



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

**ESTRUCTURES MULTICAPA  
BASEDES EN EL SILICI AMORF  
I ELS SEUS ALIATGES AMB CARBONI**

**Joan Bertomeu i Balagueró**

**Programa de Doctorat: Física i Tecnologia de Materials (bienni 1988-1990)**  
**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, Febrer de 1993*

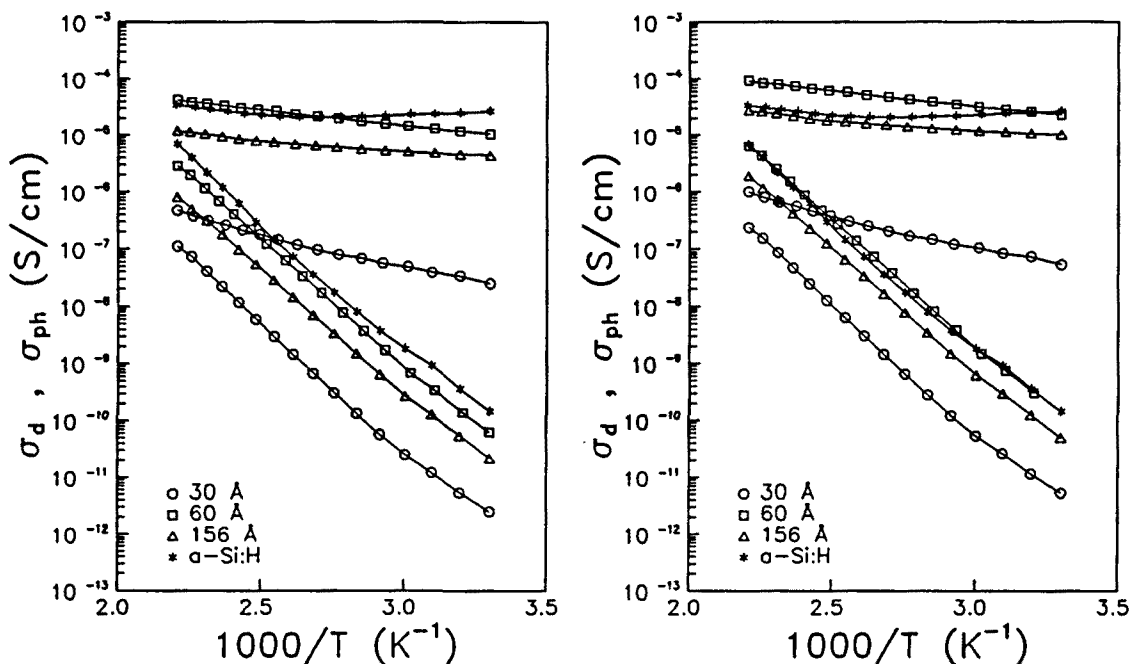
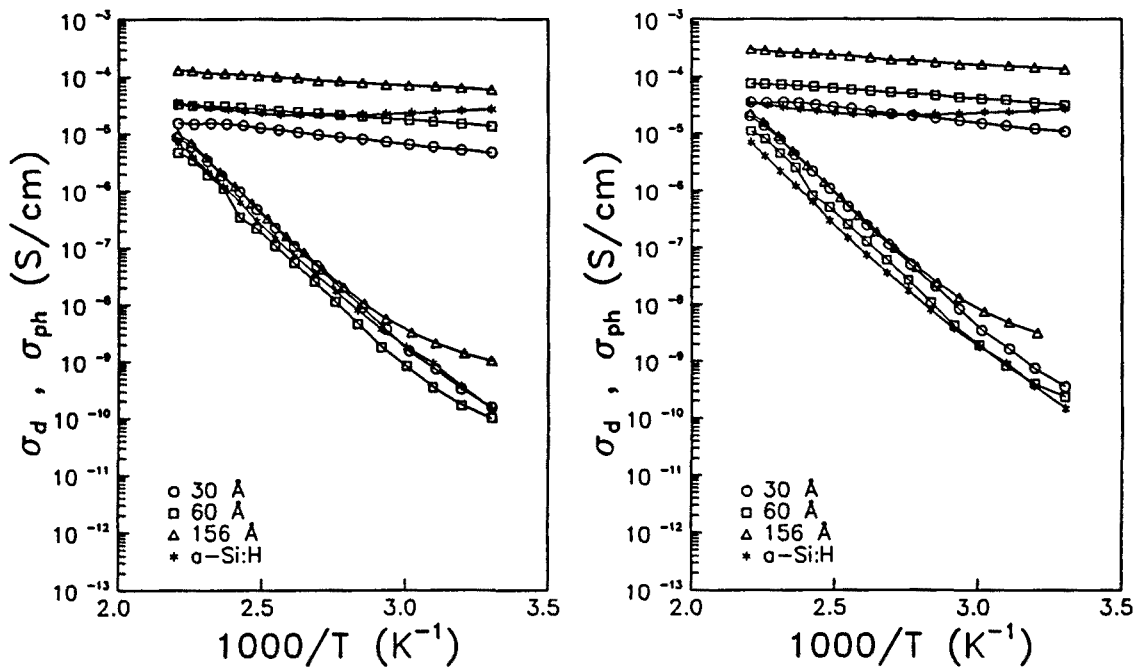


