonas i crecidas con diferente temperatura (para evitar las posibles modificaciones de las propiedades del material provocadas por un aumento de la temperatura: la zona dopada tipo p , la primera en ser depositada, se ha siempre crecido a la mayor temperatura y la zona n siempre a la menor).

iii.- La V_{oc} tiende a aumentar al disminuir la temperatura de depósito del material intrínseco. Obsérvese como, a pesar del escaso rendimiento de las células realizadas a 200°C (figuras 3.38(a) y 3.39(a)), las mayores V_{oc} se consiguen precisamente con estos dispositivos ($V_{oc} > 0.8\text{V}$). La disminución del rendimiento se debe los bajos valores de la I_{sc} y el FF.

- *Efecto del espesor de la zona i :* Se han realizado numerosas series de variación del espesor de la zona i para distintas condiciones de depósito: los resultados mostrados en las figuras 3.38 y 3.39 son un ejemplo. Gracias a la utilización del portasustratos giratorio, cada serie ha podido realizarse en un mismo proceso de depósito (ver p.e.: 90c06, 90h01, 90h30, 90i07, 90i27, 91b22, 91b23, 91b24, 91f15 ó 91g22, todas ellas para $T_s=300^{\circ}\text{C}$). El espesor de la zona i es un factor geométrico decisivo en el comportamiento de la célula solar p-i-n de a-Si:H. Se encuentran las siguientes dependencias de los distintos parámetros fotoeléctricos con el espesor de la zona i :

i.- La I_{sc} aumenta con el espesor de la zona i , aunque este aumento sólo es significativo en un margen relativamente estrecho de espesores ($0.1\text{-}0.4\ \mu\text{m}$). Para espesores superiores, I_{sc} tiende a saturarse e, incluso, a disminuir. Este comportamiento se cumple cuando el a-Si:H utilizado en la zona i tiene buenas propiedades electrónicas: p.e. ya hemos visto que en la célula depositada a muy baja temperatura (200°C) la I_{sc} disminuye **siempre** al aumentar el espesor de la zona i .

ii.- En general, el factor de forma de la característica V-I disminuye al aumentar el espesor de la zona i . Sin embargo, en las células que se ha utilizado una elevada concentración de B_2H_6 durante el depósito de la zona p (estas células presentan

valores bajos de FF; inferiores a 0.5) se encuentra que existe un espesor de zona *i* *óptimo* en el que FF presenta un valor máximo. Para espesores superiores e inferiores FF disminuye (ver p.e. 90c06, 90c07, 90c08...).

iii.- La dependencia de la V_{∞} con el espesor de la zona *i* resulta menos clara de observar: los cambios son mínimos y pueden ser debidos a causas extrañas a la zona intrínseca; p.e. a diferencias en el espesor de la zona *p* provocadas por una inhomogeneidad en el crecimiento de dicho material. Se han encontrado todos los comportamientos posibles: en muchas series de muestras (en la mayoría) no se observan cambios significativos de la V_{∞} con el espesor de la zona *i*; en otros casos existe una clara disminución de la V_{∞} al aumentar el espesor de la zona *i* (p.e. ver muestras: 90C07, 90C08 ó 90C12); y en otros casos ocurre lo contrario: la V_{∞} aumenta con el espesor de la zona *i* (p.e. ver muestras: 90C14, 90G24, 90H01, 90H30 ó 90L02).

Influencia de la zona dopada *n*:

- De las tres zonas que componen la célula solar p-i-n de a-Si:H la zona posterior tipo *n* es probablemente la que tiene una influencia menos significativa en el comportamiento fotoeléctrico del dispositivo. En principio, bastará que su espesor y la concentración de fósforo sean suficientes para mantener el *potencial de difusión* en la estructura. Debido a las malas propiedades reflectoras del contacto metálico posterior (Cr), probablemente la zona *n* tendrá una influencia escasa en el aprovechamiento óptico de la célula. Se han realizado algunas series de células para estudiar la influencia del espesor y el nivel de dopaje de la zona *n*: ver p.e. muestras: 90H08, 91B19, 91B20 ó 91G01.

- En algunas series de muestras se observa un ligero aumento de la V_{∞} con el espesor de la zona *n*: ver fig. 3.40 (muestra 91B19). En la misma figura, puede comprobarse como el aumento de la concentración de PH_3 durante el depósito de la zona *n* también implica un aumento de la V_{∞} ; aunque esto no es siempre así (ver p.e. muestra 91B20). En cualquier caso, el aumento del espesor de la zona *n* siempre implica un aumento de la V_{∞} . Para espesores suficiente grandes este aumento prácticamente no es apreciable y la V_{∞} tiende a saturarse: ver p.e. en la fig. 3.41, para la muestra 91G01, las curvas V-I correspondientes a espesores de zona *n* de 200 Å y 800 Å. Para espesores inferiores la V_{∞} puede disminuir drásticamente: ver p.e. en la misma fig. 41 la curva V-I correspondiente a un espesor de zona *n* de sólo 40 Å (la V_{∞} disminuye de 0.79 V para la célula con 200 Å de zona *n* a 0.55 V para 40 Å).

- Un resultado, en principio algo sorprendente, es el aumento de la I_{sc} al aumentar el espesor de la zona *n* (ver p.e. fig. 3.40 y 3.41). Este aumento se ha observado en todas las series realizadas: la única excepción es la célula con muy pequeño espesor de zona *n* (40 Å) de la serie 91G01 (ver fig. 3.41), en la cual se aprecia un ligero aumento de la I_{sc} (en esta célula se obtenía un valor muy bajo de la V_{∞}).

- No se observa ninguna dependencia del factor de forma de la célula solar con el espesor de la zona *n*: la única excepción vuelve a ser la célula con muy pequeño espesor de zona *n*, en la cual se observa una ligera disminución: en este caso FF es igual a 0.61, frente al valor de 0.72 obtenido para las células con 200 y 800 Å de espesor de zona *n* (ver

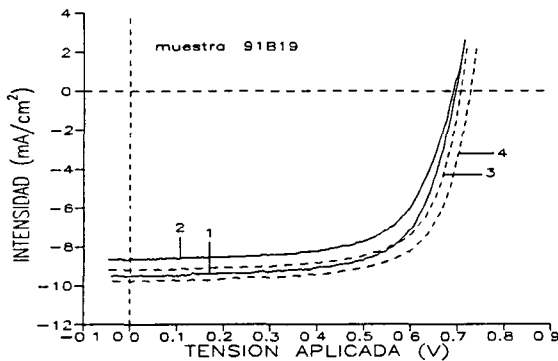


Fig. 3.40.

Característica V-I para células con diferente espesor de zona *n* y distinta concentración de PH_3 durante el depósito:

a.- $[\text{PH}_3]=2.5 \cdot 10^{-3}$ (línea continua):

1: 400 Å; 2: 200 Å.

b.- $[\text{PH}_3]=1.0 \cdot 10^{-2}$ (línea discontinua):

3: 200 Å; 4: 400 Å.

Muestra: 91B19.

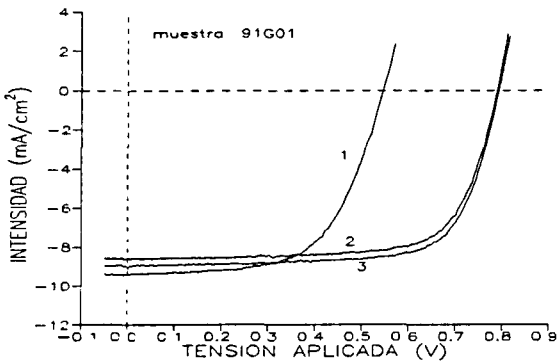


Fig. 3.41.

Idem que la fig. 3.33 para otra serie de células ($[\text{PH}_3]=10^{-2}$):

1: 40 Å; 2: 200 Å; 3: 800 Å.

Muestra: 91G01.

fig. 3.41).

Estructuras p-i-n y n-i-p: Como se comentaba en la introducción de este capítulo, las células solares de a-Si:H se realizan en la configuración sustrato/p-i-n/metal (p-i-n) en lugar de la configuración sustrato/n-i-p/metal (n-i-p). El motivo de preferir la configuración p-i-n son las mejores propiedades fotoeléctricas de este tipo de dispositivos: en particular, se ha reportado un mayor valor de la V_{∞} en las células p-i-n frente a las n-i-p. Como ya se discutió, la explicación de dicho fenómeno es controvertida, aunque lo más aceptado es el efecto beneficioso de la contaminación de la zona *i* con boro residual al depositar en primer lugar la zona *p*.

Para comprobar el efecto del orden de depósito de las distintas zonas de la célula, hemos realizado una serie de células en la configuración n-i-p (muestra 91A25): concretamente, en un mismo proceso de depósito se han obtenido dos estructuras n-i-p con diferente espesor de zona *n* (por donde incidirá la luz) y dos estructuras p-i-n convencionales con diferente espesor de zona *p*. Los materiales *p*, *i* y *n* se han realizado en las mismas condiciones de depósito: de hecho, la zona intrínseca se ha depositado simultáneamente en las cuatro células. En la figura 3.42 se muestra la curva V-I de las distintas células. Se observa lo siguiente:

- Contrariamente a lo reportado más habitualmente: la V_{∞} obtenida en las estructuras n-i-p es algo mayor que en las estructuras p-i-n. Se observa una clara dependencia de la V_{∞} con los espesores de la zona *n* (estructura n-i-p) y de la zona *p* (estructura p-i-n):

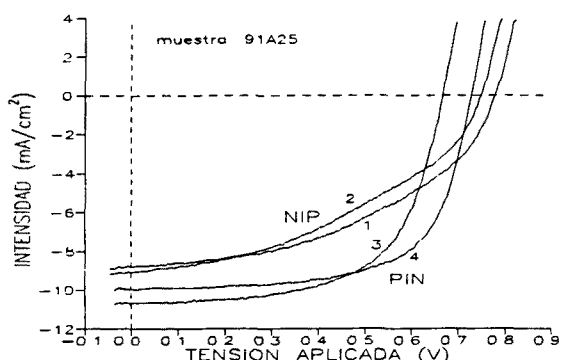


Fig. 3.42.

Efecto del orden de depósito (estructura p-i-n ó n-i-p) en la característica V-I de la célula de a-Si:H. Se consideran varios espesores de zona p y zona n:

a.- estructura n-i-p:

1: $D_N=70 \text{ \AA}$; 2: $D_N=40 \text{ \AA}$.

b.- estructura p-i-n:

3: $D_P=40 \text{ \AA}$; 4: $D_P=70 \text{ \AA}$.

Muestra: 91A25.

la V_{∞} aumenta con dichos espesores.

- La disminución del rendimiento en las estructuras n-i-p frente a las p-i-n se debe a la disminución de la I_{sc} y, sobre todo, del FF.

Influencia de la interfase p-i: Presumiblemente, la unión p-i en la célula p-i-n de a-Si:H desempeña un papel muy importante en la operación del dispositivo. Esto podrá comprobarse cuando analicemos el funcionamiento de la célula con ayuda de la simulación numérica: p.e el perfil de campo eléctrico en la estructura p-i-n no es uniforme; en las interfases p-i e i-n el campo eléctrico es mucho más intenso que en el interior de la zona intrínseca. El funcionamiento de la célula de a-Si:H debe interpretarse teniendo en cuenta este hecho. Así, en un análisis simple: el campo en la unión p-i actúa bombeando huecos fotogenerados hacia el contacto eléctrico de la zona p y el campo en la unión i-n bombea electrones hacia el contacto de la zona n. Las peores propiedades de transporte de los huecos hace que el funcionamiento de la célula acabe estando determinada por su capacidad de colección de huecos (ver p.e. la discusión que se hace en la introducción de éste capítulo sobre la conveniencia de las estructuras p-i-n frente a las n-i-p y, en particular, la nota 2). Por lo tanto, es razonable pensar que las características del material en la unión p-i influyan de forma notable en el funcionamiento del dispositivo.

Se han realizado estructuras p-i-n variando las condiciones de depósito del material intrínseco en las primeras etapas de crecimiento de la zona i, es decir, justo en la interfase p-i. Se han comprobado los efectos de la disminución de la potencia RF (p.e. muestra 90G30), del aumento de la potencia RF (muestras 91D21, 91E18 ó 91F30), del cambio de régimen de plasma (muestras 91E01 ó 91E18) y de la variación de la presión de SiH_4 (muestra 91G02). En general, se han realizado células con "interfases de diferente espesor" en el mismo proceso de depósito (gracias al portasustratos giratorio) con el fin de facilitar la comparación de los dispositivos y, por lo tanto, comprobar el efecto de la interfase p-i. De la medida de la característica V-I de las células realizadas pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- No se observa una influencia clara de los cambios provocados en la interfase p-i para los valores de la I_{sc} y el FF. Sin embargo, el valor de la V_{∞} parece depender de forma importante de las características de dicha interfase:

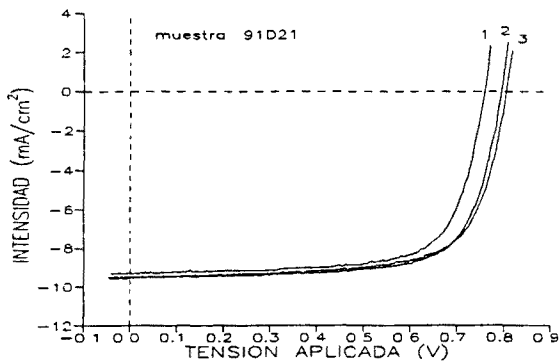


Fig. 3.43.

Efecto del aumento de la potencia RF durante el depósito del material i en la interfase $p-i$:

- 1: célula con zona i homogénea.
- 2: 50 s. de material i a mayor potencia.
- 3: 100 s. de material i a mayor potencia.

Muestra: 91D21.

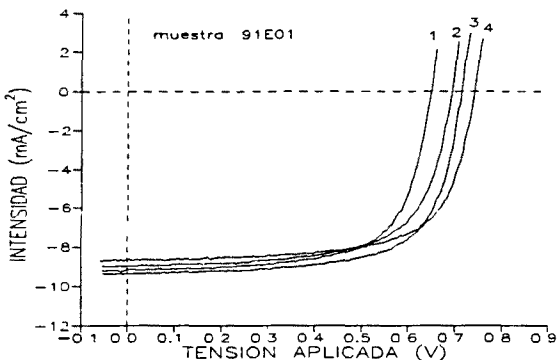


Fig. 3.44.

Efecto del cambio de régimen de plasma durante el depósito del material i en la interfase $p-i$:

- 1: célula homogénea, en régimen α .
- 2: 20 s. de material i en régimen γ .
- 3: 40 s. de material i en régimen γ .
- 4: 80 s. de material i en régimen γ .

Muestra: 91E01.

- El aumento de la potencia RF durante los primeros segundos de depósito del material intrínseco favorece el aumento de la V_{oc} (ver p.e. muestra 91D21 ó 91E18). Por el contrario, la disminución de la potencia RF empeora la V_{oc} (muestra 90G30). Como ejemplo, en la figura 3.43 se muestran las curvas V-I para tres células realizadas en el mismo proceso de depósito (las zonas p , n y la mayor parte de la zona i son idénticas) sometiendo cada una de ellas durante diferentes tiempos de exposición, en el inicio de crecimiento de la zona i , a un plasma de SiH_4 de mayor potencia (la curva 1 corresponde a una célula homogénea: el tiempo de exposición es 0): la V_{oc} aumenta hasta 50 mV en las células con la interfase $p-i$ realizada a mayor potencia.

- En células $p-i-n$ realizadas utilizando un plasma de SiH_4 en régimen α , las cuales ya hemos visto que suelen presentar un valor relativamente bajo de V_{oc} , el crecimiento de α -Si:H mediante un plasma de SiH_4 en régimen γ en los instantes iniciales de depósito de la zona i provoca un aumento significativo de la V_{oc} . En la figura 3.44 se muestra dicho efecto: para la célula homogénea en régimen α se obtiene una V_{oc} de 0.65 V que aumenta hasta 0.74 V cuando se deposita durante 80 s. material intrínseco en régimen γ justo después de la zona p (obérvase como los valores de la I_{sc} y el FF apenas cambian).

- Por último, el cambio de la presión de SiH_4 en el inicio del depósito de la zona i apenas altera la característica V-I del dispositivo.

3.5.3. Respuesta espectral.

Además de la medida de la característica V-I bajo iluminación, se ha realizado la medida de la respuesta espectral (a 0 V y, en general, con iluminación de fondo) de gran parte de las células solares de a-Si:H obtenidas. En principio, la curva de respuesta espectral o *eficiencia cuántica* proporciona información sobre el origen de las pérdidas ópticas que limitan el valor de la I_{sc} de la célula solar. La máxima sensibilidad para una célula de a-Si:H *típica* se obtiene en el rango de longitudes de onda de 550-650 nm. Para menores longitudes de onda, para las cuales el a-Si:H presenta un elevado coeficiente de absorción, la respuesta de la célula disminuye debido a la absorción en la zona *p* de una fracción importante de los fotones incidentes. Como ya se ha comentado, la zona *p* en una homounión p-i-n de a-Si:H se comporta como una "zona de muerte" para los portadores fotogenerados en ella: en principio, los pares *e-h* generados acaban recombinando y no llegan a alcanzar la zona intrínseca. Por otra parte, para mayores longitudes de onda la respuesta de la célula disminuye debido a la disminución del coeficiente de absorción del a-Si:H.

A continuación mostraremos algunos ejemplos de los resultados obtenidos. Se discutirá básicamente el efecto de la geometría del dispositivo: es decir, el efecto de la variación de los espesores de las zonas *p*, *i* y *n*. De hecho, la respuesta espectral de la célula es sensible a los numerosos parámetros tecnológicos utilizados en su obtención (como hemos comentado, la obtención de dispositivos p-i-n en un reactor *monocámara* complica la situación: el control de los parámetros tecnológicos es difícil y el funcionamiento final del dispositivo puede estar determinado por *parámetros* ocultos: contaminación residual...). Por este motivo, en general no es fácil comparar e interpretar resultados de dispositivos obtenidos en *descargas* diferentes; más aún si los efectos que se están estudiando se deben a variaciones mínimas de los parámetros tecnológicos. En este sentido, la posibilidad de realizar *series de espesor* en un mismo proceso de depósito ha supuesto una gran ayuda a la hora de estudiar el efecto de los *factores geométricos* en el comportamiento de la célula solar de a-Si:H y es por esta razón que los resultados que presentamos a continuación se centran sobre todo en este tipo de análisis.

Influencia de la zona dopada *p*:

En el apartado 3.5.2 vimos que el valor de la I_{sc} depende de forma significativa del espesor de la zona *p*: disminuye al aumentar dicho espesor. Esto se debe a que los fotones absorbidos en la zona *p* no contribuyen a la creación de fotocorriente en la célula y es la causa, como comentábamos al principio de este apartado, de la disminución de la respuesta espectral a las longitudes de onda más corta. Es de esperar, por lo tanto, que al aumentar el espesor de la zona *p* disminuya la respuesta espectral de la célula solar a dichas longitudes de onda.

Como ejemplo, en las figuras 3.45 y 3.46 se muestran las curvas de eficiencia cuántica (médida en condiciones normales de operación de la célula solar: es decir, bajo una iluminación de fondo de *luz blanca*) para dos de las series realizadas de variación de espesor de la zona *p*: muestras 90H23 y 90I11 (las correspondientes curvas V-I se mostraban en las figuras 3.34 y 3.35, respectivamente) continuo:

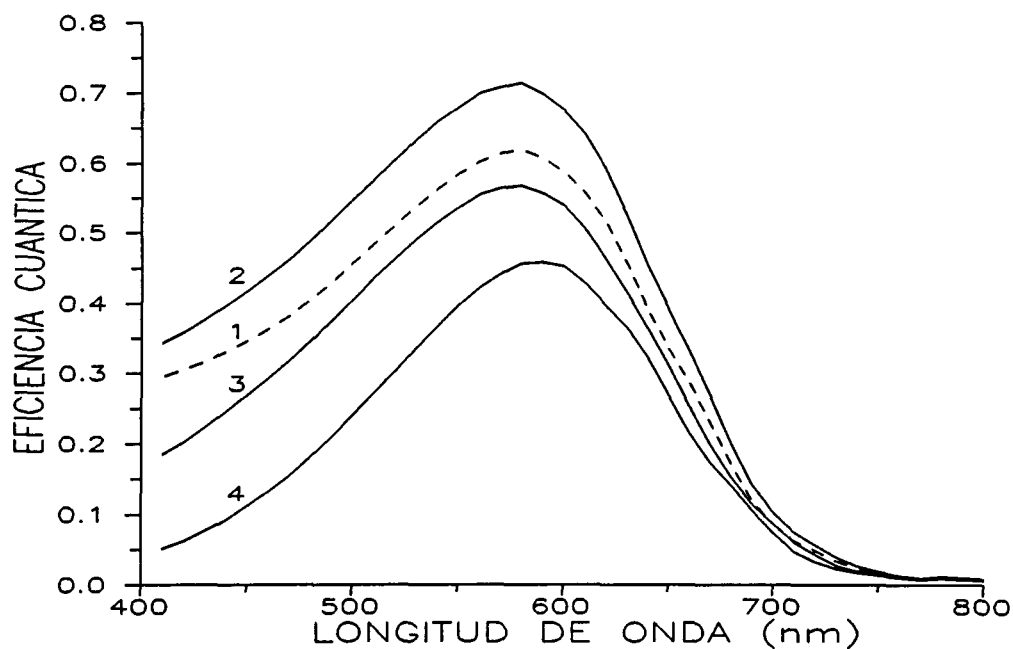


Fig. 3.45. Influencia del espesor de la zona p en la respuesta espectral (con iluminación de fondo) de una célula de a-Si:H.

Muestra: 90H23. Condiciones zona p : $[B_2H_6]=10^{-2}$, rég. γ , Pot. = 5 W.

1: $D_p=0$ Å (línea discontinua);

2: $D_p=55$ Å; 3: $D_p=110$ Å; 4: $D_p=220$ Å.

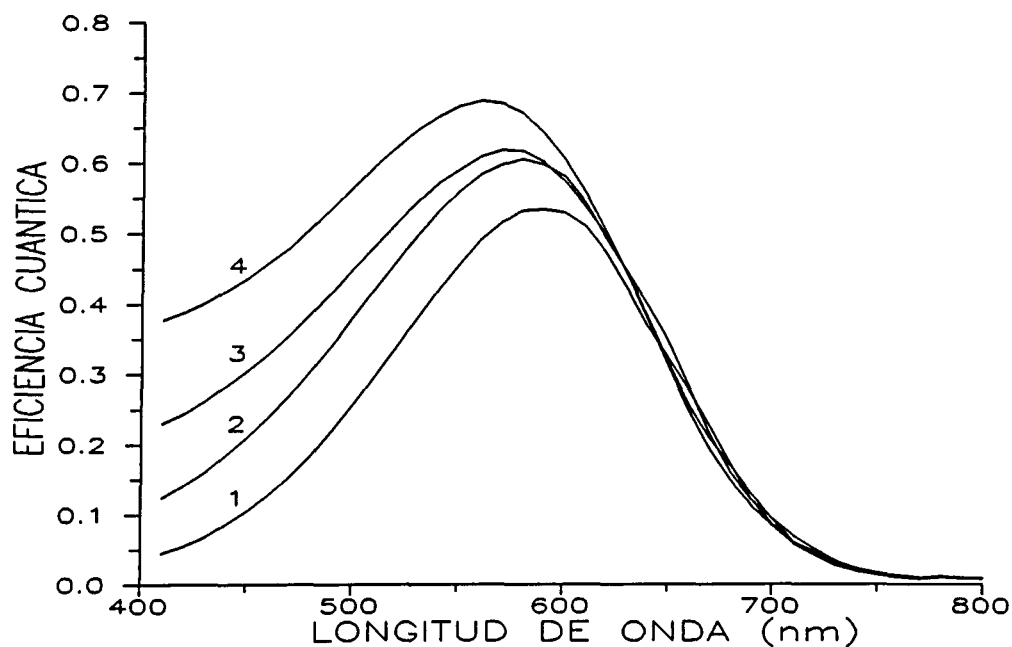


Fig. 3.46. Influencia del espesor de la zona p en la respuesta espectral (con iluminación de fondo) de una célula de a-Si:H.

Muestra: 90I11. Condiciones zona p : $[B_2H_6]=10^{-2}$, rég. γ , Pot. = 3 W.

1: $D_p=220$ Å; 2: $D_p=110$ Å; 3: $D_p=60$ Å; 4: $D_p=30$ Å.

- Se comprueba que, efectivamente, el aumento del espesor de la zona *p* supone la disminución de la respuesta espectral para las longitudes de onda más corta. Sin embargo, conviene hacer algunas puntualizaciones:

(a) En la figura 3.45 se muestra la curva de eficiencia cuántica para un dispositivo sin zona *p* (línea discontinua): se observa como, en esta situación límite, la respuesta disminuye frente al dispositivo con la zona *p* más delgada (50 Å).

(b) En la figura 3.45 también puede observarse como al aumentar la anchura de la zona *p* disminuye la respuesta de la célula en todo el rango espectral, no sólo para las longitudes de onda corta. Este resultado difiere del mostrado en la figura 3.46, donde el aumento de la anchura de la zona *p* sólo supone la disminución de la respuesta para las longitudes de onda más corta. El comportamiento mostrado en la figura 3.45 resulta más difícil de entender: en principio, es sorprendente que el aumento de el espesor de la zona *p* afecte el comportamiento de la célula en la región de débil absorción, es decir, cuando la velocidad de generación de pares e-h es uniforme y, por lo tanto, la mayor parte de los portadores son generados en la zona *i*: ¿qué mecanismo físico (que debe depender del espesor de la zona dopada *p*) hace que disminuya la respuesta de la célula en dicha región del espectro?.

- *Efecto de la iluminación de fondo.* - Las curvas de eficiencia cuántica mostradas en las figuras 3.45 y 3.46 se han obtenido superponiendo a la luz monocromática incidente, la iluminación con luz *blanca* utilizada en la determinación de la característica V-I (ver apartado 3.5.1). En general, la respuesta espectral de la célula p-i-n de *a*-Si:H depende de dicha iluminación de fondo (este efecto se discutirá con más detalle cuando abordemos la simulación del funcionamiento del dispositivo). No obstante, al aumentar hasta ciertos niveles la intensidad de iluminación (de hecho, para una intensidad de iluminación varios órdenes

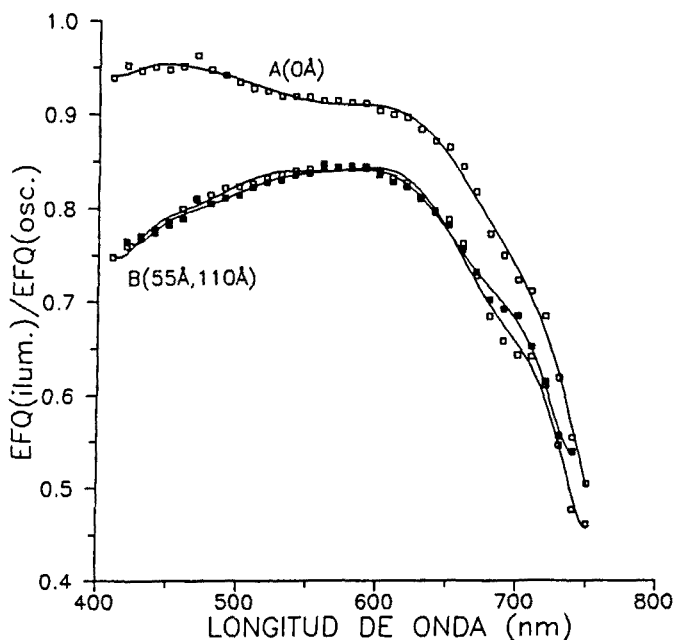


Fig. 3.47.

Efecto de la iluminación de fondo en la respuesta espectral de la célula solar de *a*-Si:H:

Relación entre la eficiencia de colección bajo iluminación y en oscuridad para varios dispositivos con distinto espesor de zona *p*.

Muestra: 90H23.

de magnitud inferior a la utilizada en la medida de la característica V-I) la respuesta espectral acaba *saturándose*: es decir, deja de ser sensible a los cambios de iluminación.

En la figura 3.47 se muestra el cociente entre la respuesta espectral medida con iluminación de fondo y la respuesta espectral en oscuridad para varias células con distinto espesor de zona p . En principio dicha relación puede depender de muchos factores (espesor de las zonas i y n , condiciones de depósito de la zona i ...) y, en general, para una célula p-i-n con un espesor determinado de zona p es posible encontrar todo tipo de comportamiento. Sin embargo, para las series de espesor de zona p realizadas en *mismo proceso de depósito* se encuentra que la relación entre la respuesta bajo iluminación y la respuesta en oscuridad apenas depende del espesor de la zona p : sólo para muy pequeños espesores (precisamente cuando éste es claramente insuficiente para mantener el valor de la V_{oc} de la célula) aparecen cambios significativos en la dependencia de la respuesta espectral con la iluminación. El resultado mostrado en la fig. 3.47 es un ejemplo de dicho comportamiento: obsérvese que la relación entre la respuesta con iluminación y en oscuridad para las células con 55 Å y 110 Å de zona p es prácticamente idéntica, en cambio la célula sin zona p muestra un comportamiento claramente diferente: obsérvese que en este último caso la iluminación apenas afecta a la respuesta de la célula en la región de cortas longitudes de onda (λ ?).

Influencia de la zona intrínseca:

En principio, al aumentar el espesor de la zona intrínseca debe aumentar el valor de la I_{sc} . Esto es debido a la mayor absorción de fotones de baja energía (para longitudes de onda larga): la respuesta de la célula a las mayores longitudes de onda aumenta con el espesor de la zona intrínseca como consecuencia del aumento de la absorción. Sin embargo, como se discutía en el apartado 3.5.2., el aumento del valor de la I_{sc} sólo suele ser significativo en un margen reducido de espesores de la zona i (0.1-0.4 μm : para células depositadas en condiciones *óptimas*), para espesores superiores la I_{sc} tiende a saturarse e incluso a disminuir. Esto se interpretaba como consecuencia del aumento de la recombinación en el *volumen* del dispositivo: los pares $e-h$ fotogenerados deben recorrer una distancia demasiado larga para poder ser colectados. En cualquier caso, el *espesor óptimo* de la zona i depende de las propiedades del material: p.e. para la célula de a-Si:H depositada a baja temperatura (200°C), lo que implica a-Si:H de muy *mala calidad*, vimos que la I_{sc} siempre disminuía al aumentar el espesor de la zona i . El estudio de la respuesta espectral en el rango de débil absorción (longitudes de onda larga) permite explorar de forma más precisa todos estos efectos de la zona i : en este rango espectral la célula p-i-n es especialmente sensible a las características de la zona i .

En las figuras 3.48-51 se muestran varios ejemplos del efecto del espesor de la zona intrínseca en la respuesta espectral de la célula de a-Si:H. Se consideran distintas series de espesor de zona i realizadas a diferente temperatura de depósito: muestras 90L02, 90L29, 90L27 y 90L28; las curvas V-I correspondientes se mostraban en las figuras 3.39(A-D). En el apartado 3.5.2. ya vimos que, entre los diferentes parámetros tecnológicos que intervienen en el crecimiento de la estructura p-i-n de a-Si:H, la temperatura de depósito *de la zona i* es probablemente uno de los que más afectan al funcionamiento de la célula. Los principales resultados observados son los siguientes:

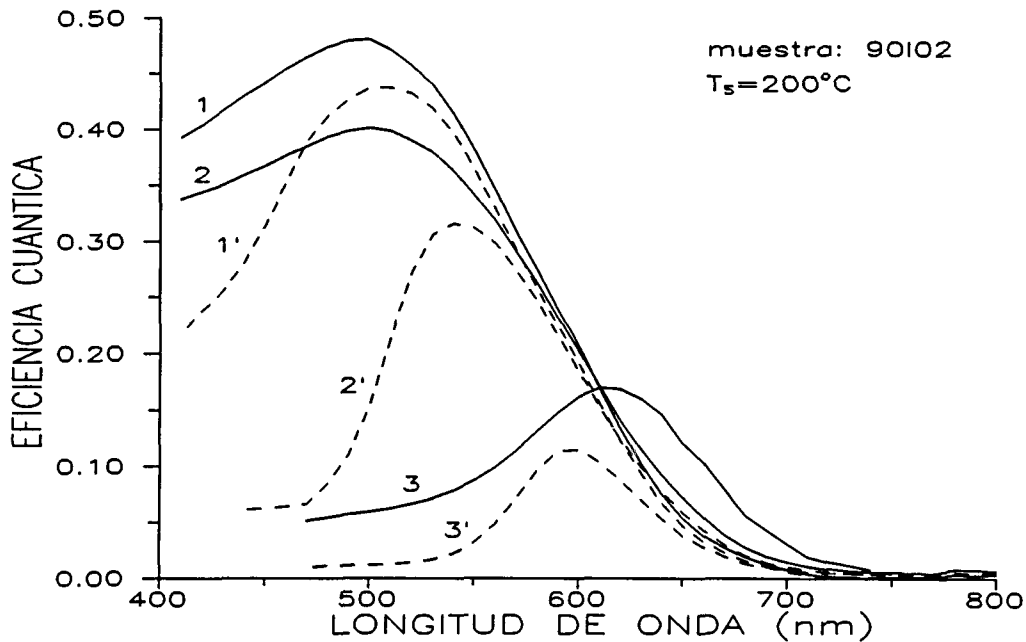


Fig. 3.48. Influencia del espesor de la zona i en la respuesta espectral de una célula de α -Si:H realizada a 200°C . La línea continua representa la respuesta con iluminación de fondo y la línea discontinua la respuesta en oscuridad.

Muestra: 90L02.

1: $D_i=0.26 \mu\text{m}$; 2: $D_i=0.53 \mu\text{m}$; 3: $D_p=1.1 \mu\text{m}$.

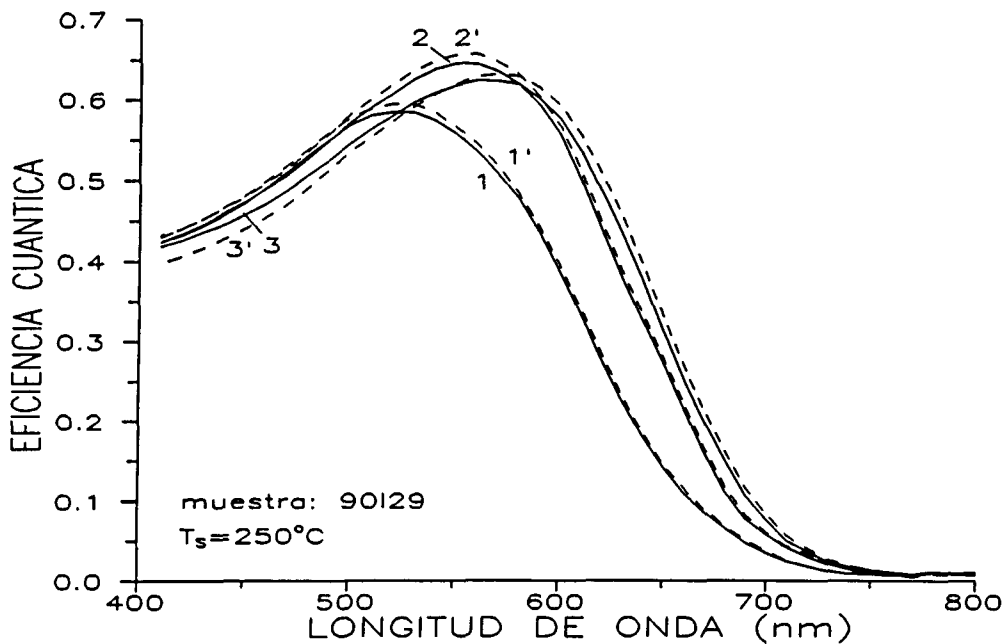


Fig. 3.49. Influencia del espesor de la zona i en la respuesta espectral de una célula de α -Si:H realizada a 250°C . La línea continua representa la respuesta con iluminación de fondo y la línea discontinua la respuesta en oscuridad.

Muestra: 90L29.

1: $D_i=0.18 \mu\text{m}$; 2: $D_i=0.36 \mu\text{m}$; 3: $D_p=0.72 \mu\text{m}$.

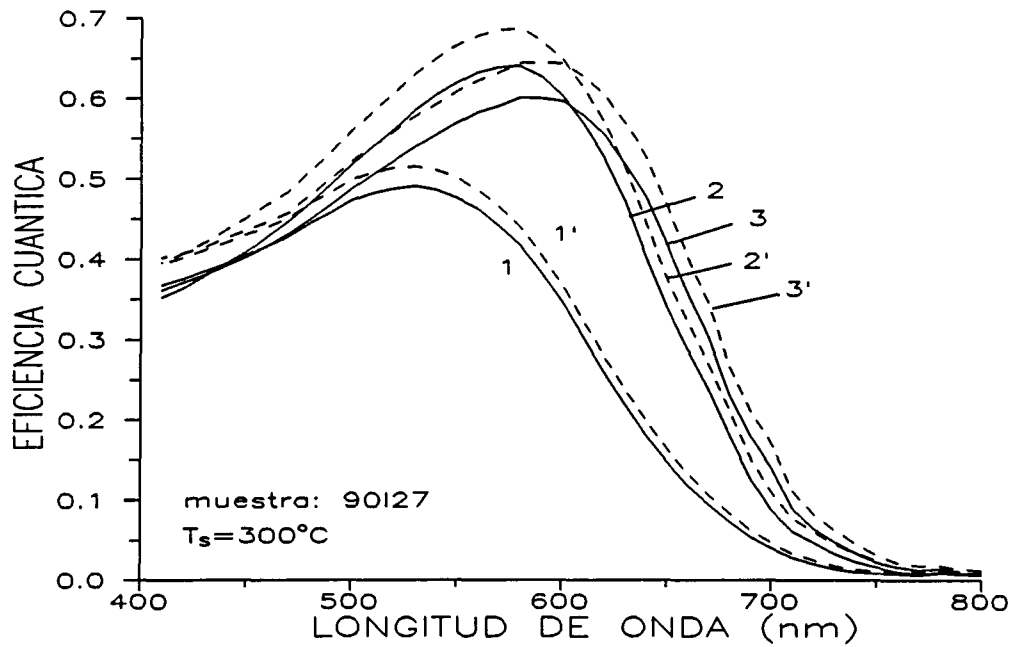


Fig. 3.50. Influencia del espesor de la zona i en la respuesta espectral de una célula de a-Si:H realizada a 300°C . La línea continua representa la respuesta con iluminación de fondo y la línea discontinua la respuesta en oscuridad.
Muestra: 90L27.
1: $D_i=0.22\ \mu\text{m}$; 2: $D_i=0.44\ \mu\text{m}$; 3: $D_p=0.88\ \mu\text{m}$.

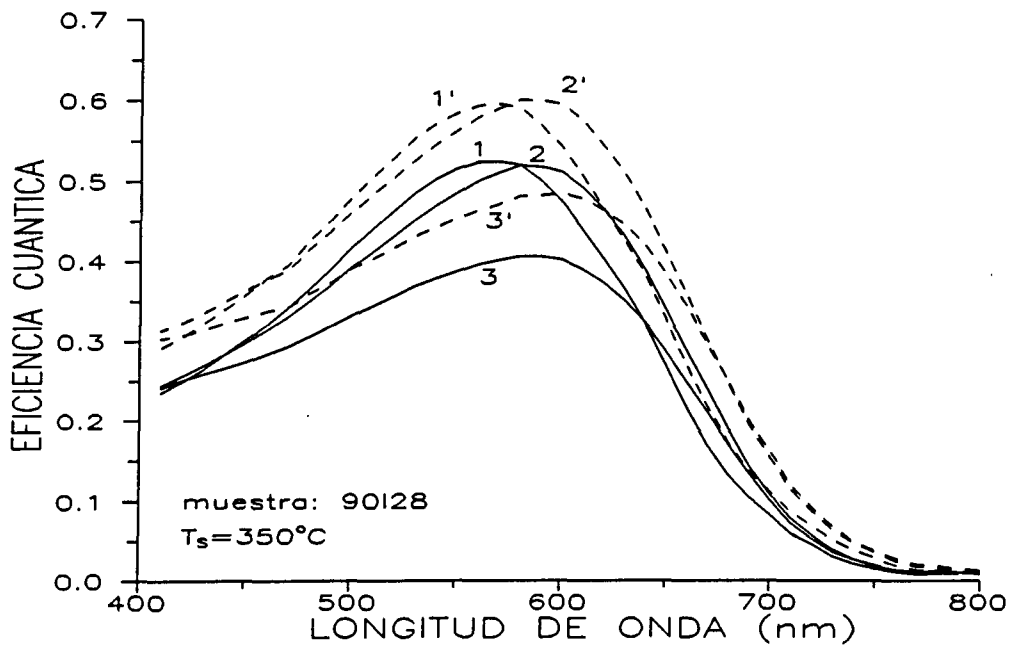


Fig. 3.51. Influencia del espesor de la zona i en la respuesta espectral de una célula de a-Si:H realizada a 350°C . La línea continua representa la respuesta con iluminación de fondo y la línea discontinua la respuesta en oscuridad.
Muestra: 90L28.
1: $D_i=0.31\ \mu\text{m}$; 2: $D_i=0.62\ \mu\text{m}$; 3: $D_p=1.2\ \mu\text{m}$.

- La máxima sensibilidad (es decir, el máximo de la curva de eficiencia cuántica) se desplaza siempre hacia longitudes de onda más larga a medida que aumenta el espesor de la zona *i*.

- Para variaciones de espesor en el rango 0.1-0.4 μm (aproximadamente) el valor del máximo de la eficiencia cuántica aumenta con el espesor de la zona *i*; para espesores superiores comienza a disminuir. Sin embargo, este comportamiento depende de las propiedades del a-Si:H utilizado en la estructura p-i-n: lo anterior es válido para material crecido en condiciones *óptimas* (p.e. como el utilizado en las células de las figuras 3.49, 3.50 y 3.51). El máximo de la respuesta espectral disminuye de forma *crítica* con el espesor de la zona *i* para el caso de la célula realizada a baja temperatura (fig. 3.48).

- La respuesta a bajas longitudes de onda apenas depende del espesor de la zona *i* (para un mismo espesor de zona *p*). La célula realizada en condiciones *no óptimas* vuelve a ser la excepción: en la fig. 3.48 puede observarse como es precisamente en esta región del espectro donde aparecen los cambios más significativos al variar el espesor de la zona *i*.