Figura V.10. Conductivitat en fosc i fotoconductivitat en funció de la temperatura per a la sèrie 5.2 (composició constant i gap de l'aliatge de 2.18 eV) calculada amb el gruix total (esquerra) i amb el gruix de a-Si:H (dreta).

Pel que fa a  $\sigma_{ph}$ , en la sèrie 5.3 (figura V.11), on la diferència entre gaps és encara significativa (de l'ordre de 0.3 eV), pot observar-se com encara es manté la tendència a disminuir la conductivitat amb el nombre d'interfícies. Cal destacar que les fotoconductivitats de totes les mostres són lleugerament superiors a la de a-Si:H de referència si considerem només el gruix d'aquest material per calcular-les.

En la sèrie 5.4 (figura V.12) ja no hi ha una tendència evident, i els valors observats de  $\sigma_{ph}$  per a les mostres de 30 Å i 156 Å per a la capa de a-Si:H (amb 80 i 15 bicapes respectivament) són molt semblants entre sí i lleugerament superiors al a-Si:H de referència, mentre que la de 60 Å (40 bicapes) presenta un comportament diferent. Per altra banda, el comportament també diferent de  $\sigma_d$  en aquesta multicapa fa pensar que hi ha algun problema sense determinar en aquesta mostra i que és la causa d'aquesta diferència. La curvatura de  $\sigma_d$  que presenta aquesta multicapa, ja a temperatures elevades, fa pensar que hi ha un canvi de mecanisme de conducció, possiblement per *hopping* entre estats localitzats en el gap. Això explicaria el fet que presentés una  $\sigma_{ph}$  inferior a les altres mostres de la sèrie. L'origen d'aquesta diferència podria estar en una densitat d'estats diferent en aquesta multicapa, per algun problema no determinat, com una contaminació en la cambra del reactor o altres causes



**Figura V.11.** Conductivitat en fosc i fotoconductivitat en funció de la temperatura per a la sèrie 5.3 (composició constant i gap de l'aliatge de 2.00 eV) calculada amb el gruix total (esquerra) i amb el gruix de a-Si:H (dreta).

d'aquest estil.

Comparant els resultats de totes les multicapes de la sèrie 5, un fet evident és que en disminuir el gap de l'aliatge la conductivitat de la multicapa augmenta. Aquest fet indicaria que la conducció no es realitza només a través del a-Si:H, sinó que ja hi pot haver una contribució significativa de la conducció en l'aliatge a mesura que el gap d'aquest és més petit. També es desprèn dels resultats de  $\sigma_{ph}$  d'aquesta sèrie que els estats d'interfície són més importants en les mostres amb gap de l'aliatge més gran, mentre que a mesura que els gaps es fan més semblants ja no hi ha una influència important dels gruixos (és a dir, del nombre d'interfícies). La disminució dels estats d'interfície en reduir el gap sembla raonable, ja que en disminuir el contingut de carboni en l'aliatge, l'estructura d'aquest ha de ser més semblant a la del a-Si:H, fent que per tant hi hagi menys trencaments de la coordinació tetraèdrica en les interfícies, i, en conseqüència, una menor densitat d'estats.