- *Efecto de la iluminación de fondo.* - Lo anterior hace referencia a la respuesta espectral medida en condiciones reales de operación, es decir con iluminación de fondo (línea continua en las figuras 3.48-3.51). En las mismas figuras 3.48-3.51 se ha representado en línea discontinua la respuesta espectral medida en condiciones de oscuridad. A diferencia de la zona *p*, el espesor de la zona *i* sí afecta a la dependencia de la respuesta espectral con la iluminación de fondo. Además del espesor de la zona *i*, las propiedades del material influyen de forma apreciable en dicha dependencia¹²:

i.- En los dispositivos realizados a 300°C y 350°C (figuras 3.50 y 3.51) la iluminación de fondo supone la disminución de la respuesta en todo el rango espectral. Este efecto es más acusado en los dispositivos realizados a más alta temperatura, y parece acentuarse con el aumento del espesor de la zona *i*.

ii.- La respuesta espectral de la célula realizada a 250°C apenas depende de la iluminación de fondo: sobre todo en el rango de largas longitudes de onda. Al aumentar el espesor de la zona *i* la respuesta de la célula **aumenta** con la iluminación de fondo en el rango de bajas longitudes de onda. El efecto de la iluminación de fondo también se acentúa con el espesor de la zona *i*.

iii.- La dependencia más acusada con la iluminación se observa en la estructura p-i-n realizada a 200°C. La respuesta espectral **aumenta** al iluminar el dispositivo; sobre todo en el rango de bajas longitudes de onda.

¹² No hay que olvidar la dificultad que supone la comparación de series realizadas en procesos de depósito diferentes: es difícil distinguir si el origen de los resultados observados está relacionado con efectos debidos al material *i* o las distintas propiedades (...y también el espesor) de los materiales utilizados en las zonas dopadas.

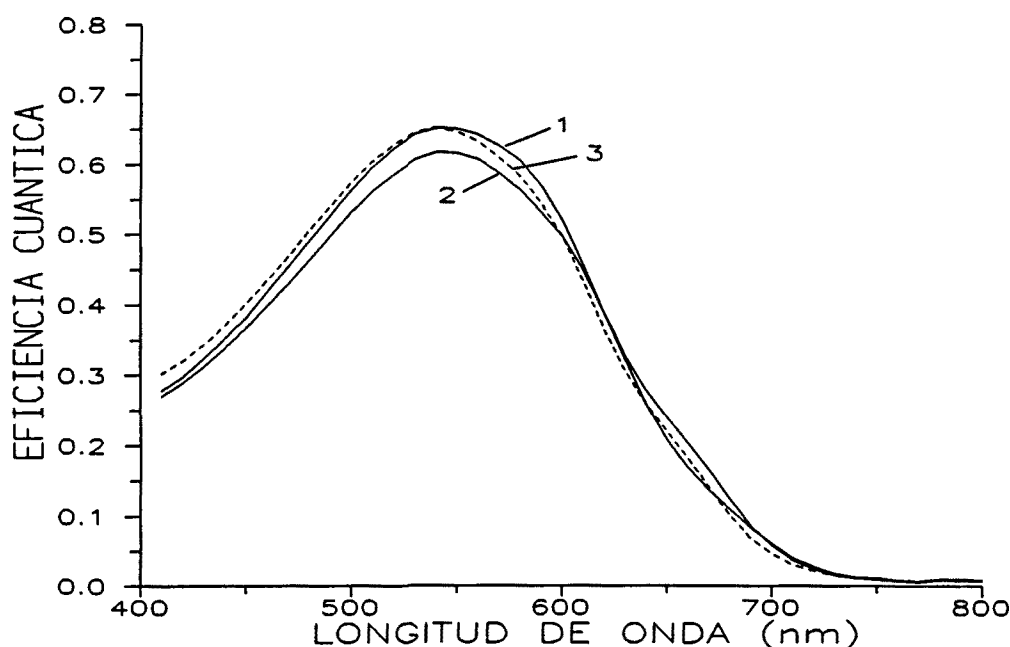


Fig. 3.52. Influencia del espesor de la zona n en la respuesta espectral de una célula de a-Si:H (medidas realizadas con iluminación de fondo).

Muestra: 91G01.

1: $D_N=40 \text{ \AA}$; 2: $D_N=200 \text{ \AA}$; 3: $D_p=800 \text{ \AA}$.

Influencia de la zona dopada n :

Como comentábamos en el apartado 3.5.2, no se esperan cambios importantes en el funcionamiento de la célula p-i-n de a-Si:H al modificar el espesor de la zona dopada n . La figura 3.52 es una prueba de ello. En dicha figura se muestran las curvas de eficiencia cuántica bajo iluminación de una de las series de espesor de zona n realizadas (muestra 91G01): la curva 1 corresponde a la respuesta espectral de un dispositivo con una zona n muy delgada ($D_N=40 \text{ \AA}$; la V_{oc} de esta célula disminuía considerablemente - ver fig. 3.41), la curva 2 corresponde a un dispositivo con una zona n típica de 200 \AA y la curva 3 a un dispositivo con una zona n de gran espesor (800 \AA). La característica V-I de estas dos últimas células era muy similar; aunque se encontraba un ligero aumento de la I_{sc} para la célula con mayor espesor de zona n (este hecho, en principio sorprendente, se reproducía en todas las series de espesor de zona n realizadas). En la figura 3.52 se aprecia un ligero aumento de la respuesta espectral en la región de fuerte absorción para el dispositivo con mayor espesor de zona n (¿?).

Efecto de la iluminación de fondo. - Otro hecho que ha podido comprobarse en las series de espesor zona n es la notable influencia que tiene dicho espesor en la dependencia de la respuesta espectral con la intensidad de iluminación de fondo. En la figura 3.53 se muestra, para varias de las series realizadas, la dependencia espectral de la relación entre la eficiencia cuántica medida en condiciones de oscuridad y la eficiencia cuántica medida con la iluminación de luz blanca de fondo. Puede observarse como a medida que aumenta el

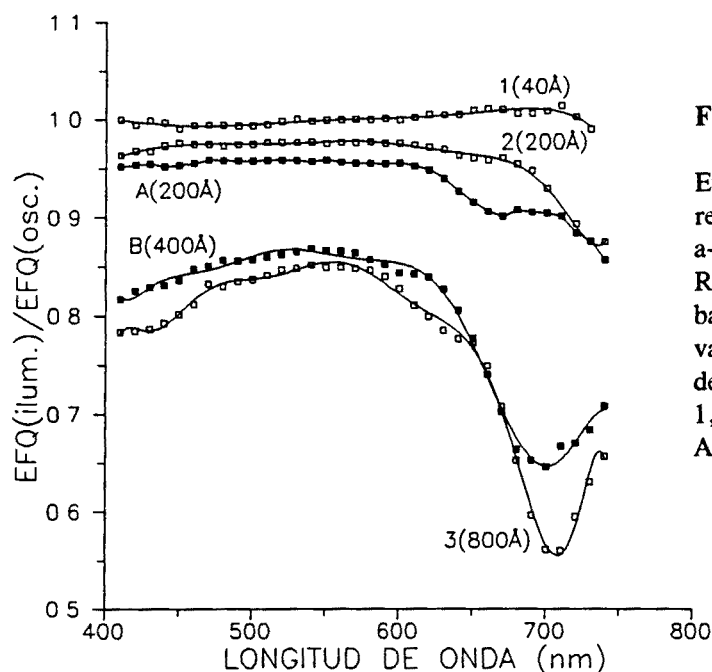


Fig. 3.53.

Efecto de la iluminación de fondo en la respuesta espectral de la célula solar de a-Si:H:

Relación entre la eficiencia de colección bajo iluminación y en oscuridad para varios dispositivos con distinto espesor de zona n.

1, 2 y 3: Muestra 91G01.

A y B: Muestra 91B19.

espesor de la zona n la respuesta del dispositivo se hace más sensible a la iluminación de fondo. Este comportamiento contrasta con lo observado al variar el espesor de la zona p; en este caso encontramos que prácticamente no existía ningún tipo de dependencia con el espesor de la zona p.

Estructuras p-i-n y n-i-p:

En la figura 3.54 se muestra el efecto de variar el orden de depósito de las zonas p y n de la célula en las curvas de respuesta espectral. Se trata de la serie 91A25 de estructuras p-i-n y n-i-p realizadas en el mismo proceso de depósito (ver apartado 3.5.2 y, en concreto, el subapartado donde se muestra la característica V-I de dichas estructuras). Como se observa en la figura 3.54 los valores más bajos de la I_{sc} encontrados para las estructuras n-i-p se debe, sobre todo, a la mala respuesta de dichos dispositivos a las longitudes de onda más corta. También se observa:

- El aumento de espesor en la zona n en la estructura n-i-p apenas implica una ligera disminución de la respuesta a las longitudes de onda más corta: el efecto de la variación del espesor de la zona n se deja sentir básicamente en la región de largas longitudes de onda. Esto hace pensar que en las estructuras n-i-p existe un mecanismo de pérdidas importante que supera y *enmascara* el comportamiento de la zona n como "zona de muerte" para los portadores fotogenerados. Obsérvese que las estructuras p-i-n muestran un comportamiento completamente diferente: el aumento del espesor de la zona p supone una disminución considerable de la respuesta a las longitudes de onda más corta y no afecta a la respuesta a las longitudes de onda larga.

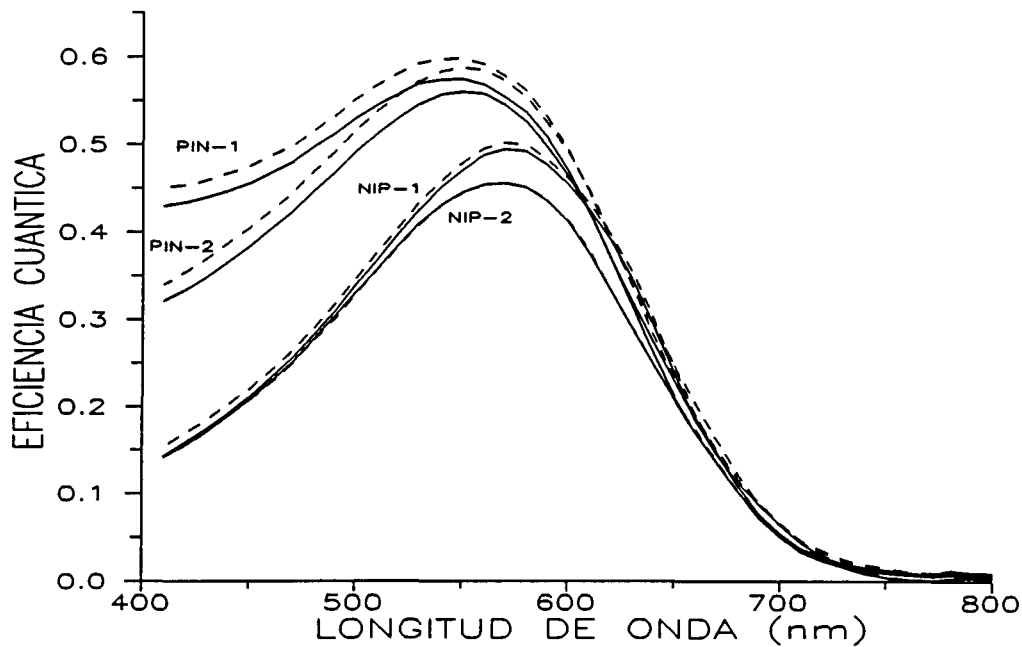


Fig. 3.54. Influencia del orden de depósito de las zonas dopadas (estructuras p-i-n y n-i-p) en la respuesta espectral bajo iluminación (línea continua) y en oscuridad (línea discontinua).
 Muestra: **91A25**.
 a) estructuras p-i-n: 1: 40 Å; 2: 70 Å.
 b) estructuras n-i-p: 1: 40 Å; 2: 70 Å.

- *Efecto de la iluminación de fondo.* - En la figura 3.54 también se muestra, en línea discontinua, la respuesta espectral medida sin iluminación de fondo. Obsérvese como la iluminación de la célula tiene un efecto más acusado en las estructuras p-i-n: en estos dispositivos la iluminación de fondo supone una disminución de la respuesta espectral y, de acuerdo con lo observado en otras series de espesor de zona *p*, esta disminución es prácticamente independiente del espesor de la zona *p*. En las estructuras n-i-p también se observa una disminución de la respuesta espectral pero mucho menos importante. Esta disminución depende del espesor de la zona *n*: para la célula con la zona *n* más delgada (40 Å) la respuesta espectral medida en oscuridad y con iluminación de fondo son prácticamente idénticas.

3.5.4. Respuesta espectral en función de la tensión aplicada.

La medida de la respuesta espectral de la célula solar de a-Si:H con la tensión aplicada aporta una nueva información que debería ayudar a entender el funcionamiento de estos dispositivos. En el apartado 3.5.1 se definía la *eficiencia cuántica externa* mediante la normalización de la fotocorriente $I_{PH}(\lambda, V)$ con respecto al flujo de fotones incidente. En principio, al polarizar la célula en *inverso*, I_{PH} tiende a alcanzar un valor de saturación. La normalización de la fotocorriente con respecto a este valor de saturación muchas veces recibe

el nombre de *eficiencia cuántica interna* (EFQ_0). El experimento que se analiza es la evolución de EFQ_0 en función de la tensión aplicada en *directo*. La utilización de la técnica de la *amplificación síncrona* permite discriminar la componente de la corriente eléctrica debida a la iluminación frente a la componente en oscuridad.

Sin embargo, la interpretación del experimento no es simple, y quizás sólo es posible abordarla con la ayuda de la *simulación numérica*. En los Capítulos 5 y 6 se realizan algunos intentos de este tipo de análisis. En este apartado mostramos algunos ejemplos de medidas realizadas. Se muestra con cierto detalle el efecto de factores geométricos (el espesor de la zona p y la zona i) y la influencia del material utilizado en la zona i (la temperatura de sustrato).

Consideraciones experimentales:

- Como se indicaba, para determinar la *eficiencia cuántica interna* es necesario polarizar en inverso la célula solar hasta que la fotorrespuesta alcanza el valor de saturación. Sin embargo, no siempre es posible determinar este valor. En muchos casos, antes de alcanzar la saturación se produce la *ruptura* del dispositivo: la intensidad del campo eléctrico en algún punto de la célula alcanza un valor excesivo y ésta acaba *cortocircuitándose*. Esto es más probable que ocurra cuanto menor es el espesor de la zona intrínseca (y por lo tanto: mayor el campo eléctrico para un mismo potencial aplicado en inverso). Por este motivo, los resultados que se muestran se han normalizado a una tensión en inverso relativamente baja: $V = -1$ V; en muchos casos, esta tensión no es suficiente para que la respuesta de la célula solar a una longitud de onda determinada alcance el valor de saturación.

- La determinación de la respuesta de la célula solar a una señal luminosa modulada en intensidad (es decir: como requiere la técnica de la *amplificación síncrona*) es en realidad un experimento *dinámico*. La información que se extrae es doble: por una parte, se mide el *módulo* de la fotocorriente inducida por la luz monocromática modulada y, por otra parte, se determina el *desfase* o *retraso* de la fotocorriente (que está modulada a la misma frecuencia que la luz monocromática) respecto a la señal luminosa incidente. Evidentemente, en condiciones estacionarias, no tiene sentido hablar de un desfase entre la señal luminosa y la respuesta de la célula; no obstante, al polarizar en directo llega un momento en que el sentido de la fotocorriente invierte su signo (la fotocorriente pasa de ser de tipo *primario* a tipo *secundario* - ésto se discute con detalle en los Capítulos 5 y 6), lo cual equivaldría a un *cambio de fase abrupto* de 180° entre la excitación y la respuesta del dispositivo. En la realización experimental este cambio de fase no es *abrupto*. La distinción entre los regímenes de fotocorriente *primaria* y *secundaria* y, por lo tanto, la determinación de la tensión de transición (V_T) en la que se produce dicho cambio, no queda bien definido.

En la figura 3.55 se muestra una medida de respuesta espectral en función de la tensión aplicada de una célula p - i - n de α -Si:H típica. Se ha representado (como en todas las figuras que se mostrarán a continuación) la evolución del desfase y, en lugar del *módulo normalizado* de la fotocorriente, el valor de la señal tomando como referencia el desfase a -1 V. Esta última medida es la forma más habitual de representar un resultado de respuesta espectral en función de la tensión aplicada. Obsérvese que la fotocorriente invierte el signo para una tensión determinada pero, sin embargo, dicha tensión no representa un punto de

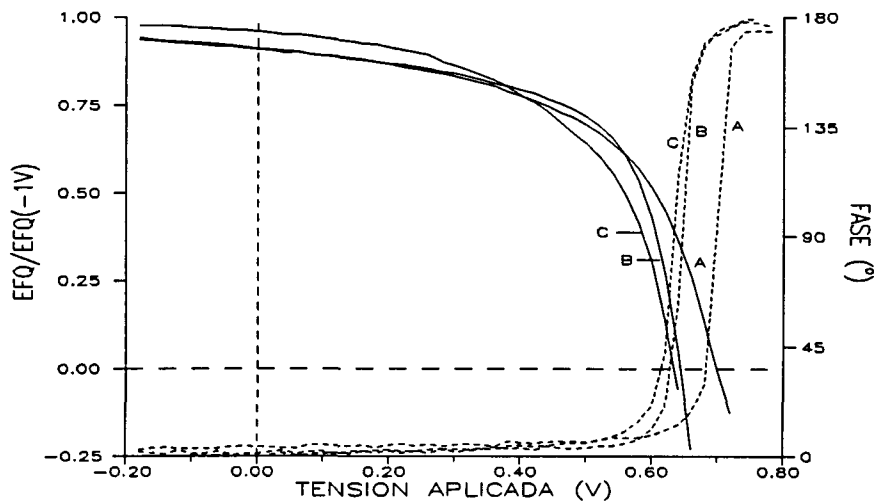


Fig. 3.55 Eficiencia cuántica *interna* en función de la tensión aplicada para tres longitudes de onda (A=500 nm, B=600 nm y C=700 nm) en una célula solar p-i-n de a-Si:H *típica*. En línea discontinua se muestra el *desfase* entre la fotocorriente y la excitación luminosa (ver texto).
Muestra: 90H23-3.

discontinuidad en la medida del desfase. En la misma figura 3.55, donde se muestran las curvas para tres longitudes de onda: para el caso de fuerte absorción (400 nm), débil absorción (700 nm) y un caso intermedio (600 nm), pueden observarse las características más típicas de la dependencia de la respuesta espectral con la tensión aplicada en una célula solar p-i-n de a-Si:H:

(a) Para pequeñas tensiones aplicadas ($V \sim 0$ V) EFQ_0 disminuye al disminuir la longitud de onda de la luz incidente (*rango superficial*; ver capítulos 6 y 7). No obstante, ésto no siempre es así: en muchos casos se encuentra que la respuesta de la célula a 0 V alcanza un máximo para una longitud de onda determinada a partir de la cual comienza a disminuir.

(b) La *tensión de transición* V_T aumenta al disminuir la longitud de onda de la luz incidente: *dispersión negativa*. Tampoco este resultado es del todo general: en muchas células de a-Si:H se encuentra un ligero aumento de V_T para largas longitudes de onda.

(c) Existe un rango de tensiones en el cual las curvas de EFQ_0 se *cortan*. En una situación *ideal* las curvas deberían cortarse en un único punto (*existe una tensión en la que la EFQ_0 es independiente de la longitud de onda*) que correspondería a la tensión aplicada que provoca la inversión del campo eléctrico en el interior de la zona *i* (ver Capítulo 6).

Influencia de la zona dopada *p*:

En la figura 3.56 se muestra la dependencia con el potencial aplicado de la eficiencia cuántica interna para una serie de cuatro células con diferente espesor de zona *p* (muestra 90H23; obsérvese que una de las células no se ha depositado la zona *p*). Se muestran por separado las curvas para las tres longitudes de onda (400, 500 y 600 nm) lo que permite comparar con comodidad el efecto de la variación del espesor de la zona *p*. En una representación más convencional: en una misma figura las curvas para las tres longitudes de onda (como en la fig. 3.55), hubiera podido comprobarse para cada célula los tres efectos mencionados anteriormente: (a) disminución de $EFQ_0(0\text{ V})$ al disminuir la longitud de onda -salvo en la célula sin zona *p* y la célula con la zona *p* más gruesa: en las que se encuentra un longitud de onda para la cual $EFQ_0(0\text{ V})$ alcanza un valor máximo y luego disminuye -; (b) *dispersión negativa* de V_T -la dispersión para la célula sin zona *p* se reduce notablemente: V_T es idéntico para $\lambda=500\text{ nm}$ y $\lambda=600\text{ nm}$, y ligeramente inferior para $\lambda=700\text{ nm}$ -; y (c) un rango relativamente estrecho de tensiones aplicadas en las que las curvas de EFQ_0 se cortan. Esto tampoco es del todo cierto para la célula sin zona *p* y la célula con mayor espesor de zona *p*. Por otra parte, en la figura 3.56 se observa como:

- Para cualquier longitud de onda, la tensión de transición V_T aumenta al incrementar el espesor de la zona *p*. En la célula sin zona *p* se encuentra una disminución drástica del valor de V_T .

- Para longitudes de onda corta ($\lambda=500\text{ nm}$, y también $\lambda=600\text{ nm}$) y pequeñas tensiones aplicadas (*rango superficial*), EFQ_0 aumenta al aumentar el espesor de la zona *p*. Para el caso de débil absorción ($\lambda=700\text{ nm}$), se encuentra que la respuesta en este rango de tensiones comienza a disminuir para la célula con mayor espesor de zona *p* (220 Å).

Influencia de la zona intrínseca:

A continuación se exploran los efectos de la variación del espesor de la zona *i* para cuatro series de muestras realizadas a cuatro temperaturas de depósito diferentes. En este caso, se muestra también la influencia de una iluminación de fondo con luz blanca en la dependencia de EFQ_0 con el potencial aplicado.

a) $T_s=350^\circ\text{C}$. En la figura 3.57 se representa la dependencia de EFQ_0 con el potencial aplicado de dos células con diferente espesor de zona *i* (0.6 y 1.2 μm) para dos células *p-i-n* realizadas a 350°C (muestra 90L28; en la fig. 3.39 se mostraban las curvas $V-I$ y en la fig. 3.51 las curvas de respuesta espectral para $V=0\text{ V}$). Se observa como:

- V_T aumenta siempre al disminuir el espesor de la zona *i*: para cualquier longitud de onda y tanto si la medida se hace con iluminación de fondo como si no. Este aumento es mayor cuanto mayor es la longitud de onda de la luz incidente y, siempre es superior en el caso de la medida con iluminación de fondo que en el caso de oscuridad (para una misma longitud de onda).

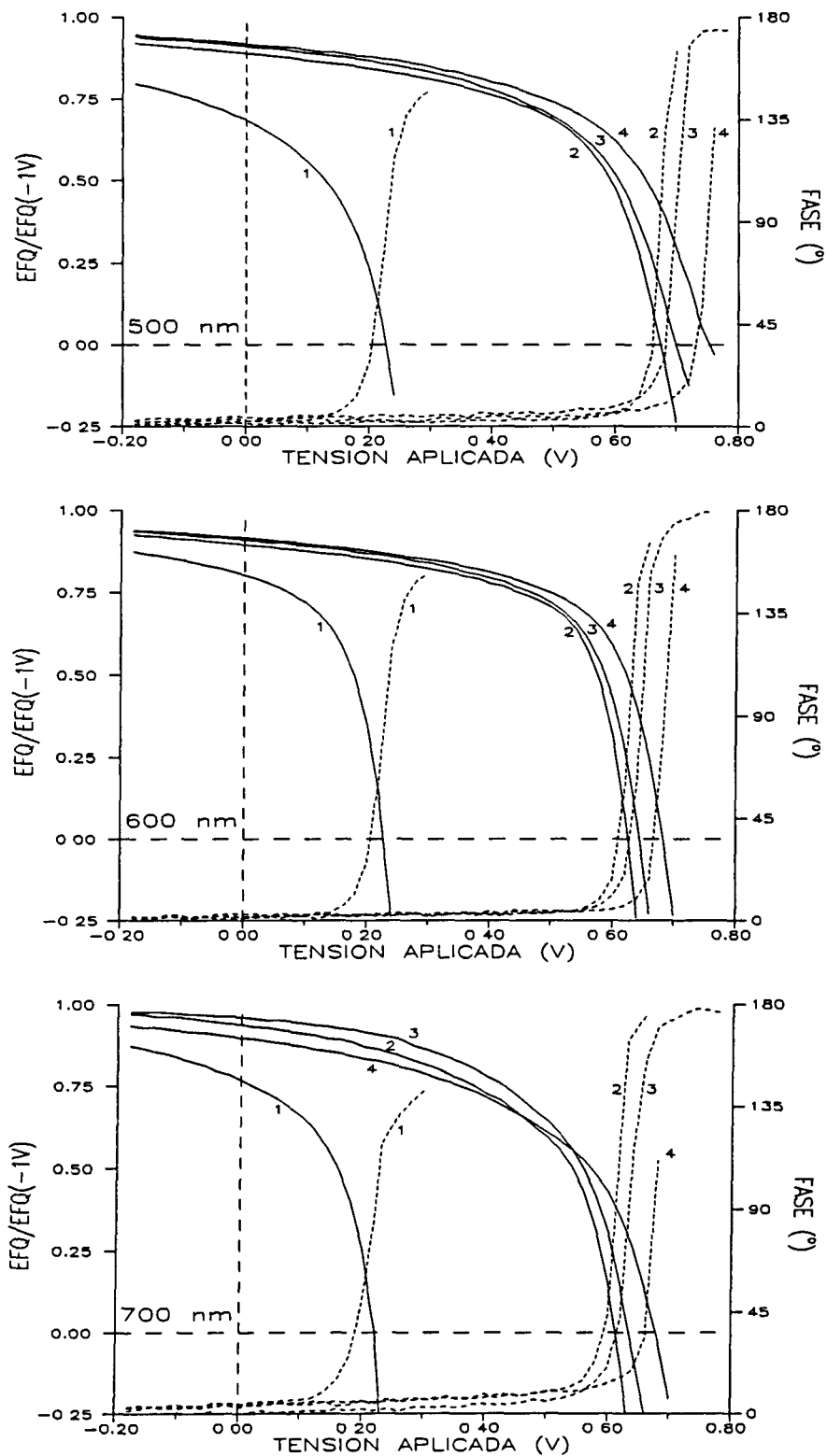


Fig. 3.56 Respuesta espectral en función de la tensión aplicada (en línea continua se muestra el *desfase* - ver texto) de células con diferente espesor de zona *p*:
 1: $D_p=0 \text{ \AA}$; 2: $D_p=55 \text{ \AA}$; 3: $D_p=110 \text{ \AA}$; 4: $D_p=220 \text{ \AA}$. muestra: 90H23

- Para pequeñas tensiones aplicadas ($V \sim 0$ V), EFQ_0 disminuye al aumentar el espesor de la zona i . Esto siempre es cierto para las medidas realizadas en oscuridad; se observa también que esta disminución es superior para el caso de largas longitudes de onda (generación uniforme). Para el caso de la medida realizada con iluminación de fondo se encuentra que para fuerte absorción ($\lambda=500$ nm) la respuesta a 0V llega a ser ligeramente superior en la célula *gruesa*; a medida que aumenta la longitud de onda se invierte la situación y EFQ_0 es mayor en la célula *delgada*: obsérvese que, para $\lambda=700$ nm, EFQ_0 es muy superior en la célula más delgada.

- En general, la iluminación de fondo mejora la respuesta del dispositivo (la eficiencia cuántica *interna*) en todo el rango de tensiones aplicadas. No obstante, al aumentar la longitud de onda de la luz incidente, esta mejora es cada vez menos importante en la zona de bajas tensiones aplicadas (en el *rango superficial*).

- La iluminación de fondo también supone un cambio de fase, de 0 a 180°, más abrupto. De hecho, cuando las medidas se realizan en oscuridad, habría que polarizar la célula hasta valores muy superiores a V_T para que el desfase entre la señal inducida y la excitación alcance el valor de 180°.

b) $T_s=300^\circ\text{C}$. En la figura 3.58 se representa la dependencia de EFQ_0 con el potencial aplicado de dos células con diferente espesor de zona i (0.44 y 0.88 μm) para dos células p-i-n realizadas a 300°C (muestra 90L27; en la fig. 3.39 se mostraban las curvas V-I y en la fig. 3.50 las curvas de respuesta espectral para $V=0$ V.). Se observa como:

- En general, el valor de la tensión de transición es superior al de las células anteriores realizadas a mayor temperatura: sobre todo en el caso de luz absorbente ($\lambda=500$ nm); obsérvese que la dispersión de V_T con la longitud de onda también es mayor. Al igual que en el caso anterior, V_T siempre es superior cuando la medida se realiza con iluminación de fondo.

- V_T aumenta al disminuir el espesor de la zona i para cualquier longitud de onda pero sólo si la medida se realiza en oscuridad. La dependencia de V_T con el espesor de la zona i cuando existe iluminación de fondo es muy diferente: para el caso de luz absorbente ($\lambda=500$ nm) V_T es superior en la célula *gruesa*, para una longitud de onda intermedia ($\lambda=600$ nm) prácticamente V_T tiene el mismo valor en las células *delgada* y *gruesa*, y sólo para luz poco absorbente ($\lambda=700$ nm) V_T es superior en la célula más delgada.

- Para pequeñas tensiones aplicadas EFQ_0 disminuye al aumentar el espesor de la zona i si la medida es realizada en oscuridad y, al igual que en el caso anterior, esta disminución es superior para el caso de largas longitudes de onda. Cuando la medida se realiza con iluminación de fondo se encuentra también un comportamiento similar al caso de las células realizadas a mayor temperatura de depósito: EFQ_0 es superior en la célula gruesa para $\lambda=500$ nm y luego, al aumentar λ , se invierte la situación.

- La iluminación de fondo mejora la respuesta del dispositivo (EFQ_0) en todo el rango de tensiones aplicadas.

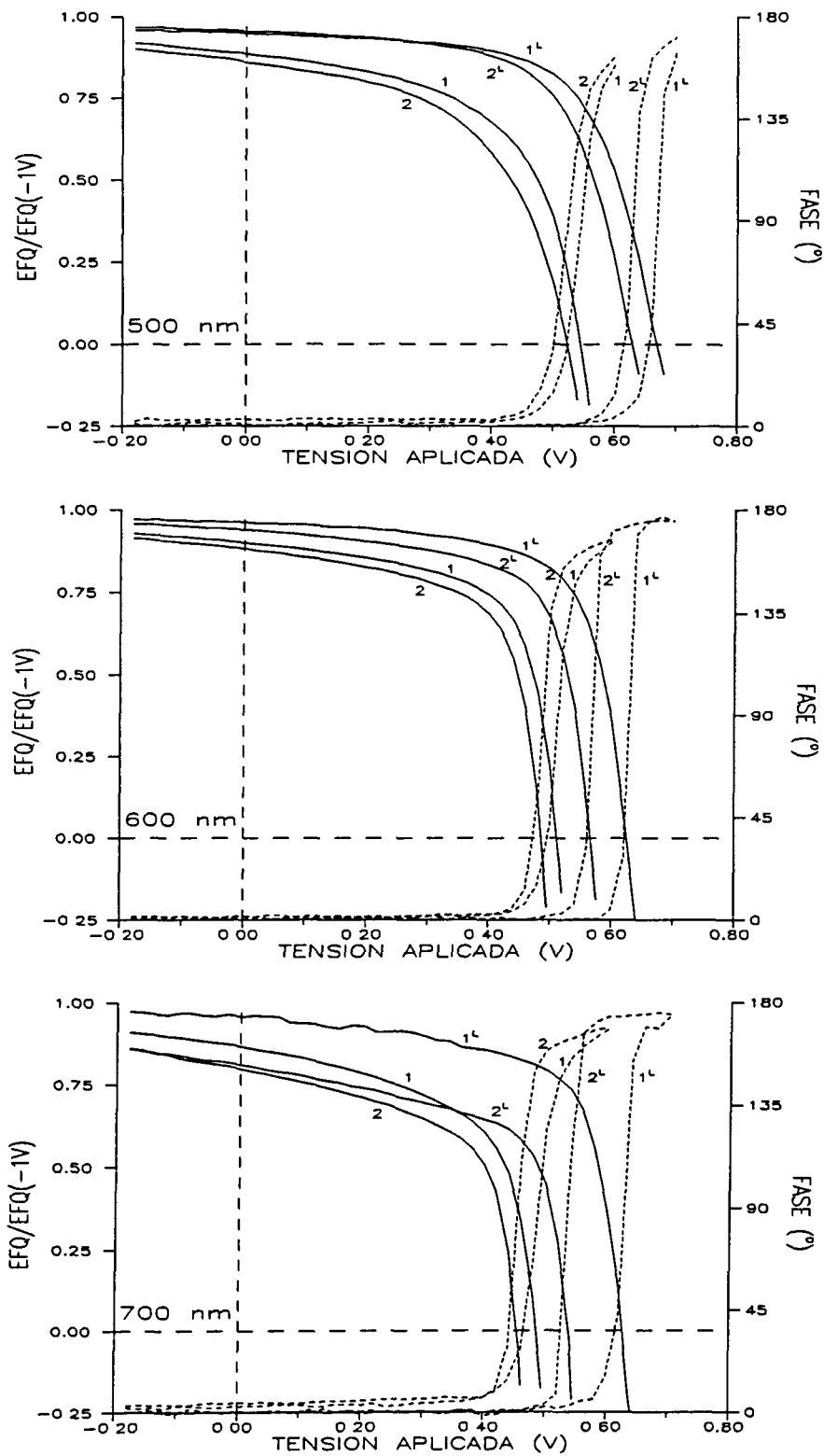


Fig. 3.57 Respuesta espectral en función de la tensión aplicada, en oscuridad y con iluminación de fondo (L), de células realizadas a 350°C con diferente espesor de zona i :
 1: $D_1=0.62 \mu m$; 2: $D_1=1.2 \mu m$. muestra: 90L28

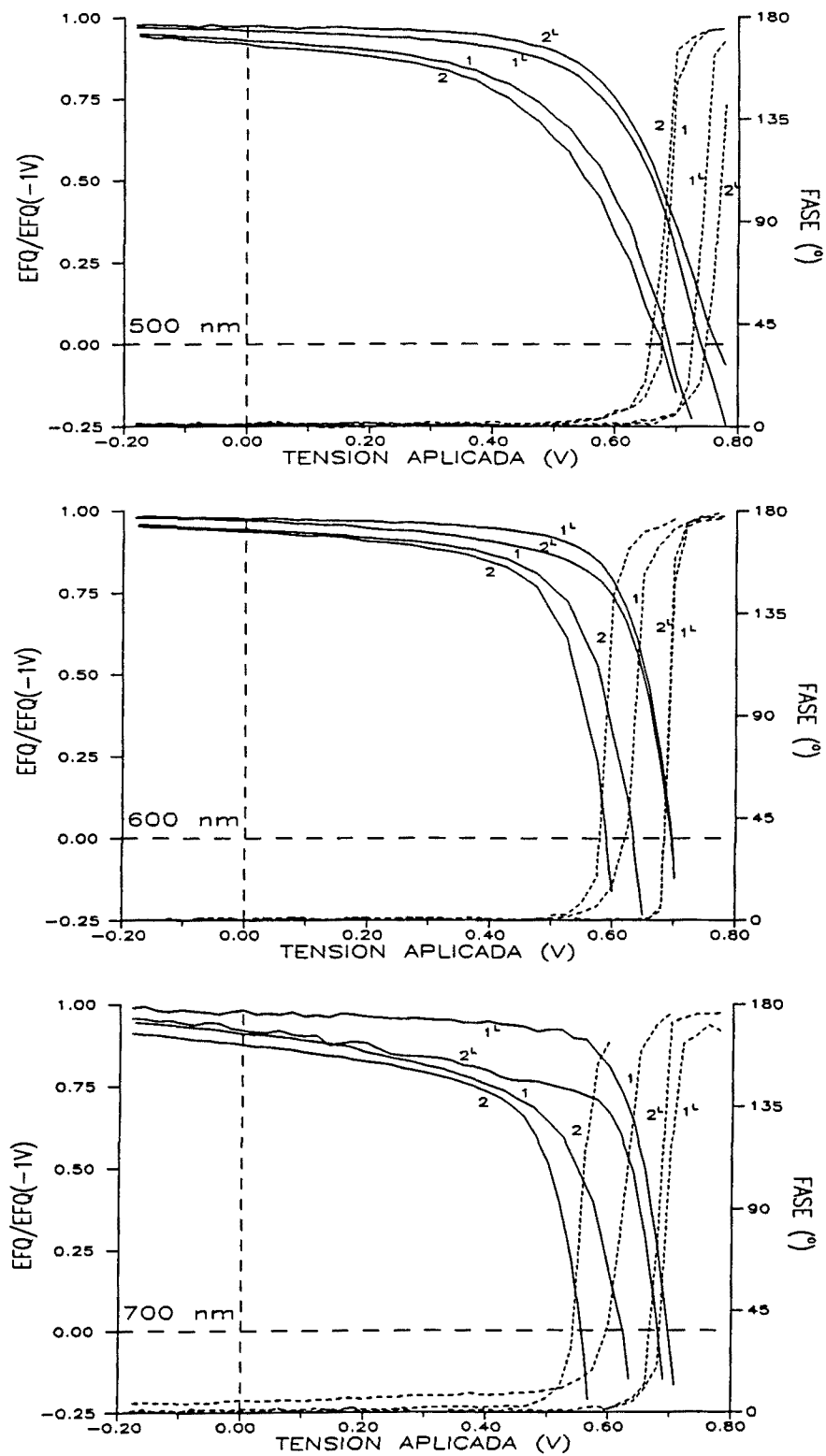


Fig. 3.58 Respuesta espectral en función de la tensión aplicada, en oscuridad y con iluminación de fondo (L), de células realizadas a 300°C con diferente espesor de zona i :
 1: $D_1=0.44 \mu\text{m}$; 2: $D_1=0.88 \mu\text{m}$.

muestra: 90L27

c) $T_s=250^\circ\text{C}$. En la figura 3.59 se representa la dependencia de EFQ_0 con el potencial aplicado de dos células con diferente espesor de zona i (0.36 y $0.72 \mu\text{m}$) para dos células p-i-n realizadas a 250°C (muestra 90L29; en la fig. 3.39 se mostraban las curvas V-I y en la fig. 3.49 las curvas de respuesta espectral para $V=0$ V). Se observa como:

- El valor de la transición de transición V_T es superior al de las células anteriores realizadas a mayor temperatura.

- En general, al igual que en las células realizadas a 350 y 300°C , V_T tiende a aumentar al disminuir el espesor de la zona i , y es superior cuando la medida se realiza con una iluminación de fondo. La excepción, al igual que en el caso de células realizadas a 300°C , es el caso de luz absorbente ($\lambda=500$ nm) con iluminación de fondo, en el que se encuentra un ligero aumento de V_T al aumentar el espesor de la zona i .

- Para pequeñas tensiones aplicadas y tanto en oscuridad como con una iluminación de fondo, EFQ_0 disminuye al aumentar el espesor de la zona i . Como en los casos anteriores, esta disminución es más importante cuando aumenta el espesor de la zona intrínseca.

- La iluminación de fondo mejora la respuesta de la célula en la región de elevadas tensiones aplicadas: en la zona donde se produce la transición al régimen de fotocorriente *secundaria*. A diferencia de las células realizadas a 350 y 300°C , para pequeñas tensiones aplicadas, la iluminación de fondo apenas modifica el valor de EFQ_0 : sólo en la célula más gruesa y para $\lambda=700$ nm se aprecia una ligera disminución.

d) $T_s=200^\circ\text{C}$. En la figura 3.60 se representa la dependencia de EFQ_0 con el potencial aplicado para dos células con diferente espesor de zona i (0.5 y $1.1 \mu\text{m}$) para dos células p-i-n realizadas a 200°C (muestra 90L02; en la fig. 3.39 se mostraban las curvas V-I y en la fig. 3.48 las curvas de respuesta espectral para $V=0$ V). El comportamiento de este tipo de dispositivos es muy diferente al obtenido en los casos anteriores y muestra algunas características bastante sorprendentes. Se observa como:

- V_T aumenta para los mayores espesores de la zona i , tanto en oscuridad como bajo iluminación de fondo y para cualquier longitud de onda. Este aumento es especialmente importante para el caso de luz absorbente ($\lambda=500$ nm) y espectacular en el caso de que la medida se realice en oscuridad: para la célula más gruesa ($1.1 \mu\text{m}$) la transición al régimen de fotocorrientes secundario se produce para tensiones aplicadas del orden de 4 V (!). Obsérvese que la evolución del desfase entre la respuesta de la célula y la excitación con luz monocromática es especialmente *suave* en este último caso. La iluminación de fondo con luz blanca produce un cambio de fase mucho más abrupto y, por lo tanto, una transición entre los regímenes *primario* y *secundario* bien definido. La iluminación de fondo también provoca el aumento de V_T , salvo para la respuesta de la célula *gruesa* a $\lambda=500$ nm.