Malgrat tot, hi ha un altre fet a considerar en la  $\sigma_{ph}$  de multicapes amb geometries semblants, però amb gaps de l'aliatge diferents, i és la possible variació del gap efectiu de la multicapa. En disminuir el gap de l'aliatge, les capes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H començaran a absorbir de forma significativa la longitud d'ona utilitzada en la mesura de la fotoconductivitat, i el

mateixa corba experimental segons el rang analitzat, calculant la variació del pendent de la representació d'Arrhenius, per tal de veure com evoluciona en funció de la temperatura. A la figura V.13 es presenta l'evolució d' $E_{act}$  en funció de la temperatura per a sis multicapes, una de cadascuna de les sèries.

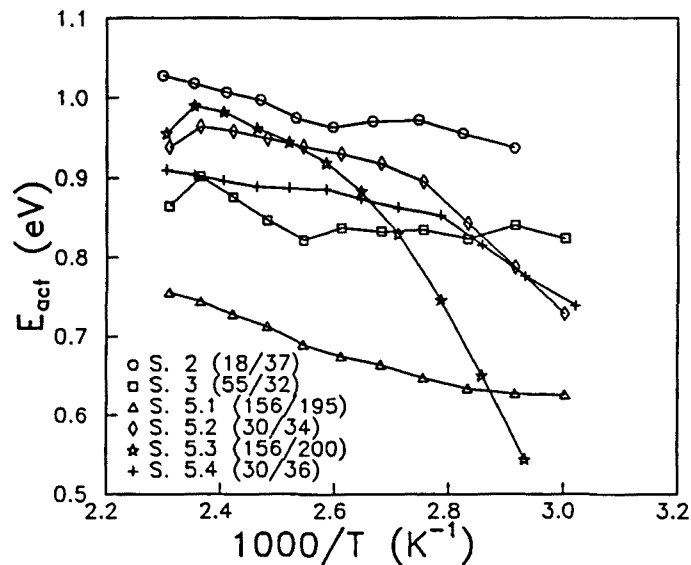
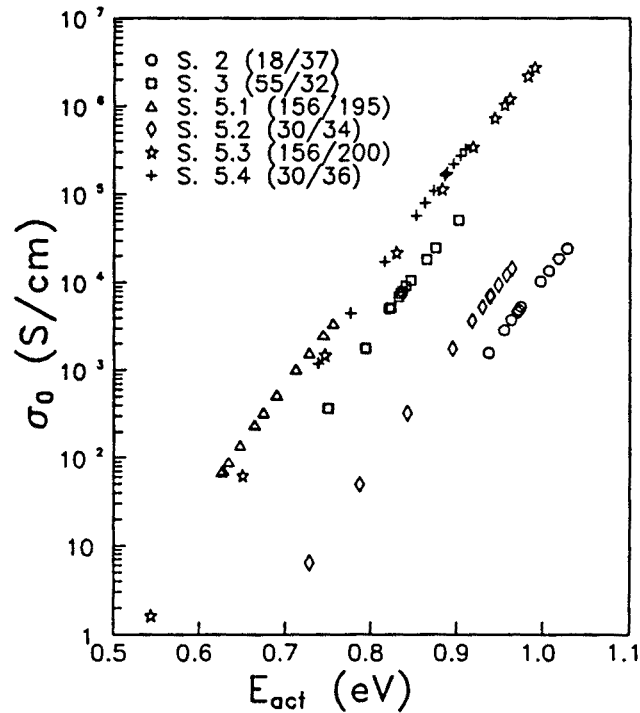


Figura V.13. Evolució d' $E_{act}$  amb la temperatura per a diverses multicapes. Per a cada multicapa s'indica la sèrie a que pertany i els gruixos en Å de les capes elementals de a-Si:H i de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

Hom pot veure com hi ha variacions significatives del valor de l'energia d'activació amb la temperatura, normalment tendint a baixar aquesta en disminuir la temperatura. Aquesta variació amb la temperatura pot ser associada a un moviment estadístic del nivell de Fermi. Una manera de comprovar aquest fet és veure com es comporten els valors d' $E_{act}$  i  $\sigma_0$  per una mateixa mostra quan variem la temperatura. A la figura V.14 es mostra aquesta evolució per les mateixes mostres de la figura V.13. El fet que el comportament observat per a  $\sigma_0$  en funció d' $E_{act}$  sigui lineal seguint la Regla de Meyer-Neldel amb un exponent en tots els casos entre 29 i 33 eV<sup>-1</sup> suggereix que aquestes variacions són degudes a moviments estadístics del nivell de Fermi. Encara que hi pot haver una contribució deguda a la reducció del gap en augmentar la temperatura.