- El comportamiento de EFQ_0 para pequeñas tensiones aplicadas es complejo (obsérvese que el resultado puede depender de la tensión en inverso escogida para calcular EFQ_0 : a -1 V se está todavía lejos de la saturación). En oscuridad: EFQ_0 aumenta al aumentar el espesor de la zona i para los casos de luz absorbente y poco absorbente; para un valor

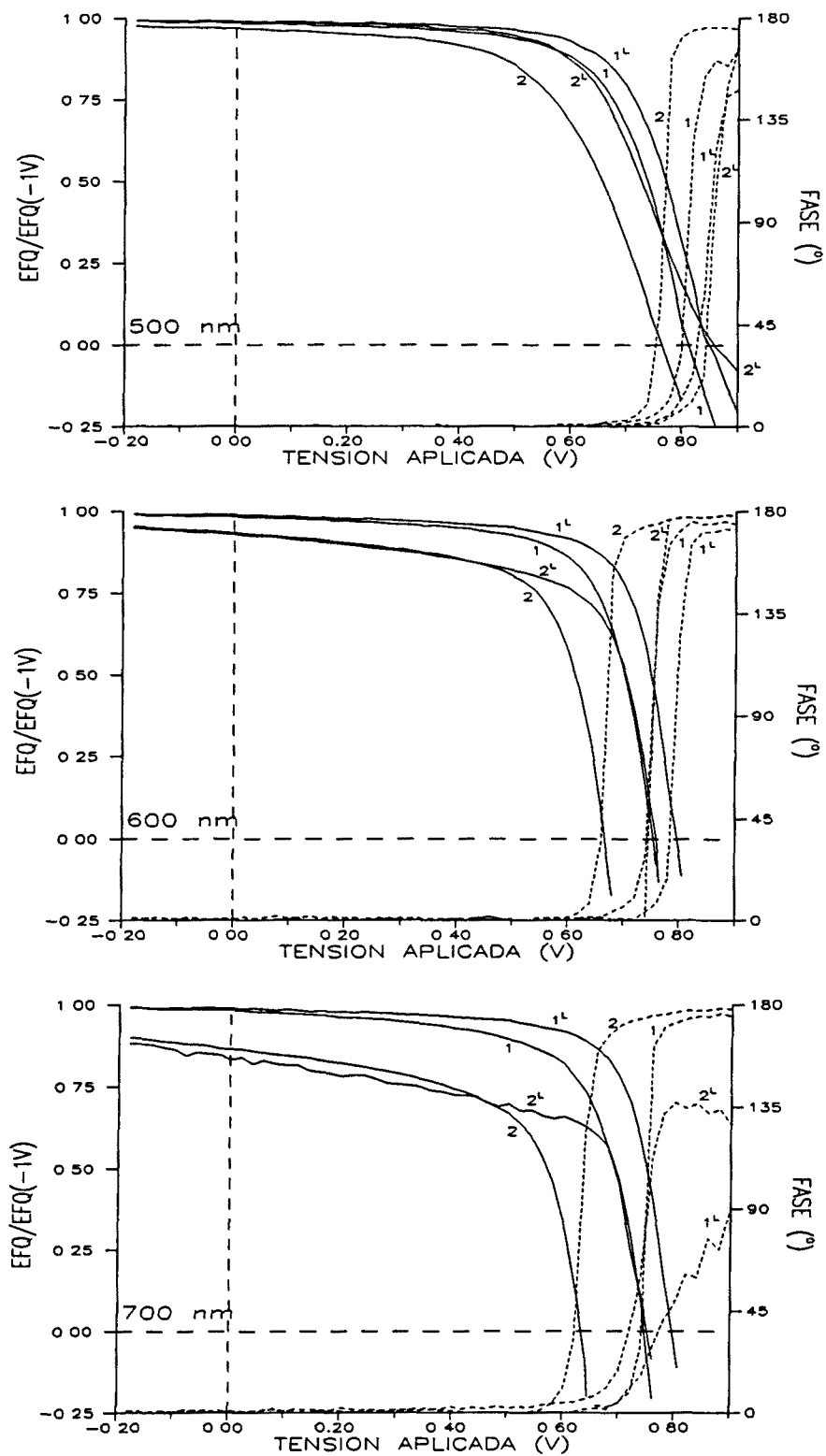


Fig. 3.59 Respuesta espectral en función de la tensión aplicada, en oscuridad y con iluminación de fondo (L), de células realizadas a $250^{\circ}C$ con diferente espesor de zona i :
 1: $D_1=0.36 \mu m$; 2: $D_1=0.72 \mu m$. muestra: 90L29

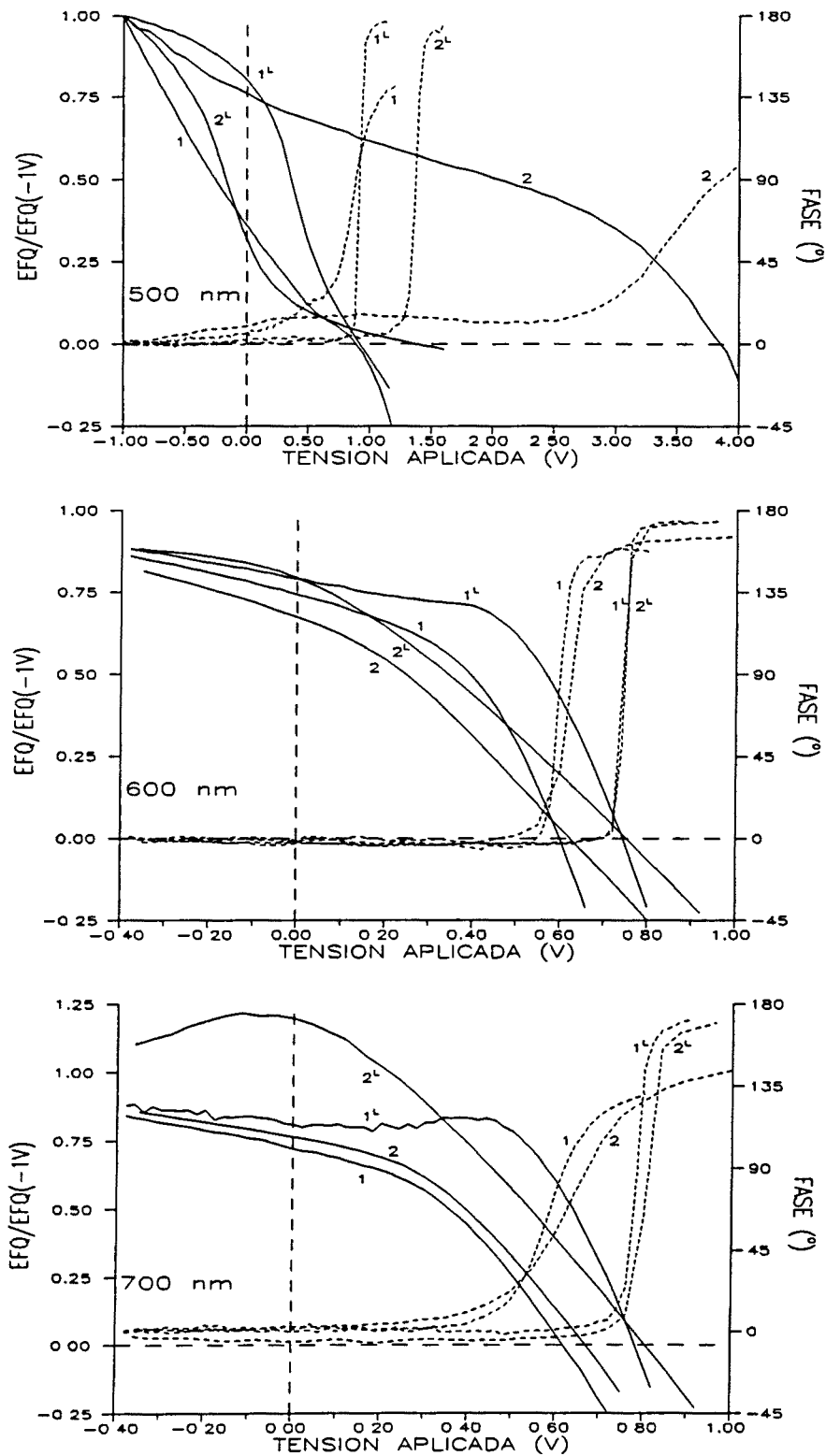


Fig. 3.60 Respuesta espectral en función de la tensión aplicada, en oscuridad y con iluminación de fondo (L), de células realizadas a 200°C con diferente espesor de zona i :
 1: $D_1=0.53 \mu\text{m}$; 2: $D_1=1.1 \mu\text{m}$.
 muestra: 90L02

intermedio de la longitud de onda ($\lambda=600$ nm) se encuentra el resultado más habitual de la disminución de EFQ_0 con el aumento del espesor de la zona i . Con iluminación de fondo, el comportamiento es completamente diferente: para luz absorbente ($\lambda=500$ nm) EFQ_0 disminuye drásticamente al aumentar el espesor de la zona i ; para $\lambda=600$ nm prácticamente EFQ_0 tiene el mismo valor en la célula *delgada* y en la *gruesa*; y para luz poco absorbente ($\lambda=700$ nm) existe un aumento importante de EFQ_0 al aumentar el espesor de la zona i : obérvase que en este último caso EFQ_0 alcanza un valor superior a 1, lo que significa que la normalización con el valor de la señal a -1V supone infravalorar EFQ_0 .

4. MODELIZACION DEL FUNCIONAMIENTO DE UNA CELULA SOLAR DE a-Si:H

4.1.	INTRODUCCION Y ANTECEDENTES	161
4.1.1.	Principio de superposición.	161
3.1.2.	Resolución del conjunto de ecuaciones físicas.	162
3.1.3.	Algunos modelos recientes de la operación de una célula solar de a-Si:H.	163
3.1.4.	Objetivo.	164
4.2.	ECUACIONES FUNDAMENTALES.	165
4.2.1.	Ecuación de Poisson y ecuaciones de continuidad para huecos y electrones.	165
4.2.2.	Parámetros de banda.	166
4.2.3.	Carga atrapada y recombinación.	166
4.2.4.	Impurezas ionizadas.	167
4.2.5.	Transformaciones convenientes.	168
	<i>Problema unidimensional.</i>	168
	<i>Pseudo-potenciales.</i>	168
4.2.6.	Condiciones de contorno.	169
	<i>Potencial eléctrico.</i>	170
	<i>Flujo de corriente.</i>	171
4.3.	ANALISIS NUMERICO.	173
4.3.1.	Métodos numéricos de resolución de ecuaciones diferenciales con condiciones de contorno.	173
4.3.2.	Método de Newton multidimensional.	174
4.4.	ESTADISTICA ELECTRONICA EN SEMICONDUCTORES CON DISTRIBUCIONES ARBITRARIAS DE TRAMPAS:	
	Aplicación a los estados localizados en las colas exponenciales del a-Si:H.	179
4.4.1.	Procesos de emisión y captura.	179
4.4.2.	Estadística en condiciones de desequilibrio estacionario.	180
	<i>Pseudo-nivel de Fermi para electrones en trampas.</i>	181
	<i>Pseudo-nivel de Fermi para huecos en trampas.</i>	182
	<i>Aproximación $T=0$.</i>	183
	<i>Pseudo-niveles de Fermi para los portadores libres.</i>	183
	<i>Niveles de demarcación.</i>	183
	<i>Velocidad de recombinación en condiciones estacionarias.</i>	184
4.4.3.	Aplicación al caso de las distribuciones exponenciales en las colas de las bandas.	184
	<i>Carga atrapada.</i>	185
	<i>Velocidad de recombinación.</i>	187

4.5.	ESTADISTICA ELECTRONICA EN SEMICONDUCTORES CON DEFECTOS DE CARGA MULTIPLE:	
	Aplicación al <i>enlace no saturado</i> del a-Si:H.	189
4.5.1.	Funciones de distribución.	189
	<i>Energías de transición.</i>	189
	<i>Energía de correlación efectiva.</i>	189
	<i>Deducción de la función de distribución.</i>	190
4.5.2.	Procesos de emisión y captura.	191
	<i>Coefficientes de emisión.</i>	193
4.5.3.	Estadística en condiciones de desequilibrio estacionario.	193
	<i>Velocidad de recombinación.</i>	194

4.1. INTRODUCCION Y ANTECEDENTES.

La modelización *realista* del funcionamiento de una célula solar, es decir, la resolución del conjunto completo de ecuaciones físicas que describen el comportamiento de una célula solar, debe ayudar a comprender los procesos físicos que tienen lugar durante la operación de la célula y debe permitir determinar los mecanismos que limitan su rendimiento. Esto puede ser fundamental para la correcta optimización de los parámetros que intervienen en su diseño. Por ejemplo, para el caso de células basadas en silicio cristalino, los altos rendimientos alcanzados (ya superiores al 25%) han ido siempre acompañados de avances en la comprensión de la física del dispositivo [ver p.e. Luque, 1991]. Puede pensarse que gran parte de la dificultad en incrementar la eficiencia de las células solares basadas en el a-Si:H se debe al conocimiento insuficiente de la naturaleza de la estructura electrónica de este material y, sobre todo, por las muy variadas y complejas implicaciones que diferentes modelos de dicha estructura electrónica pueden tener en los mecanismos físicos que controlan la operación del dispositivo. Esta dificultad aumenta si se tiene en cuenta el fenómeno todavía no bien comprendido de la metaestabilidad del a-Si:H, más aún cuando el estado degradado suele ser el estado habitual de operación de una célula solar de a-Si:H.

La posibilidad de utilizar el a-Si:H en la conversión de energía solar a gran escala provocó, desde el primer momento, el afán por modelizar y comprender los procesos que tienen lugar en los dispositivos realizados con este material. La complejidad de los fenómenos físicos implicados ha hecho imprescindible la utilización de la simulación numérica para resolver las ecuaciones físicas que describen el funcionamiento de tales dispositivos: es decir, la *ecuación de Poisson* para el potencial eléctrico y las *ecuaciones de continuidad* para el transporte de portadores. Los modelos numéricos han ido evolucionando en el grado de complejidad de los procesos físicos incluidos (a medida que ha ido evolucionando la comprensión de las propiedades electrónicas del material) y en la reducción del número de aproximaciones utilizadas para la resolución de las ecuaciones físicas.

4.1.1 Principio de superposición.

En los primeros modelos era común considerar como válido el *principio de superposición*, según el cual la intensidad total bajo cualquier polarización eléctrica puede calcularse como la suma de la intensidad (*de diodo*) en oscuridad y la intensidad fotogenerada. En este caso, el método habitual consiste en resolver de forma independiente la ecuación de Poisson o Gauss en oscuridad, para determinar el perfil del campo eléctrico en la zona intrínseca (zona fotoeléctrica activa), y posteriormente resolver las ecuaciones de continuidad, para determinar los perfiles de portadores fotogenerados y, por lo tanto, la fotocorriente (ver p.e. [Uchida *et al.*, 1981; Miyamoto *et al.*, 1981; Yamaguchi *et al.*, 1981; Kuwano *et al.*, 1982]). En [Sichanugrist *et al.*, 1984] se incluye una nueva sofisticación, en este tipo de modelos, que consiste en considerar la *recombinación superficial* (o recombinación en las interfaces p-i e i-n) en el planteamiento de las condiciones de contorno de las ecuaciones de continuidad.

Sin embargo, la importante dependencia del campo eléctrico interno y de las concentraciones de portadores con el potencial eléctrico aplicado y la iluminación, invalida la utilización del *principio de superposición* en que se han basado todos estos modelos: p.e. en [Sakata & Hayashi, 1983]¹ ya se demuestra que el hecho de despreciar el campo eléctrico que crean los portadores fotogenerados resulta incorrecto.

4.1.2. Resolución del conjunto de ecuaciones físicas.

Schwartz, en 1982, es el primero que realiza el análisis del funcionamiento de una célula solar de a-Si:H resolviendo de forma simultánea las ecuaciones de transporte y las del campo eléctrico. En dicho cálculo ya se consideran de forma explícita las zonas dopadas, y no simplemente como unas superficies efectivas de recombinación. Sin embargo (...a diferencia algunos de los modelos anteriores), Schwartz no introduce ninguna dependencia energética de la densidad de estados en el gap, y (...al igual que todos los modelos anteriores) considera el tiempo de vida de los portadores (t_p y t_n) como una constante que se mantiene a lo largo de todo el dispositivo. En [Ikegaki, 1985] puede encontrarse un tratamiento similar, pero que incluye la posible distribución energética de estados en el gap².

Posteriormente, M. Hack y M. Shur [Hack & Shur, 1983, 1985] presentaron un modelo más completo que incluía la distribución energética de los defectos en el gap, según un modelo basado en *colas* exponenciales para los defectos profundos, y su tratamiento según la estadística de Simmons-Taylor (ver apartado 4.4). Uno de los resultados más destacados de su trabajo fue la demostración del error que puede suponer el considerar t_p y t_n como constantes a lo largo del dispositivo. También justificaron la influencia favorable de la compensación, mediante pequeñas concentraciones de boro, del carácter *n* del material intrínseco en la zona *i* [Hack & Shur, 1984], e interpretaron la dependencia de la tensión de circuito abierto con el nivel de dopado en las zonas *p* y *n*. El mismo modelo fue utilizado para predecir resultados de conductividad y fotoconductividad [Hack *et al.*, 1984], para analizar la característica I-V en oscuridad de dispositivos p-i-n, n-i-n y p-i-p [Hack & den Boer, 1985] y para intentar interpretar la degradación de las células solares de a-Si:H [Hack *et al.*, 1985a, 1986].

Todos los modelos posteriores se han basado en el tratamiento de Hack y Shur, con la salvedad de considerar (en algunos de ellos) la distribución gaussiana para los defectos profundos. Sin embargo, en la gran mayoría de estos trabajos se sigue considerando la misma estadística de Simmons-Taylor, que utilizaron Hack y Shur, para el tratamiento de los defectos electrónicos del a-Si:H. Hay que advertir que esta estadística fue desarrollada para el caso de distribuciones de defectos que presentan un único estado de carga: es decir, que

¹ Estos autores proponen que la influencia negativa o positiva que crea el campo eléctrico inducido por los portadores ("*self-field*") en la colección de estos mismos portadores es el origen de la diferencia encontrada en la V_{oc} de dispositivos p-i-n o n-i-p.

² Hay que observar que la mayoría de estos primeros modelos, que incluyen posibles distribuciones energéticas de estados de defecto en el gap, suponen que estos estados sólo tienen implicaciones en la carga atrapada y por lo tanto en el perfil del campo eléctrico: pero no en la velocidad de recombinación.

sólo pueden tener dos estados de ocupación (como ocurre con los estados localizados en las colas de las bandas). Si admitimos la teoría más convencional según la cual el centro profundo del a-Si:H es un *enlace no saturado*, el tratamiento correcto debería basarse en la estadística de defectos con tres estados de ocupación (ver apartado 4.5)³.

El desarrollo de un modelo de simulación es una herramienta indispensable para analizar y discutir los complejos experimentos que pueden realizarse con un dispositivo p-i-n de a-Si:H. A continuación, como ejemplo del interés que suscita este tipo de estudios, enumeramos algunos de los trabajos más recientes sobre modelización de células solares de silicio amorfo.

4.1.3. Algunos modelos recientes de la operación de una célula solar de a-Si:H.

- [Turner *et al.*, 1987], estudian la evolución de la velocidad de recombinación en diferentes zonas del dispositivo en función de la tensión aplicada.

- [Pawlikiewicz & Guha, 1988], analizan la influencia del potencial de difusión en el valor de la V_{oc} de la célula solar de a-Si:H.

- [Misiakos & Lindholm, 1988], utilizan el análisis numérico del funcionamiento del dispositivo para construir el circuito equivalente de una célula p-i-n de a-Si:H. Proponen, según este circuito, un modelo analítico del funcionamiento del dispositivo.

- [Tasaki *et al.*, 1988], realizan un estudio detallado de la influencia de los defectos asociados a todas las posibles interfaces de la estructura p-i-n de a-Si:H.

- [Yamanaka *et al.*, 1989], analizan el efecto de la conductividad en la *ventana* de la célula (zona p) y predicen un límite teórico para la eficiencia superior al 15%.

- [Mittiga *et al.*, 1989], presentan un estudio sobre la característica V-I en oscuridad en el que analizan el efecto del espesor de la zona intrínseca y el de la existencia de estados de defecto en las interfases p-i e i-n.

- [Pawlikiewicz & Guha, 1990], investigan la posibilidad de obtener mayores eficiencias utilizando nuevos diseños para la célula solar de silicio amorfo: p.e. zona intrínseca con gap gradual.

- [Sakai *et al.*, 1990], estudian con detalle el efecto de la interficie p-i en la característica V-I en oscuridad y discuten las implicaciones en el valor de la V_{oc} del dispositivo.

³ De hecho existen muy pocos trabajos en los que se utilice la estadística de defectos con múltiples estados de carga o niveles energéticos en el gap. En [Gray, 1989] se hace una revisión del conjunto completo de ecuaciones necesarias para resolver la operación de la célula solar de a-Si:H.

- [Arch *et al.*, 1991], estudian el efecto del contacto de la zona *p* con el electrodo, la anchura de la zona *p* y la posibilidad de transporte *túnel* de los huecos en este contacto.

- [Bruns *et al.*, 1991], analizan la respuesta espectral en función de la polarización eléctrica.

- [Block *et al.*, 1991], utilizan la estadística *correcta* para el tratamiento del *enlace no saturado* y vuelven a discutir la conveniencia de realizar dispositivos con perfil de gap gradual para aumentar el rendimiento.

- [Plfeiderer, 1991] estudia la recombinación superficial (en las interfaces *p-i* e *i-n*) y la relaciona con la inversión del campo eléctrico en la zona intrínseca al polarizar en directo la célula.

- [Kopetzky *et al.*, 1991], analizan efectos asociados a la inserción de una capa de a-SiC:H no dopado ("*buffer layer*") entre la zona *p* (a-SiC:H,B) y la zona intrínseca.

4.1.4. Objetivo.

En los siguientes apartados se desarrollarán las ecuaciones físicas necesarias para describir el funcionamiento de la célula solar de silicio amorfo, y un método numérico que permite resolverlas eficientemente. Todo ello constituye el núcleo de cálculo de nuestro programa PSCF para la simulación de las características fotoeléctricas. Este programa permite el análisis de todos los efectos comentados en los ejemplos anteriores. No obstante, en este trabajo nos hemos restringido básicamente al estudio de las homouniones *p-i-n*. Creemos que todavía es necesario aclarar muchos los procesos físicos que rigen el comportamiento de estos dispositivos más *simples*, antes de emprender el análisis de estructuras más complejas (heteroestructuras: *ventana* de a-SiC:H,B, "*buffer layer*"; células solares "*apiladas*"). Conviene, por ejemplo, investigar los aspectos todavía poco claros relacionados con la naturaleza de los defectos electrónicos del a-Si:H.

4.2. ECUACIONES FUNDAMENTALES.

3.2.1. Ecuación de Poisson y ecuaciones de continuidad para huecos y electrones.

La modelización del funcionamiento de cualquier dispositivo semiconductor se debe basar en la resolución **simultánea** de las ecuaciones de continuidad para la corriente eléctrica y la ecuación de Gauss para el campo eléctrico (o la ec. de Poisson para el potencial eléctrico). En condiciones estacionarias dichas ecuaciones son:

$$\nabla \cdot E = \frac{q}{\epsilon}(p - n + N_D^+ - N_A^- + N_T) \quad [4.1]$$

$$\nabla \cdot J_p = q(G - R) \quad [4.2]$$

$$\nabla \cdot J_n = q(R - G) \quad [4.3]$$

donde E es el campo eléctrico, q es la carga del electrón, p - n son las concentraciones de huecos y electrones, N_D^+ - N_A^- son las concentraciones de impurezas ionizadas, N_T es la concentración total de carga atrapada, J_p - J_n son las densidades de corriente de huecos y electrones, G es la velocidad de generación de pares electrón-hueco y R es la velocidad de recombinación. Este sistema de ecuaciones debe completarse con la relación entre el campo y el potencial eléctrico V , y las expresiones para las corrientes de electrones y huecos:

$$E = -\nabla \cdot V \quad [4.4]$$

$$J_p = -q\mu_p p \nabla \cdot (V - B_p) - kT\mu_p \nabla \cdot p \quad [4.5]$$

$$J_n = -q\mu_n n \nabla \cdot (V + B_n) + kT\mu_n \nabla \cdot n \quad [4.6]$$

donde μ_n - μ_p son las movilidades de los portadores, y B_p - B_n son *parámetros de banda* que se utilizan para describir la dependencia en profundidad de la estructura de bandas del dispositivo (como ocurre en el caso de heteroestructuras: p.e. células de a-Si:H con ventana de a-Si,C:H).

Aunque la aplicación de algunos aspectos de la teoría de semiconductores cristalinos a los dispositivos de a-Si:H puede no ser acertado, resulta razonable suponer que el transporte electrónico es similar al caso cristalino pero teniendo en cuenta las peculiaridades del a-Si:H: p.e. la distribución continua de estados de defecto en el *gap* o las menores longitudes de difusión de electrones y huecos. De esta forma, en el planteamiento de

[4.1-4.6] se considera que el transporte eléctrico se realiza exclusivamente por los portadores en los estados extendidos (ver el subapartado 1.1.1 en el Capítulo 1), y que los defectos interaccionan de forma independiente con los portadores libres provocando su atrapamiento o recombinación. Se supone además que, en dicho proceso, el mecanismo de captura es el choque *balístico* del portador libre con el defecto (estadística Shockley-Read; ver los apartados 4.5 y 4.5 al final de este capítulo).

4.2.2. Parámetros de banda.

Como se ha indicado, los términos B_p y B_n , en [4.5] y [4.6], son los *parámetros de banda* (ver [Lundstrom & Schuelke, 1982, 1983] ó [Marshak & Vliet, 1978]) que describen las variaciones con la profundidad de la estructura de bandas del material (ver fig. 4.1). Más concretamente, estos parámetros dan cuenta de la dependencia espacial de la afinidad electrónica χ , de la energía del gap E_G y de las densidades efectivas de electrones N_C y huecos N_V según:

$$qB_p = kT \ln N_V - (\chi + E_G) \quad [4.7]$$

$$qB_n = kT \ln N_C + \chi \quad [4.8]$$

obsérvese que, según las ecuaciones [4.5] y [4.6], únicamente la derivada espacial de B_p y B_n influye en el transporte de corriente. Si los *parámetros de banda* son constantes, es decir: en el caso de una homounión, sólo el campo eléctrico ($-dV/dx$) actuará sobre los portadores libres⁴.

4.2.3. Carga atrapada y recombinación.

En general, la concentración de portadores atrapados N_T puede expresarse como una suma de diferentes términos:

$$N_T = N_{SLT} + N_{BT} + N_{DB} \quad [4.9]$$

donde N_{SLT} es la concentración de portadores atrapados en un estado de defecto situado en un nivel de energía discreto (aunque esta situación no será considerada), N_{BT} es la concentración de portadores atrapados en los estados de las colas de las bandas, y N_{DB} es la concentración de portadores atrapados en los defectos profundos (*enlaces no saturados*). Igualmente podrán distinguirse tres mecanismos de recombinación:

⁴En la formulación exacta, considerando la estadística de Fermi-Dirac, en [4.7] y [4.8] habría que incluir un término que depende de las concentraciones de portadores n y p . Este término se reduce a cero si se supone la estadística de Boltzmann, con lo que los parámetros de banda dependen sólo de características del material.

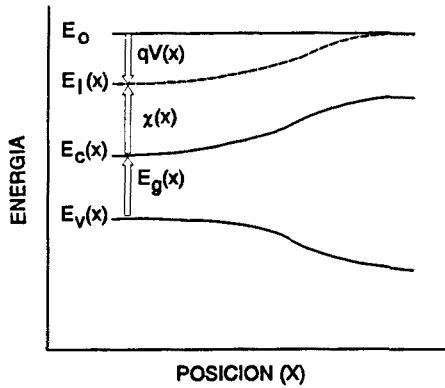


Fig. 4.1. Diagrama de bandas de energía, en función de la profundidad, para un semiconductor de composición no uniforme: E_0 es una energía de de referencia, E_L la energía *local* del electrón en el vacío (Mott & Gurney, 1948), V el potencial electrostático, χ la afinidad electrónica y E_G la anchura de la banda prohibida.

$$R = R_{SLT} + R_{BT} + R_{DB} \quad [4.10]$$

el cálculo de estos términos, en función de las concentraciones de portadores, se desarrolla en los apartados 4.4 y 4.5.

4.2.4. Impurezas ionizadas.

Debido a la naturaleza amorfa del a-Si:H, puede ser más realista describir los estados donadores y aceptores como distribuciones gaussianas $n_D(E)$ y $n_A(E)$ centradas en los niveles energéticos E_D y E_A :

$$n_D(E) = N_D \exp\left[-(E-E_D)^2/2\sigma_D^2\right]/(2\pi\sigma_D^2)^{1/2} \quad [4.11]$$

$$n_A(E) = N_A \exp\left[-(E-E_A)^2/2\sigma_A^2\right]/(2\pi\sigma_A^2)^{1/2} \quad [4.12]$$

las concentraciones de impurezas ionizadas N_D^+ y N_A^- pueden expresarse como:

$$N_D^+ = \int_{E_v}^{E_c} n_D(E) \left(1 + (g_D n/N_C) \exp[(E_C - E)/KT]\right)^{-1} dE \quad [4.13]$$

$$N_A^- = \int_{E_v}^{E_c} n_A(E) \left(1 + (p/g_A N_v) \exp[(E - E_v)/kT]\right)^{-1} dE \quad [4.14]$$

aunque, según lo visto en el Capítulo 1, el particular mecanismo de dopaje del a-Si:H muy probablemente requiere que todas las impurezas estén ionizadas.

4.2.5. Transformaciones convenientes.

Problema unidimensional: La simulación de cualquier característica fotovoltaica implica el cálculo de los valores de $V(x)$, $E(x)$, $p(x)$, $n(x)$, $J_p(x)$ y $J_n(x)$ que satisfacen simultáneamente las ecuaciones [4.1-4.6] con las condiciones de contorno apropiadas. Obsérvese que la especial geometría de una célula solar de a-Si:H, en forma de capa delgada: de espesor menor de una micra y área del orden de los centímetros cuadrados, permite la descripción unidimensional, en término de la profundidad x , de las ecuaciones que rigen el comportamiento del dispositivo.

Pseudo-potenciales: Para evitar trabajar directamente con las concentraciones de electrones y huecos, lo que puede resultar poco práctico (las concentraciones de portadores varían órdenes de magnitud a lo largo del dispositivo), introducimos los pseudo-potenciales v_p y v_n mediante el siguiente cambio de variables:

$$p(x) = n_i(x) \exp[v_p(x)/V_T] \quad [4.15]$$

$$n(x) = n_i(x) \exp[v_n(x)/V_T] \quad [4.16]$$

donde V_T es el *potencial de Boltzmann*: kT/q y $n_i(x)$ es la concentración intrínseca:

$$n_i(x) = \sqrt{N_c(x)N_v(x)} \exp[-E_G(x)/2kT] \quad [4.17]$$

los pseudo-potenciales v_p y v_n pueden relacionarse con los pseudo-niveles de Fermi E_{Fp} y E_{Fn} según (ver fig. 4.2):

$$v_p(x) = (E_i(x) - E_{Fp}(x))/q \quad [4.18]$$

$$v_n(x) = (E_{Fn}(x) - E_i(x))/q \quad [4.19]$$

donde E_i es el nivel de energía *intrínseco* (posición del nivel de Fermi que hace $n=p$)⁵:

$$E_i(x) = (E_c(x) + E_v(x))/2 + (kT/2) \ln(N_v(x)/N_c(x)) \quad [4.20]$$

si se realiza el cambio de variables [4.15] y [4.16], la forma que adquiere el sistema de ecuaciones diferenciales [4.1-4.6] es el siguiente:

⁵ Obsérvese que en equilibrio termodinámico $v_p(x) = -v_n(x)$.

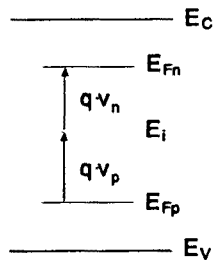


Fig. 4.2. Representación gráfica de la relación entre los pseudo-potenciales v_p y v_n y los pseudo-niveles de Fermi E_{Fp} y E_{Fn} . E_i es el nivel de energía intrínseco.

$$\frac{dV}{dx} = -E(x) \quad [4.21]$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\epsilon} \left[n_i(x) (\exp[v_p(x)/V_T] - \exp[v_n(x)/V_T]) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + N_G(x) \right] \quad [4.22]$$

$$\frac{dv_p}{dx} = E(x) + E_B(x) - \frac{J_p(x)}{q\mu_p n_i(x)} \exp[-v_p(x)/V_T] \quad [4.23]$$

$$\frac{dv_n}{dx} = \frac{J_n(x)}{q\mu_n n_i(x)} \exp[-v_n(x)/V_T] - E(x) - E_B(x) \quad [4.24]$$

$$\frac{dJ_p}{dx} = q(G(x) - R(x)) \quad [4.25]$$

$$\frac{dJ_n}{dx} = q(R(x) - G(x)) \quad [4.26]$$

dónde, en [4.23] y [4.24], el cambio de variables ha permitido redefinir un único *parámetro de banda* E_B :

$$E_B(x) = -\frac{d}{dx} \left(\chi(x) + E_G(x)/2 - kT \ln \sqrt{N_v(x)/N_c(x)} \right) \quad [4.27]$$

4.2.6. Condiciones de contorno.

Al sistema de 6 ecuaciones diferenciales [4.21-4.26] hay que añadir 6 nuevas relaciones que corresponden a las condiciones de contorno. Estas condiciones de contorno

harán referencia, en general, al potencial eléctrico y al flujo de corriente en los contactos.

Potencial eléctrico: Si se toma como potencial eléctrico de referencia ($V=0$) el potencial en el contacto final del dispositivo (zona n), entonces el potencial eléctrico en el contacto del otro extremo (zona p) puede considerarse como la suma del potencial eléctrico en la situación de equilibrio termodinámico⁶, V_{eq} , más el potencial eléctrico aplicado, V_a :

$$V(0) = V_{eq} + V_a \quad [4.28]$$

$$V(d) = 0 \quad [4.29]$$

donde d es el espesor total del dispositivo. Para determinar V_{eq} generalmente se supone que en el estado de equilibrio la carga eléctrica en los contactos es nula, con lo que V_{eq} debe ser, en principio, igual a la diferencia entre las energías de activación del material dopado en los extremos del dispositivo. En este caso V_{eq} es igual al potencial de difusión V_b del diodo. Sin embargo, puede ocurrir que esta hipótesis no sea la más correcta. Por ejemplo, si las zonas dopadas son muy estrechas, la zona de carga espacial del diodo podría extenderse hasta los contactos. Otra posibilidad consiste en determinar V_{eq} a partir de la diferencia entre las *funciones de trabajo* de los metales en los contactos. En esta situación, más general, no necesariamente $V_{eq} = V_b$ (ver fig. 4.3). Si se resuelve el estado de equilibrio, las condiciones de contorno para el pseudo-potencial v_p son las siguientes:

$$qv_p(0) = qv_{peq}^P = \phi_{w0} - \chi(0) - E_G/2 - (kT/2) \ln[N_v(0)/N_c(0)] \quad [4.30]$$

$$qv_p(d) = qv_{peq}^N = \phi_{wd} - \chi(d) - E_G/2 - (kT/2) \ln[N_v(d)/N_c(d)] \quad [4.31]$$

donde se han tenido en cuenta las definiciones [4.18-4.20], Φ_{w0} es la función de trabajo del metal en $x=0$ (ver fig. 4.3) y Φ_{wd} es la función de trabajo del metal en $x=d$.

⁶en el estado de equilibrio $v_p = -v_n$ y $J_p = J_n = 0$, con lo que la 6 ecuaciones [4.21-4.26] pueden reducirse a sólo 2:

$$\frac{dE}{dx} = 2 \frac{q}{\epsilon} n_i(x) \sinh[v_p/V_T] + \frac{q}{\epsilon} [N_D^+(x; v_p) - N_A^-(x; v_p) + N_G(x; v_p)]$$

$$\frac{dv_p}{dx} = E(x) + E_B(x)$$

y las condiciones de contorno:

$$v_p(0) = v_{peq}^P, \quad v_p(d) = v_{peq}^N$$

donde los pseudo-potenciales de equilibrio v_{peq}^P y v_{peq}^N pueden obtenerse imponiendo neutralidad eléctrica en el contacto de la zona p y de la zona n respectivamente.

Flujo de corriente: El flujo de corriente eléctrica a través de los contactos puede caracterizarse mediante las *velocidades de recombinación superficial* S_{p0} , S_{n0} , S_{pd} y S_{nd} . Estas velocidades describen la capacidad de los contactos para extraer o inyectar portadores cuando el dispositivo se haya en desequilibrio (bajo polarización eléctrica o iluminación). En general, su valor suele considerarse del orden de la velocidad térmica del electrón (p.e 10^7 cm/s a 300 K). De esta forma, pueden añadirse cuatro nuevas ecuaciones de contorno:

$$J_p(0)/q = -S_{p0}n_i(0)\left(\exp[v_p(0)/V_T] - \exp[v_{p,eq}^P/V_T]\right) \quad [4.32]$$

$$J_n(0)/q = S_{n0}n_i(0)\left(\exp[v_n(0)/V_T] - \exp[v_{n,eq}^P/V_T]\right) \quad [4.33]$$

$$J_n(d)/q = -S_{nd}n_i(d)\left(\exp[v_n(d)/V_T] - \exp[v_{n,eq}^N/V_T]\right) \quad [4.34]$$

$$J_p(d)/q = S_{pd}n_i(d)\left(\exp[v_p(d)/V_T] - \exp[v_{p,eq}^N/V_T]\right) \quad [4.35]$$

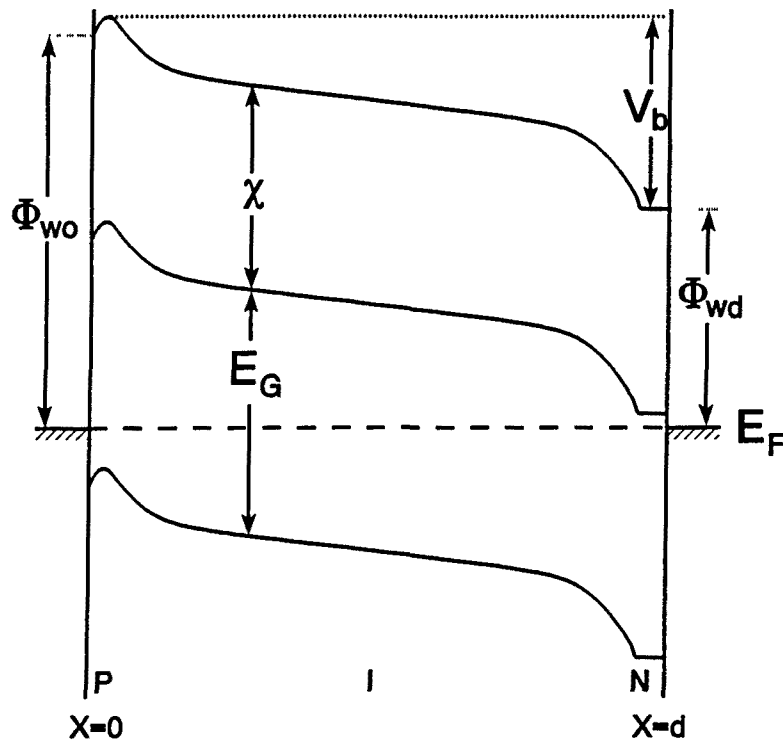


Fig. 4.3. Diagrama de bandas de energía de una estructura p-i-n en equilibrio termodinámico. Puede observarse un efecto de curvatura en el contacto de la zona p debido a la diferencia entre las funciones de trabajo del metal y el semiconductor.

4.3. ANALISIS NUMERICO.

Las ecuaciones [4.21-4.26] y [4.28-4.29, 4.32-4.35] definen un sistema de $N=6$ ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, que deben satisfacer $n_1=3$ condiciones de contorno en $x_1=0$ y $n_2=N-n_1$ en $x_2=d$. Resolver analíticamente dichas ecuaciones es imposible. Afortunadamente, existen métodos de análisis numérico que permiten resolver dicho problema con relativa simplicidad. El objetivo de este apartado es describir el fundamento del método numérico que se ha utilizado en la resolución de las ecuaciones físicas que describen el comportamiento del dispositivo.

Consideraremos el siguiente sistema general de N ecuaciones diferenciales de primer orden para las variables dependientes y_1, y_2, \dots, y_N :

$$\frac{dy_i(x)}{dx} = g_i(x, y_1, y_2, \dots, y_N) \quad i=1, 2, \dots, N \quad [4.36]$$

a dicho sistema hay que añadir las n_1 condiciones de contorno en el extremo x_1 y las n_2 condiciones de contorno en el extremo x_2 :

$$B_{1j}(x_1, y_1, y_2, \dots, y_N) = 0 \quad j=1, \dots, n_1 \quad [4.37]$$

$$B_{2k}(x_2, y_1, y_2, \dots, y_N) = 0 \quad k=1, \dots, n_2 \quad [4.38]$$

4.3.1. Métodos numéricos de resolución de ecuaciones diferenciales con condiciones de contorno. (ver *Numerical Recipes in C* [Press et al., 1988]).

Para solucionar numéricamente un problema del tipo [4.36-4.38], el primer paso consiste en representar dichas ecuaciones por un esquema de diferencias finitas: es decir, mediante la discretización del intervalo de integración y sustituyendo los diferenciales por incrementos finitos. Con ésto, el problema se *reduce* a la resolución de un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. En general, pueden emplearse dos técnicas diferentes para resolver dicho sistema, en ambos casos se trata de métodos iterativos:

(a) *métodos de disparo*: en las cuales se aprovechan las técnicas de resolución de ecuaciones diferenciales con *condiciones iniciales* (métodos Runge-Kutta). Se ensayan valores iniciales para las variables en un extremo, que satisfagan las condiciones de contorno, y mediante las relaciones impuestas por la ecuaciones en diferencias finitas se construye la solución hasta el otro extremo. Sucesivamente se van ajustando los valores iniciales hasta que se verifiquen las condiciones de contorno en el extremo final.

(b) *método de Newton*: consiste en *linealizar* el sistema de ecuaciones según una aproximación en series de Taylor, con lo que el sistema [4.36-4.38] puede convertirse en un sistema lineal para los *incrementos* que corrigen la solución inicial de partida. En cada iteración la solución aproximada actual implica definir un nuevo sistema de ecuaciones, cuya resolución, según métodos convencionales utilizados en el álgebra lineal, permite ir corrigiendo sucesivamente dicha solución (estas técnicas también se conocen como "métodos de relajación").

Ambos métodos pueden presentar diferentes ventajas e inconvenientes. Por ejemplo, el método de disparo tiene la ventaja de permitir ajustar durante la integración el incremento dx según las peculiaridades de la solución. Sin embargo, en ciertos casos puede ser necesario ajustar con extraordinaria precisión el valor de las condiciones iniciales: puede, incluso, que la resolución habitual del computador no sea suficiente. Además la técnica de *disparo* esta sujeta a los errores acumulativos inherentes a los métodos Runge-Kutta. Estos problemas pueden solventarse utilizando la *cuasilinealización* basada en el método de Newton, ya que en este caso se resuelve *simultáneamente* todo el conjunto de ecuaciones. Los problemas ahora se refieren a la necesidad de conocer una solución inicial aceptable (la eficiencia del método de Newton depende en buena medida de ello) y en la dificultad que entraña la resolución de un sistema lineal con un número muy elevado de ecuaciones: p.e. en las simulaciones que hemos realizado se ha considerado un entramado de 800 puntos, si tenemos en cuenta que para cada posición hay que determinar el valor de 6 variables dependientes, esto hace un total de $6 \times 800 = 4800$ ecuaciones.