En la figura V.14, hom pot observar com, malgrat presentar totes les mostres un exponent molt similar (és a dir un mateix pendent), no totes presentarien un mateix valor de  $\sigma_{00}$  (vegeu equació V.2). Així podríem distingir dos tipus de comportament. Per una banda, hi ha les multicapes amb gruixos elevats de la capa de a-Si:H i les dipositades amb aliatges



**Figura V.14.** Correlació entre els valors del prefactor de la conductivitat i l'energia d'activació per les multicapes de la figura V.13.

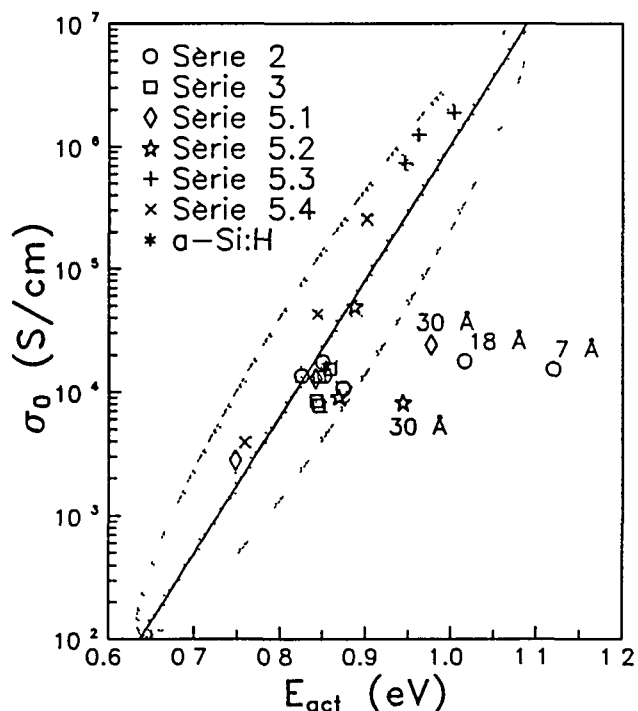
amb un contingut de carboni baix, que estan totes elles pràcticament superposades en la figura V.14. Per altra banda hi ha les multicapes amb gruixos de la capa elemental de a-Si:H petits, que es desplacen cap a valors de  $\sigma_{00}$  més petits a mesura que disminueix el gruix de a-Si:H.

Aquest fet podria ser atribuït a una variació del gap efectiu de la capa elemental de a-Si:H, bé sigui per efectes de tipus quàntic o bé per efectes d'aliatge en les interfícies (és a dir, una cua de contingut de carboni en la capa de a-Si:H).

Per tal de determinar algun valor de l'energia d'activació i del prefactor per estudiar el seu comportament amb la geometria de les multicapes s'han triat els valors corresponents a la conductivitat a altes temperatures (zona en que la conducció és atribuïda als estats estesos) i normalitzada al gruix de a-Si:H (puix sembla ser el material que majoritàriament contribueix a la conducció).

En la figura V.15 s'ha representat la regla de Meyer-Neldel per les multicapes de les quals hem estudiat les seves propietats elèctriques. A més de les sèries estudiades s'hi ha afegit el punt corresponent al a-Si:H de referència.

Pot observar-se com entre els valors de  $\sigma_0$  i  $E_{act}$  de totes les multicapes existeix un



**Figura V.15.** Regla de Meyer-Neldel per a les multicapes d'aquest treball. La conductivitat s'ha calculat utilitzant només el gruix de silici, i els prefactors i energies d'activació han estat mesurats de la zona d'alta temperatura.

grau de correlació important. Novament, les multicapes que més s'allunyen del comportament habitual d'aquesta representació són les que presenten gruixos més petits de la capa de a-Si:H. En la mateixa figura s'han etiquetat alguns dels punts experimentals més allunyats de la resta amb aquest gruix.

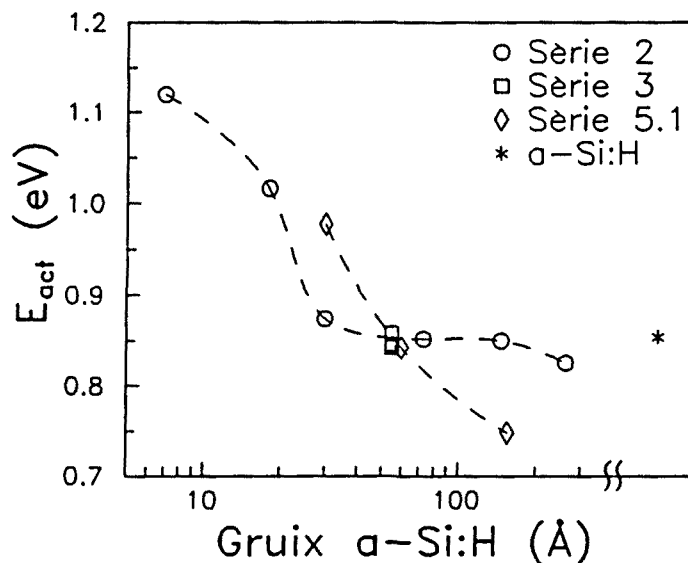
Sense considerar les mostres de 30 Å de a-Si:H de les sèries 5.1 i 5.2, ni les mostres de 7 i 18 Å de la sèrie 2, hom obté una correlació elevada entre  $\sigma_0$  i  $E_{act}$  amb un exponent  $A$  de  $25.5 \text{ eV}^{-1}$  i un coeficient de correlació de 0.92. El valor de l'exponent  $A$  de l'expressió V.2 està dins del rang de valors més habituals per al a-Si:H. L'acompliment de la regla i la semblança de l'exponent  $A$  amb el del a-Si:H fan pensar que realment la conducció es produeix bàsicament en el a-Si:H, i que, a més, canviant la geometria es pot variar l'energia d'activació per un moviment del nivell de Fermi.

Analitzant els resultats de la figura V.15 per sèries, veiem que en la sèrie 3, on el gruix de a-Si:H s'ha mantingut constant, les quatre multicapes estan pràcticament en un mateix punt. En la sèrie 2, on el gruix constant és el de la capa de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>H, no hi ha variacions importants del prefactor, mentre que l'energia d'activació experimenta un canvi

important de valors per als gruixos més petits de a-Si:H. Finalment, en les quatre sèries de composició constant s'observa una correlació important entre  $\sigma_0$  i  $E_{act}$  per a les sèries 5.3 i 5.4 (on el gap del a-Si:H és petit), mentre que en les altres dues sèries (5.1 i 5.2) aquesta correlació només es manté en les multicapes amb capes elementals més gruixudes (amb menys interfícies).

Tot sembla indicar que hi ha dos factors importants a l'hora de determinar el comportament de l'energia d'activació en la multicapa: Per una banda el gruix de la capa de a-Si:H i, per l'altra, la densitat d'estats de l'aliatge o de les interfícies amb ell.

Per clarificar aquesta influència s'ha estudiat com varia  $E_{act}$  amb el gruix de la capa elemental de a-Si:H de per a les sèries 2, 3 i 5.1, totes elles preparades amb els mateixos materials de referència (figura V.16). Hom pot veure com hi ha una tendència a disminuir  $E_{act}$  quan creix el gruix de la capa de a-Si:H. Això passa tant en la sèrie 2 (de composició variable) com en la 5.1 (de composició constant). Per contra, en la sèrie 3, on aquest gruix ha estat fixat, no hi ha cap variació apreciable en  $E_{act}$ . Els valors d' $E_{act}$  tendeixen en tots els casos cap al valor del a-Si:H de referència en augmentar els gruixos. Tot sembla indicar que per a gruixos de les capes elementals de a-Si:H superiors a uns 100 o 200 Å ja no hi ha pràcticament cap influència de l'estructura multicapa en  $E_{act}$ .