El secreto para el funcionamiento eficiente del método de Newton (*métodos de relajación*) consiste en escoger buenas soluciones iniciales (que se ajusten bastante a la solución correcta). Así, resulta útil en problemas donde hay que resolver reiteradamente el sistema diferencial, cada vez con un ligero cambio en algún parámetro del sistema, con lo que una solución anterior puede ser una muy buena aproximación. Este es precisamente el caso de la construcción de una característica fotovoltaica: por ejemplo, para obtener una curva V-I se varía sucesivamente el potencial eléctrico aplicado, o en la simulación de la respuesta espectral se modifica la longitud de onda de la luz incidente. Por este motivo, el núcleo de cálculo del programa de simulación que hemos desarrollado (PSCF) se ha basado en el *método de Newton*. A continuación se describen las ideas básicas del método.

4.3.2. Método de Newton multidimensional. (ver *Numerical Recipes in C*)

El primer paso, como se ha indicado, consiste en sustituir el sistema de ecuaciones diferenciales [4.36-4.38] por un sistema de ecuaciones en diferencias finitas. Para ello, es necesario construir un entramado de puntos x_k con $k=1, \dots, M$ que abarque todo el rango de integración. Una posibilidad (no la única) para construir el esquema de diferencias finitas, puede ser la siguiente relación para las variables dependientes en dos puntos adyacentes (x_k y x_{k-1}):

$$y_k^j - y_{k-1}^j - (x_k - x_{k-1}) g^j \left[\frac{1}{2}(x_k + x_{k-1}), \frac{1}{2}(y_k^1 + y_{k-1}^1), \dots, \frac{1}{2}(y_k^N + y_{k-1}^N) \right] = 0 \quad [4.39]$$

donde $k=2, \dots, M$ y $j=1, \dots, N$. Es decir, [4.49] es un sistema no lineal de $(M-1)N$ ecuaciones

con MN incógnitas. El sistema queda determinado si se añaden las N condiciones de contorno (n_1 en x_1 y $N-n_1$ en x_2). En forma vectorial, el conjunto de ecuaciones a resolver es:

$$0 = E_k = y_k - y_{k-1} - (x_k - x_{k-1})g_k(x_k, x_{k-1}, y_k, y_{k-1}), \quad k=2,3,\dots,M \quad [4.40]$$

$$0 = E_1 = B(x_1, y_1) \quad [4.41]$$

$$0 = E_{M+1} = C(x_M, y_M)$$

donde cada término E_k representa N ecuaciones relacionando $2N$ variables en los puntos k y $k-1$. El vector E_1 tiene sólo n_1 componentes no nulas y el vector E_{M+1} sólo $n_2=N-n_1$.

El problema consiste en determinar, dada una solución inicial aproximada y_k^j , los incrementos Δy_k^j que corrigen la solución inicial. Para ello se linealiza el sistema [4.40-4.42] desarrollándolo en serie de Taylor de primer orden:

$$E_k(y_k + \Delta y_k, y_{k-1} + \Delta y_{k-1}) \approx E_k(y_k, y_{k-1}) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial E_k}{\partial y_{k-1}^i} \Delta y_{k-1}^i + \sum_{i=1}^N \frac{\partial E_k}{\partial y_k^i} \Delta y_k^i \quad [4.43]$$

los incrementos Δy_k se determinan igualando la ecuación anterior a cero. De esta forma, se obtiene un sistema lineal de ecuaciones que, en forma matricial, puede escribirse como:

$$\sum_{j=1}^N S_{i,j} \Delta y_{k-1}^j + \sum_{j=N+1}^{2N} S_{i,j} \Delta y_k^{j-N} = -E_k^i, \quad i=1,2,\dots,N \quad [4.44]$$

donde

$$S_{i,j} = \frac{\partial E_k^i}{\partial y_{k-1}^j}, \quad S_{i,j+N} = \frac{\partial E_k^i}{\partial y_k^j}, \quad j=1,2,\dots,N \quad [4.45]$$

$S_{i,j}$ es una matriz de N filas y $2N$ columnas. Para cada punto interior k existe un bloque de N ecuaciones que relaciona $2N$ correcciones de la solución en los puntos k y $k-1$.

De igual forma, las ecuaciones de contorno pueden desarrollarse en series de Taylor de primer orden para los incrementos. Así, para las condiciones de contorno en el primer extremo x_1 :

$$\sum_{j=1}^N S_{i,j} \Delta y_1^j = -E_1^i, \quad i=1,2,\dots,n_1 \quad [4.46]$$

donde

SSSSSS	Δy_1^1	$-E_1^1$
SSSSSS	Δy_1^2	$-E_1^2$
SSSSSS	Δy_1^3	$-E_1^3$
SSSSSSSSSSSS	Δy_1^4	$-E_2^1$
SSSSSSSSSSSS	Δy_1^5	$-E_2^2$
SSSSSSSSSSSS	Δy_1^6	$-E_2^3$
SSSSSSSSSSSS	.	$-E_2^4$
SSSSSSSSSSSS	.	$-E_2^5$
SSSSSSSSSSSS	.	$-E_2^6$
SSSSSSSSSSSS	Δy_k^1	.
SSSSSSSSSSSS	Δy_k^2	.
SSSSSSSSSSSS	Δy_k^3	.
SSSSSSSSSSSS	Δy_k^4	$-E_k^1$
SSSSSSSSSSSS	Δy_k^5	$-E_k^2$
SSSSSSSSSSSS	Δy_k^6	$-E_k^3$
.	.	$-E_k^4$
.	.	$-E_k^5$
.	.	$-E_k^6$
.	.	.
SSSSSSSSSSSS	.	$-E_M^1$
SSSSSSSSSSSS	.	$-E_M^2$
SSSSSSSSSSSS	.	$-E_M^3$
SSSSSSSSSSSS	Δy_M^1	$-E_M^4$
SSSSSSSSSSSS	Δy_M^2	$-E_M^5$
SSSSSSSSSSSS	Δy_M^3	$-E_M^6$
SSSSSS	Δy_M^4	$-E_{M+1}^1$
SSSSSS	Δy_M^5	$-E_{M+1}^2$
SSSSSS	Δy_M^6	$-E_{M+1}^3$

Fig. 4.4. Método de Newton multidimensional: estructura de la matriz de un sistema de 6 ecuaciones diferenciales con 3 c.c. en el extremo inicial y 3 c.c. en el extremo final.

$$S_{i,j} = \frac{\partial E_i^i}{\partial y_1^j}, \quad j=1,2,\dots,N \tag{4.47}$$

y para el extremo final:

$$\sum_{j=1}^N S_{i,j} \Delta y_M^j = -E_{M+1}^i, \quad i=1,2,\dots,n_2$$

donde

$$S_{i,j} = \frac{\partial E_{M+1}^i}{\partial y_M^j}, \quad j=1,2,\dots,N \tag{4.49}$$

de esta forma, en cada iteración se define y resuelve el sistema de ecuaciones [4.44, 4.46 y 4.48] para las correcciones Δy , hasta que éstas sean suficiente pequeñas.

Obsérvese que cada *submatriz* $S_{i,j}$ relaciona sólo a las variables en los puntos k y $k-1$. Esto hace que la matriz del sistema tenga la forma particular de *diagonal con cajas* que se muestra en la figura 4.6, lo que facilita de forma considerable la resolución de dicho sistema (ver *Numerical Recipes in C* [Press et al., 1988]).

4.4. ESTADISTICA ELECTRONICA EN SEMICONDUCTORES CON DISTRIBUCIONES ARBITRARIAS DE TRAMPAS: aplicación a los estados localizados en las colas exponenciales del a-Si:H.

J.G.Simmons y G.W.Taylor dedujeron la estadística necesaria para describir el estado de ocupación y la velocidad de recombinación, en condiciones de desequilibrio estacionario, de los estados electrónicos en semiconductores que presentan trampas distribuidas energéticamente en su banda prohibida [Simmons & Taylor, 1971, 1972]. El interés de su teoría, que, de hecho, se basa en una generalización de la estadística deducida por Shockley-Read (para el caso de trampas con niveles energéticos discretos), consiste en que permite el análisis *cuantitativo* de los procesos electrónicos que ocurren en estos semiconductores. Su principal resultado se basa en la utilización del concepto de *pseudo-nivel de Fermi para portadores en trampas* para caracterizar el estado de desequilibrio de un semiconductor con una especie determinada de trampas. Esta visión complementa las ideas, más intuitivas, que otro autor, A. Rose, utilizó para analizar la fotoconductividad [Rose, 1963, 1978] y permite analizar fácilmente sistemas mucho más complejos. En particular, se propone una nueva distinción, menos ambigua, entre *centros de recombinación* y *trampas*. En este apartado se desarrollan las ecuaciones básicas de Simmons y Taylor, y se aplican al caso particular de las *colas exponenciales* del a-Si:H⁷.

4.4.1. Procesos de emisión y captura.

Los cuatro procesos que determinan el nivel de ocupación de una trampa situada en un nivel energético E_t en la banda prohibida son [Shockley & Read, 1952]:

- (a) captura de electrones de la banda de conducción por la trampa,
- (b) emisión de electrones desde la trampa a la banda de conducción,
- (c) captura de huecos de la banda de valencia por la trampa y
- (d) emisión de huecos desde la trampa a la banda de valencia.

Las velocidades de estos cuatro procesos son:

⁷ Esta formulación ya ha sido utilizada por otros autores en la simulación de células solares p-i-n de a-Si:H (p.e. Hack & Shur, 1985), y en modelos de la fotoconductividad en condiciones estacionarias, también del a-Si:H (Hack *et al.*, 1984). Estas referencias, en concreto, proponen un modelo quizás demasiado simple de la densidad de estados del a-Si:H, en el que desprecian la influencia de los estados localizados debido al *enlace no saturado*. Podría resultar interesante adaptar un esquema similar al que exponemos al caso de defectos de este tipo, con la complicación adicional que comporta el estado de carga múltiple.

$$u_a = v_{th} \sigma_n n N_t (1-f) \quad [4.50]$$

$$u_b = e_n N_t f \quad [4.51]$$

$$u_c = v_{th} \sigma_p p N_t f \quad [4.52]$$

$$u_d = e_p N_t (1-f) \quad [4.53]$$

donde n y p son las concentraciones de electrones y huecos libres, v_{th} es la velocidad térmica de los portadores, σ_n y σ_p son las secciones eficaces de captura de electrones y huecos, e_n y e_p son los coeficientes de emisión de electrones y huecos, N_t es la concentración total de trampas y f es la probabilidad de ocupación de una trampa. Dado que en equilibrio térmico $u_a = u_b$ y $u_c = u_d$ (por el principio del *equilibrio detallado*), y f viene determinada por la función de distribución de Fermi-Dirac para el nivel energético E_t de la trampa, se obtienen las siguientes relaciones entre los coeficientes de emisión y las secciones de captura:

$$e_n = v_{th} \sigma_n N_c e^{-\frac{E_c - E_t}{kT}} \quad [4.54]$$

$$e_p = v_{th} \sigma_p N_v e^{-\frac{E_t - E_v}{kT}} \quad [4.55]$$

4.4.2. Estadística en condiciones de desequilibrio estacionario.

[Simmons & Taylor, 1971]

Considérese el caso de un semiconductor con una distribución arbitraria de trampas $g(E)$ por unidad de volumen y energía, que es llevado a una situación de desequilibrio estacionario caracterizada por una velocidad de generación G de pares electrón-hueco. En estas condiciones, el ritmo de emisión de electrones hacia la BC debe igualar al ritmo de captura de electrones de la misma (es decir, la velocidad neta de captura de electrones debe ser nula):

$$\frac{dn}{dt} = G - \int_{E_v}^{E_c} v_{th} \sigma_n n g(E) [1 - f(E)] dE + \int_{E_v}^{E_c} e_n g(E) f(E) dE = 0 \quad [4.56]$$

igualmente, la velocidad neta de captura de huecos debe ser nula:

$$\frac{dp}{dt} = G - \int_{E_v}^{E_c} \sigma_p p g(E) f(E) dE + \int_{E_v}^{E_c} e_p g(E) [1 - f(E)] dE = 0 \quad [4.57]$$

para que se verifiquen ambas condiciones la probabilidad de ocupación $f(E)$ debe ser:

$$f(E) = \frac{\sigma_n n + \sigma_p N_v e^{-\frac{E-E_v}{kT}}}{\sigma_n N_c e^{-\frac{E_c-E}{kT}} + \sigma_n n + \sigma_p p + \sigma_p N_v e^{-\frac{E-E_v}{kT}}} \quad [4.58]$$

donde se han tenido en cuenta las relaciones [4.54] y [4.56]⁸. Puede observarse que, puesto que en general las secciones de captura de electrones y huecos serán diferentes para trampas situadas en niveles energéticos diferentes, cada trampa requerirá su propia función de distribución. Sin embargo, si el grupo de trampas mantiene una relación $R = \sigma_n(E)/\sigma_p(E)$ constante (o si σ_n y σ_p son independientes de la energía), entonces la probabilidad de ocupación de cada trampa en el grupo quedará descrita por una única función de distribución $f(E)$.

Pseudo-nivel de Fermi para electrones en trampas: Para energías por encima del nivel de Fermi intrínseco E_i^9 , la expresión [4.58] puede aproximarse por:

$$f(E) = \frac{\sigma_n n}{\sigma_n N_c e^{-\frac{E_c-E}{kT}} + \sigma_n n + \sigma_p p} \quad [4.59]$$

ecuación que resulta muy conveniente escribir de la siguiente forma:

$$f(E) = \frac{\sigma_n n}{\sigma_n n + \sigma_p p} \left[\frac{1}{1 + \exp[(E - E_{Fi}^n)/kT]} \right] \quad [4.60]$$

donde E_{Fi}^n es el pseudo-nivel de Fermi para electrones en trampas:

$$E_{Fi}^n = E_c + kT \ln \frac{\sigma_n n + \sigma_p p}{\sigma_n N_c} \quad [4.61]$$

es decir, $f(E)$ se aproxima a una función de Fermi-Dirac, con un nivel de Fermi E_{Fi}^n , modulada por el factor $\sigma_n n / (\sigma_n n + \sigma_p p)$. Para energías mayores que E_{Fi}^n las trampas se hallan prácticamente vacías y puede considerarse la *distribución de Boltzmann*:

⁸ Es la misma estadística deducida por Shockley-Read para una sola trampa en un nivel E de energía. Se demuestra, por lo tanto, que esta ley es independiente de la distribución energética de trampas.

⁹ E_i se define por la condición: $N_c \exp[-(E_c - E_i)/kT] = N_v \exp[-(E_i - E_v)/kT]$; en general no debe coincidir con la posición del nivel de Fermi en equilibrio termodinámico E_{F0} .

$$f(E) = \frac{\sigma_n n}{\sigma_n n + \sigma_p p} e^{-\frac{E-E_n^*}{kT}} \quad [4.62]$$

por debajo de E_{Fi}^* la probabilidad de ocupación de las trampas es prácticamente constante:

$$f(E) = \frac{\sigma_n n}{\sigma_n n + \sigma_p p} \quad [4.63]$$

Pseudo-nivel de Fermi para huecos en trampas: Igualmente, para energías por debajo del nivel de Fermi intrínseco E_i la probabilidad de ocupación de la trampa por un hueco puede aproximarse por:

$$1 - f(E) = \frac{\sigma_p p}{\sigma_n n + \sigma_p p + \sigma_p N_v e^{-\frac{E-E_v}{kT}}} \quad [4.64]$$

que puede escribirse como:

$$1 - f(E) = \frac{\sigma_p p}{\sigma_n n + \sigma_p p} \left[\frac{1}{1 + \exp[(E_{Fi}^p - E)/kT]} \right] \quad [4.65]$$

donde E_{Fi}^p se define como el pseudo-nivel de Fermi para huecos en trampas:

$$E_{Fi}^p = E_v - kT \ln \frac{\sigma_n n + \sigma_p p}{\sigma_p N_v} \quad [4.66]$$

es decir, $1-f(E)$ puede aproximarse por una función de Fermi-Dirac (para huecos), con un nivel de Fermi E_{Fi}^p , modulada por el factor $\sigma_p p / (\sigma_n n + \sigma_p p)$. Para energías inferiores a E_{Fi}^p puede considerarse que la probabilidad de ocupación de la trampa por un hueco es casi nula. En este caso, según la estadística de Boltzmann:

$$1 - f(E) = \frac{\sigma_p p}{\sigma_n n + \sigma_p p} e^{-\frac{E_n^* - E}{kT}} \quad [4.67]$$

y para energías por encima de E_{Fi}^p la probabilidad de ocupación es casi constante:

$$1 - f(E) = \frac{\sigma_p p}{\sigma_n n + \sigma_p p} \quad [4.68]$$

Aproximación T=0: La forma particular de [4.60] y [4.65] permite aproximar la función de probabilidad $f(E)$ por:

$$f(E) = \begin{cases} 0, & E_{Fi}^n < E < E_C \\ \frac{\sigma_n n}{\sigma_n n + \sigma_p p}, & E_{Fi}^p < E < E_{Fi}^n \\ 1, & E_V < E < E_{Fi}^p \end{cases} \quad [4.69]$$

que es equivalente a hacer el límite T=0. La utilización de esta aproximación permite, en muchos casos¹⁰, obtener expresiones simples para la carga atrapada y la recombinación.

Pseudo-niveles de Fermi para los portadores libres: Comparando [4.61] y [4.66] con las definiciones de los pseudo-niveles de Fermi para electrones ($n = N_C \exp[-(E_C - E_F^n)/kT]$) y para huecos ($p = N_V \exp[-(E_F^p - E_V)/kT]$), puede comprobarse que en condiciones de desequilibrio estacionario el pseudo-nivel de Fermi para los electrones en la banda de conducción E_F^n siempre es inferior a E_{Fi}^n y, análogamente, el pseudo-nivel de Fermi para los huecos en la banda de valencia E_F^p siempre es superior a E_{Fi}^p . En condiciones de equilibrio electrónico, todos los pseudo-niveles de Fermi coincidirán con el nivel de Fermi E_{F0} .

Niveles de demarcación: El nivel de demarcación E_d^n para electrones, en una distribución de trampas, ha sido definido por Rose [Rose, 1963] como el nivel energético en el que la probabilidad que tiene el electrón de ser emitido térmicamente a la banda de conducción es igual a la que tiene de recombinar con un hueco. Es decir, de [4.51] y [4.52], haciendo $u_b = u_c$ se obtiene:

$$E_d^n = E_V + (E_C - E_F^p) + kT \ln(\sigma_p N_V / \sigma_n N_C) \quad [4.70]$$

puede demostrarse fácilmente que el nivel de demarcación E_d^n es siempre menor que E_{Fi}^n ; y que si $\sigma_p p > \sigma_n n$, entonces E_d^n es mayor que el pseudo-nivel de Fermi para electrones libres E_F^n y al contrario si $\sigma_p p < \sigma_n n$. Se obtiene un resultado análogo con el nivel de demarcación E_d^p para los huecos atrapados:

$$E_d^p = E_C - (E_F^n - E_V) + kT \ln(\sigma_n N_C / \sigma_p N_V) \quad [4.71]$$

es conveniente utilizar los pseudo-niveles de Fermi para electrones y huecos en trampas, en vez de los niveles de demarcación, para distinguir entre trampas y centros de recombinación [Simmons & Taylor, 1971]. Ello es debido a que la gran mayoría del tráfico de

¹⁰ en ciertas situaciones hay que usar con cuidado esta aproximación. Por ejemplo, si las distribuciones exponenciales en las colas de banda son muy abruptas y las temperaturas son elevadas, al utilizar la aproximación puede subestimarse de forma considerable la carga atrapada. En estos casos habrá que recurrir a la integración numérica [Gray, 1989].

recombinación sucede a través de los centros comprendidos entre ambos pseudo-niveles. Sólo en el caso de aislantes (¿silicio amorfo intrínseco?) en los que $\sigma_p p$ es del orden de $\sigma_n n$, en estado excitado, los niveles de demarcación se hallan muy próximos a los respectivos pseudo-niveles para trampas. El nivel de demarcación sólo indica, por ejemplo en el caso de los electrones, que cuando el portador es atrapado por un centro por debajo del nivel E_d^n con toda seguridad acabará recombinando.