**Figura V.16.** Evolució de l'energia d'activació amb el gruix de la capa de a-Si:H per a les multicapes de les sèries 2, 3 i 5.1, totes elles dipositades amb els mateixos materials de referència.

Pel que fa a la possible influència de la densitat d'estats en l'aliatge o en la interfície

amb aquest, un bon paràmetre per estudiar-ho és el gap de l'aliatge, ja que dona una mesura del contingut de carboni en l'aliatge, i per tant de la densitat d'estats tant en el material com en les interfícies. Així, la dependència de l'energia d'activació amb el gap de l'aliatge per a la sèrie 5 es mostra en la figura V.17.

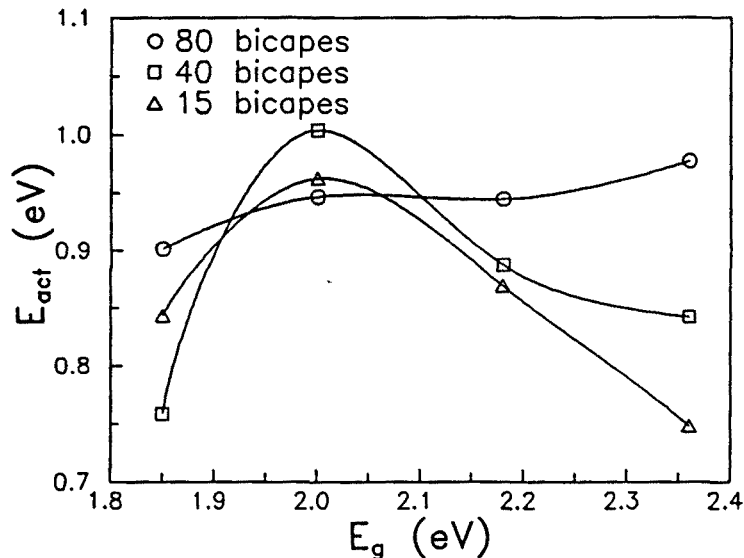


Figura V.17. Comportament de l'energia d'activació en funció del gap de la capa de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  per a les multicapes de la sèrie 5 (quatre sèries de composició constant).

Mentre que per les quatre multicapes de 80 bicapes (amb un gruix de la capa elemental de  $a\text{-Si:H}$  de 30 Å) les variacions en  $E_{act}$  són molt petites i consisteixen en un lleuger increment en augmentar el gap de l'aliatge, per als altres gruixos (60 i 156 Å per a les multicapes de 40 i 15 bicapes respectivament) els canvis són més importants observant-se en tots dos casos un comportament molt semblant.

L'augment de l'energia d'activació observat en passar d'un gap de 1.85 eV a 2.00 eV pot ser degut a que l'aliatge encara condueix de forma significativa, presentant una energia d'activació més gran que el  $a\text{-Si:H}$ , la posterior reducció d'aquesta energia d'activació en augmentar el gap pot ser deguda, per una banda, a una disminució de la conductivitat de l'aliatge fent-la menyspreable front la del  $a\text{-Si:H}$  i, per tant, mantenint l'energia d'activació d'aquest material, i, per l'altra banda a possibles efectes de dopatge per transferència de càrrega. Un fet que dona suport a aquesta darrera explicació és el compliment de la regla de Meyer-Neldel per a aquestes mostres amb els parells de punts ( $\log \sigma_0$ ,  $E_{act}$ ) força alineats i estesos en un rang considerable de valors (vegeu figura V.15).



### V.3.1.3. Discussió dels resultats

La tendència generalitzada a disminuir  $\sigma_d$  en augmentar el nombre de bicapes (fins i tot considerant només el gruix de a-Si:H per calcular-la) en totes les sèries tret de la sèrie 3, fa pensar que el fenomen no està directament relacionat amb el nombre d'interfícies, sinó que ho està en la mesura en que un increment d'aquest nombre implica una reducció del gruix de a-Si:H.