Velocidad de recombinación en condiciones estacionarias: Si se sustituye la función de distribución $f(E)$ en [4.56] o en [4.57] se obtiene la siguiente expresión para la recombinación:

$$R = (pn - n_i^2) v_{th} \sigma_n \sigma_p \int_{E_v}^{E_c} g(E) f_1(E) dE \quad [4.72]$$

donde n_i es la concentración intrínseca de portadores, $n_i^2 = N_v N_c \exp[-(E_c - E_v)/kT]$, y $f_1(E)$ es:

$$f_1(E) = \frac{1}{\sigma_n N_c e^{-\frac{E_c - E}{kT}} + \sigma_n n + \sigma_p p + \sigma_p N_v e^{-\frac{E - E_v}{kT}}} \quad [4.73]$$

De igual forma, pueden utilizarse los pseudo-niveles de Fermi para describir $f_1(E)$ y haciendo uso de la aproximación $T=0$ se obtiene:

$$R = (pn - n_i^2) v_{th} \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n n + \sigma_p p} \int_{E_d^n}^{E_d^p} g(E) dE \quad [4.74]$$

4.4.3. Aplicación al caso de las distribuciones exponenciales en las *colas* de las bandas.

Una vez deducidas las ecuaciones básicas de la estadística de una distribución arbitraria de trampas, vamos a aplicar dicha teoría al caso de las distribuciones exponenciales definidas por:

$$g_A(E) = g_c e^{-\frac{E_c - E}{kT_c}}$$

$$g_D(E) = g_v e^{-\frac{E - E_v}{kT_v}}$$

donde $g_A(E)$ es la distribución de estados aceptadores en la cola de la banda de conducción, y $g_D(E)$ es la distribución de estados donadores en la cola de la banda de valencia. Supondremos que las secciones eficaces de captura de la trampas cargadas σ_C son mayores que los coeficientes de captura de las trampas con carga nula σ_N . El cociente entre dichas secciones eficaces lo definiremos mediante la constante C :

$$C = \frac{\sigma_c}{\sigma_n} \quad [4.77]$$

En el caso de los estados aceptadores de la cola de la banda de conducción, las trampas en estado neutro capturan electrones y en estado cargado (-) capturan huecos, luego el cociente R entre las secciones eficaces de captura de electrones y huecos es $R = \sigma_n / \sigma_p = \sigma_n / \sigma_c = 1/C$. En el caso de los estados donadores de la cola de la banda de valencia, en estado neutro las trampas capturan huecos y en estado cargado (+) capturan electrones, luego $R = C$ (suponemos C igual para los estados donadores y aceptadores, e independiente de la energía). Por lo tanto será necesario utilizar funciones de distribución diferentes para los estados de la cola de la banda de conducción y los estados de la cola de la banda de valencia. Las dos funciones de distribución estarán caracterizadas por cuatro pseudo-niveles de Fermi para portadores en trampas:

$$E_{Fa}^n = E_c + kT \ln \frac{n + Cp}{N_c} \quad [4.78]$$

$$E_{Fp}^a = E_v - kT \ln \frac{n/C + p}{N_v} \quad [4.79]$$

$$E_{Fd}^n = E_c + kT \ln \frac{n + p/C}{N_c} \quad [4.80]$$

donde E_{Fa}^n y E_{Fa}^p son los pseudo-niveles de Fermi para electrones y huecos, respectivamente, para los estados de la cola aceptadora, y E_{Fd}^n y E_{Fd}^p son los pseudo-niveles en el caso de la cola donadora.

Carga atrapada: Los estados aceptadores en la cola de la banda de conducción actúan básicamente como trampas para los electrones libres. En general, la densidad n_T de electrones atrapados será:

$$n_T = \int_{E_v}^{E_c} f(E) g_A(E) dE \quad [4.82]$$

$f(E)$ es la probabilidad de ocupación definida en [4.58]. Esta ecuación no es integrable directamente. Ante esta situación caben dos opciones:

(1) utilización de integración numérica. Dado que $g_A(E)$ es exponencial y, además, decae muy rápidamente a medida que nos alejamos del borde de la banda de

conducción E_C , es muy conveniente utilizar la *integración de Laguerre* para resolver el problema numéricamente.

(2) utilización de la *aproximación $T=0$* . De esta forma, $f(E)$ expresada mediante [4.69] permite el cálculo analítico de la integral:

$$n_T = \int_{E_v}^{E_{F_a}^n} g_A(E) dE + \frac{n}{n + Cp} \int_{E_{F_a}^n}^{E_C} g_A(E) dE \quad [4.83]$$

sustituyendo [4.75] se obtiene:

$$n_T = kT_C g_C \left[e^{-\frac{E_C - E_{F_a}^n}{kT_C}} - e^{-\frac{E_C - E_v}{kT_C}} \right] + \frac{n}{n + Cp} kT_C g_C \left[e^{-\frac{E_C - E_{F_a}^n}{kT_C}} - e^{-\frac{E_C - E_{F_a}^n}{kT_C}} \right] \quad [4.84]$$

el uso de la aproximación $T=0$ puede producir una infravaloración de la carga atrapada (sobre todo a altas temperaturas, cuando kT es del mismo orden que las pendientes kT_C y kT_v). Una mejor aproximación consisten en añadir a [4.84] la carga atrapada en los estados comprendidos entre $E_{F_a}^n$ y E_C considerando la estadística de Boltzmann (ecuación [4.62]), lo cual también permite obtener un resultado analítico:

$$n_T^* = \frac{n}{n + Cp} g_C kT_C \frac{T}{T - T_C} \left[e^{-\frac{E_C - E_{F_a}^n}{kT}} - e^{-\frac{E_C - E_{F_a}^n}{kT_C}} \right] \quad [4.85]$$

De igual forma, los estados en la cola de la banda de valencia actuarán básicamente como trampas para los huecos libres. La densidad de huecos atrapados será:

$$p_T = \int_{E_v}^{E_C} (1 - f(E)) g_D(E) dE \quad [4.86]$$

que, mediante la *aproximación $T=0$* , puede escribirse como:

$$p_T = \int_{E_{F_a}^n}^{E_C} g_D(E) dE + \frac{P}{Cn + p} \int_{E_{F_a}^n}^{E_{F_a}^n} g_d(E) dE \quad [4.87]$$

y sutituyendo [4.76] se obtiene:

$$p_T = kT_v g_v \left[e^{-\frac{E_{F_a}^n - E_v}{kT_v}} - e^{-\frac{E_C - E_v}{kT_v}} \right] + \frac{P}{Cn + p} kT_v g_v \left[e^{-\frac{E_{F_a}^n - E_v}{kT_v}} - e^{-\frac{E_{F_a}^n - E_v}{kT_v}} \right] \quad [4.88]$$

resultado que podría mejorarse considerando los huecos atrapados entre la banda de valencia y el pseudo-nivel de Fermi para huecos en los estados donadores:

$$p_T^* = \frac{p}{Cn+p} g_v k T_v \frac{T}{T_v - T} \left[e^{-\frac{E_{F_A}^* - E_v}{k T_v}} - e^{-\frac{E_{F_D}^* - E_v}{k T}} \right] \quad [4.89]$$

Velocidad de recombinación: De igual forma caben dos posibilidades, o bien se integra numéricamente la expresión [4.72], o bien se utiliza la *aproximación* $T=0$ para la recombinación (ecuación [4.74]). En este último caso la velocidad de recombinación será:

$$R = (pn - n_i^2) v_{th} \sigma_n \left[\frac{C}{n + Cp} \int_{E_A^*}^{E_{F_A}^*} g_A(E) dE + \frac{1}{Cn + p} \int_{E_D^*}^{E_{F_D}^*} g_D(E) dE \right] \quad [4.90]$$

4.5. ESTADISTICA ELECTRONICA EN SEMICONDUCTORES CON DEFECTOS DE CARGA MULTIPLE: aplicación al enlace no saturado del a-Si:H.

La posibilidad de los tres estados de carga del enlace no saturado en el a-Si:H (D^+ , D^0 , y D^-) supone una nueva dificultad para la descripción del comportamiento electrónico de este material. Por ejemplo, la influencia de los efectos de correlación en los niveles energéticos del defecto no permite utilizar la función de distribución de Femi-Dirac simple para determinar su estado de ocupación. En [Shockley & Last, 1957] y [Sah & Shockley, 1958] se describe el tratamiento de la estadística de la distribución de carga y de la recombinación para semiconductores que presentan impurezas con un estado de carga múltiple. En éste apartado utilizamos dicho tratamiento, y algunos conceptos de la termodinámica estadística, para deducir las ecuaciones básicas que determinan el estado de ocupación y la velocidad de recombinación, en condiciones de desequilibrio estacionario, del enlace no saturado.

4.5.1. Funciones de distribución.

Energías de transición: La utilización de un esquema energético monoeléctrico, como suele hacerse en el caso de trampas con un único estado de carga, resulta difícil de adaptar cuando los defectos presentan estados de carga múltiples. En este caso es conveniente interpretar los niveles energéticos energías de transición entre los diferentes estados de carga o de ocupación [Shockley & Last, 1957]. Así, introducimos la energía $E_{+/0}$ para la transición $D^+ \rightarrow D^0$, y la energía $E_{0/-}$, para la transición $D^0 \rightarrow D^-$. Según esto, $E_{+/0}$ y $E_{0/-}$ pueden definirse como el cambio de energía libre asociado con añadir un electrón a D^+ y D^- respectivamente. Por ejemplo, si un electrón es eliminado de la banda de conducción y es colocado en D^+ , el semiconductor experimenta un incremento de energía libre ($E-TS$)¹¹:

$$\Delta F = E_{+/0} - E_F \quad [4.91]$$

donde E_F es el nivel de Fermi (o el potencial químico para los electrones, es decir, el cambio de energía libre asociado con añadir un electrón a la banda de conducción).

Energía de correlación efectiva: Se define como la diferencia en la energía electrónica total debida a la ocupación del defecto por uno o dos electrones:

$$U_{eff} = E(D^-) - 2E(D^0) \quad [4.92]$$

¹¹ la reacción completa sería $D^+ + e^- \rightarrow D^0$, donde D^+ atrapa un electrón de la banda de conducción para convertirse en un centro D^0 .

o, utilizando las energías de transición:

$$U_{eff} = E_{0/-} - E_{+/0} \quad [4.93]$$

desde un punto de vista microscópico, U_{eff} puede expresarse como la diferencia entre la energía de repulsión Coulombiana U_C , entre los dos electrones ocupando el mismo orbital en el centro D^- , y la energía de relajación estructural U_R que adquiere este centro debido al acoplamiento electrón-fonón adicional [ver p.e. Stutzmann *et al.*, 1987]:

$$U_{eff} = U_C - U_R \quad [4.94]$$

Deducción de la función de distribución: En [Shockley & Last, 1957], para el caso general, y en [Adler & Yoffa, 1976; Okamoto & Hamakawa, 1977], para el caso particular del enlace no saturado de los semiconductores amorfos; pueden encontrarse diferentes alternativas para la deducción de las funciones de distribución F , F^0 y F^+ ; donde F es la probabilidad de que el defecto se halle doblemente ocupado (D^-), F^0 es la probabilidad de que sólo este ocupado por un electrón (D^0) y F^+ la probabilidad de que no esté ocupado (D^+). Aquí utilizaremos la siguiente expresión, deducida de la mecánica estadística [Landsberg, 1982], que permite obtener de forma muy simple la función de distribución:

$$P(r) = \frac{\lambda^r Z_r}{\sum_{s=0}^M \lambda^s Z_s}, \quad \lambda \equiv e^{\frac{E_r}{kT}} \quad [4.95]$$

donde $P(r)$ es la probabilidad de encontrar el centro en el estado de carga r (se considera $r=0$ el estado de carga más positivo, y $r=M$ el estado más negativo -cuando el centro está ocupado por M electrones), y Z_r es su función de partición canónica:

$$Z_r = \sum_l e^{-\frac{E_l}{kT}} \quad [4.96]$$

donde la suma se extiende a todos los posibles estados l del centro r . Según estas definiciones, las funciones de partición canónicas para un centro del tipo del enlace no saturado del a-Si:H son:

$$Z_0 = 1, \quad Z_1 = 2e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad Z_2 = e^{-\frac{E_2}{kT}} \quad [4.97]$$

donde se ha tomado como origen la energía total del centro D^+ ; se han despreciado los diferentes estados excitados de cada centro [Landsberg, 1982]; y se ha tenido en cuenta la degeneración $g=2$ de D^0 . Según lo visto anteriormente, las energías E_1 y E_2 pueden relacionarse con las energías de transición:

$$E_1 = E(D^0) = E_{+/0} + E(D^+) = E_{+/0} \quad [4.98]$$

$$E_2 = E(D^-) = E_{0/-} + E(D^0) = 2E_{+/0} + U_{eff} \quad [4.99]$$

luego, a partir de [4.95] pueden obtenerse las funciones de distribución:

$$F^+ = \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{E_{+/0} - E_F}{kT}} + e^{-\frac{2E_{+/0} + U_{eff} - 2E_F}{kT}}} \quad [4.100]$$

$$F^0 = 2e^{-\frac{E_{+/0} - E_F}{kT}} F^+ \quad [4.101]$$

$$F^- = e^{-\frac{2E_{+/0} + U_{eff} - 2E_F}{kT}} F^+ \quad [4.102]$$

El análisis de [4.100-102] demuestra que, si la energía de correlación es positiva, los tres estados de carga del defecto son posibles (dependiendo de E_F), mientras que si U_{eff} es negativa entonces D^0 no es estable en equilibrio térmico. Además, en este último caso, E_F tendrá la tendencia de permanecer fijo en el centro entre E^+ y E^- para poder mantener la neutralidad eléctrica.

4.5.2. Procesos de emisión y captura.

El paso previo para deducir la estadística de ocupación y la velocidad de recombinación, inducida por defectos del tipo del enlace no saturado, en condiciones de desequilibrio estacionario, consiste en determinar los procesos de emisión y captura que este tipo de centro genera. Ahora habrá que distinguir entre los procesos asociados a la transición $D^+ \rightarrow D^0$ ¹²:

- (1a) captura de electrones de la banda de conducción por los centros D^+ ,
- (1b) emisión de electrones desde el centro D^0 a la banda de conducción,
- (1c) captura de huecos de la banda de valencia por el centro D^0 y

¹² Se está haciendo la hipótesis (al igual que en el apartado 4.4) de que el mecanismo de recombinación es provocado por el atrapamiento *ballístico* de los portadores libres [Shockley & Read, 1952].

(1d) emisión de huecos desde el centro D^+ a la banda de valencia;

y los asociados a la transición $D^0 \rightarrow D^-$:

(2a) captura de electrones de la banda de conducción por los centros D^0 .

(2b) emisión de electrones desde el centro D^- a la banda de conducción.

(2c) captura de huecos de la banda de valencia por el centro D^- .

(2d) emisión de huecos desde el centro D^0 a la banda de valencia.

Las velocidades de estos procesos:

$$u_{1a} = v_{th} \sigma_n^+ n N_{D_{tot}} f^+ \quad [4.103]$$

$$u_{1b} = e_n^0 N_{D_{tot}} f^0 \quad [4.104]$$

$$u_{1c} = v_{th} \sigma_p^0 p N_{D_{tot}} f^0 \quad [4.105]$$

$$u_{1d} = e_p^+ N_{D_{tot}} f^+ \quad [4.106]$$

$$u_{2a} = v_{th} \sigma_n^0 n N_{D_{tot}} f^0 \quad [4.107]$$

$$u_{2b} = e_n^- N_{D_{tot}} f^- \quad [4.108]$$

$$u_{2c} = v_{th} \sigma_p^- p N_{D_{tot}} f^- \quad [4.109]$$

$$u_{2d} = e_p^0 N_{D_{tot}} f^0 \quad [4.110]$$

donde n y p son las concentraciones de electrones y huecos libres; v_{th} es la velocidad térmica de los portadores; σ_n^+ y σ_n^0 son los coeficientes de captura de electrones por los centros D^+ y D^0 respectivamente; σ_p^0 y σ_p^- son los coeficientes de captura de huecos por los centros D^0 y D^- ; e_n^0 y e_n^- son los coeficientes de emisión de electrones por los centros D^0 y D^- ; e_p^+ y e_p^0 son los coeficientes de emisión de huecos por los centros D^+ y D^0 ; $N_{D_{tot}}$ es la concentración total de defectos; y f^+ , f^0 y f^- son sus probabilidades de ocupación en el estado de desequilibrio. Combinando las ecuaciones anteriores, pueden obtenerse las velocidades netas de captura de electrones y huecos en relación con las diferentes transiciones del estado de carga del defecto:

$$U_n^{+/0} = u_{1a} - u_{1b} \quad [4.111]$$

$$U_p^{+/0} = u_{1c} - u_{1d} \quad [4.112]$$

$$U_n^{0/-} = u_{2a} - u_{2b} \quad [4.113]$$

$$U_p^{0/-} = u_{2c} - u_{2d} \quad [4.114]$$

donde $U_n^{+/0}$ y $U_p^{+/0}$ son las velocidades netas de captura de electrones y huecos a través de la transición $D^+ \rightarrow D^0$; y $U_n^{0/-}$ y $U_p^{0/-}$ son las velocidades netas de captura de electrones y huecos a través de la transición $D^0 \rightarrow D^-$.

Coefficientes de emisión: En condiciones de equilibrio termodinámico, el principio del *equilibrio detallado* requiere que las diferentes velocidades netas de captura se anulen. Además se verificará $f^+ = F^+$, $f^0 = F^0$ y $f^- = F^-$. Según esto, puede obtenerse la siguiente relación entre los coeficientes de emisión y las secciones eficaces de captura:

$$e_n^0 = \frac{1}{2} v_{th} \sigma_n^+ N_c e^{-\frac{E_c - E_{\cdot 0}}{kT}} \quad [4.115]$$

$$e_p^+ = 2 v_{th} \sigma_p^0 N_v e^{-\frac{E_{\cdot 0} - E_v}{kT}} \quad [4.116]$$

$$e_n^- = 2 v_{th} \sigma_n^0 N_c e^{-\frac{E_c - E_{\cdot 0} - U_{\sigma}}{kT}} \quad [4.117]$$

$$e_p^0 = \frac{1}{2} \sigma_p^- N_v e^{-\frac{E_{\cdot 0} + U_{\sigma} - E_v}{kT}} \quad [4.118]$$

4.5.3. Estadística en condiciones de desequilibrio estacionario.

En condiciones estacionarias, aunque fuera del equilibrio, la distribución de defectos en sus diferentes estados de carga debe mantenerse constante. Esto implica $U_n^{+/0} = U_p^{+/0}$ y $U_n^{0/-} = U_p^{0/-}$, de donde pueden deducirse las concentraciones relativas f^+ , f^0 y f^- , de cada defecto:

$$f^0 = \frac{1}{1 + T^+ + T^-} \quad [4.119]$$

$$f^+ = \frac{T^+}{1 + T^+ + T^-} \quad [4.120]$$

$$f^- = \frac{T^-}{1 + T^+ + T^-} \quad [4.121]$$

donde:

$$T^+ = \frac{f^+}{f^0} = \frac{v_{th}\sigma_p^0 p + e_n^0}{v_{th}\sigma_n^+ n + e_p^+} \quad [4.122]$$

$$T^- = \frac{f^-}{f^0} = \frac{v_{th}\sigma_n^0 n + e_p^0}{v_{th}\sigma_p^- p + e_n^-} \quad [4.123]$$

Velocidad de recombinación en condiciones estacionarias: Puede deducirse de las velocidades netas de captura:

$$R = U_n^{+/0} + U_n^{0/-} = U_p^{+/0} + U_p^{0/-} \quad [4.124]$$

por ejemplo, tomando la velocidad de recombinación como la velocidad neta total de captura de electrones, puede deducirse la siguiente expresión:

$$R = (pn - n_i^2)v_{th} \left\{ \frac{\sigma_n^+ \sigma_p^0}{\sigma_n^+ n + 2\sigma_p^0 N_V e^{-\frac{E_c - E_v}{kT}}} + \frac{\sigma_p^- \sigma_n^0}{\sigma_p^- p + 2\sigma_n^0 N_C e^{-\frac{E_c - E_v}{kT}}} \right\} N_D^0$$

5. EL PROGRAMA DE SIMULACION PSCF: Aplicación al análisis de estructuras p-i-n *ideales*

5.1.	ESQUEMA GENERAL.	197
5.1.1.	Estructuras p-i-n "ideales".	198
5.2.	SIMULACION DEL ESTADO DE EQUILIBRIO.	199
5.2.1.	El programa PSEQ.	200
5.2.2.	Estructuras p-i-n "ideales" en equilibrio.	200
	<i>Perfiles de concentración de dopantes.</i>	200
	<i>Diagrama de bandas.</i>	201
	<i>Perfiles de campo y carga eléctrica.</i>	201
5.3.	SIMULACION DE LA OPERACION DE UNA CELULA SOLAR.	205
5.3.1.	Característica V-I en oscuridad.	205
	<i>Instrucción VI.</i>	205
	<i>Característica V-I en oscuridad de estructuras p-i-n ideales.</i>	205
5.3.2.	Característica V-I bajo iluminación.	208
	<i>Instrucciones VIPAR y G1.</i>	208
	<i>Perfil de generación de pares electrón-hueco.</i>	209
	<i>Coefficiente de absorción del a-Si:H.</i>	209
	<i>Característica V-I bajo iluminación de estructuras p-i-n ideales.</i>	211
	<i>Perfiles de velocidad de recombinación.</i>	214
	<i>Perfiles de campo eléctrico.</i>	214
5.3.3.	Respuesta espectral.	215
	<i>Instrucción RS.</i>	215
	<i>Respuesta espectral de estructuras p-i-n ideales.</i>	215
5.4.4.	Respuesta espectral bajo polarización eléctrica.	217
	<i>Instrucción RSV.</i>	217
	<i>Potencial de difusión, inversión de campo y transición.</i>	217
	<i>Influencia de la polarización eléctrica en la respuesta espectral de estructuras p-i-n ideales.</i>	218
	<i>Respuesta espectral en función de la tensión aplicada.</i>	220