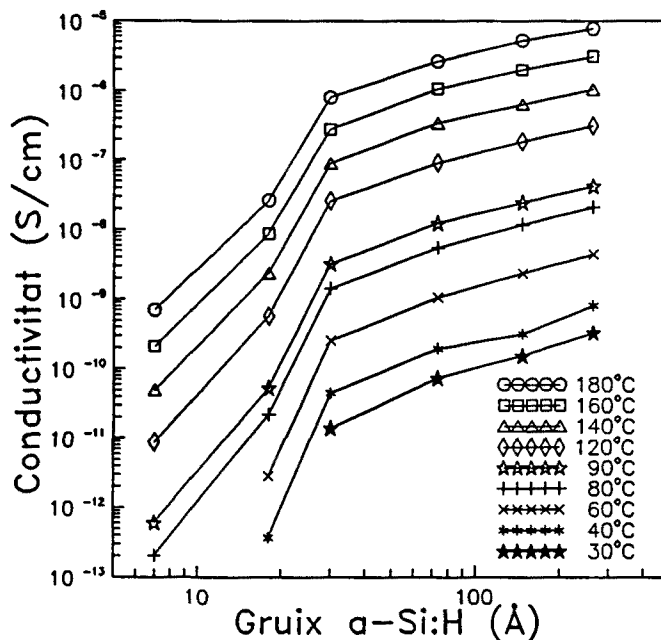
La possible aparició d'efectes quàntics de confinament en reduir el gruix de a-Si:H, traduïda en un increment de l'energia d'activació per a la conductivitat en fosc, podria explicar aquesta disminució de  $\sigma_d$ .

Una altra possible explicació per a aquest comportament, la podríem trobar en el gruix efectiu de a-Si:H que contribueix a la conductivitat, que pot veure's reduït per la presència de les interfícies, bé sigui a través d'efectes de buidament de portadors pels camps existents en les interfícies o bé sigui per un efecte purament estructural de barreja dels materials de les diferents capes elementals (recordem els resultats del capítol III evidenciant que les interfícies no són del tot abruptes).

Per intentar justificar aquesta explicació s'han analitzat amb més detall els resultats de  $\sigma_d$  per a la sèrie 2 (composició variable i gruix de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H constant), però amb la temperatura com a paràmetre i el gruix de la capa de a-Si:H com a variable (vegeu figura V.18).

Hom pot veure que a diferents temperatures la conductivitat presenta un comportament semblant en funció del gruix de la capa elemental de a-Si:H. La baixada important en la conductivitat quan el gruix de la capa de a-Si:H disminueix no pot explicar-se només per la reducció del gruix total de a-Si:H, ja que, entre la mostra amb gruix més gran i la de gruix més petit, la diferència entre la fracció de a-Si:H en la multicapa és només d'un factor 5, mentre que en la figura V.18, s'observen diferències de quatre ordres de magnitud.

A partir de la imatge més simple d'una multicapa com un conjunt de resistències en paral·lel, hom pot suposar que, en lloc de dos tipus de resistències (la del pou i la de la barrera) en tenim tres: pou, barrera i interfície, essent considerada aquesta interfície en un sentit ampli com la zona on hi ha barreja entre els dos materials, o bé la zona on hi ha buidament de portadors de la capa de a-Si:H, o la zona en què el nivell de Fermi es troba pertorbat per l'heteroestructura a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.



**Figura V.18.**  $\sigma_d$  calculada amb el gruix total de la multicapa en funció del gruix de la capa de a-Si:H a diferents temperatures per a les multicapes de la sèrie 2 (composició variable i gruix de les capes d'aliatge de 37 Å).

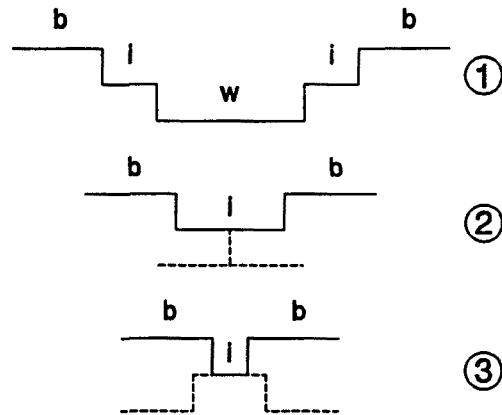
Fent aquesta suposició, i assumint una conductivitat activada tèrmicament per a cadascuna de les tres regions, hom pot esperar que, en fer molt estreta l'amplada del pou (a-Si:H), pot arribar a suprimir-se la conducció en el a-Si:H. Mentre això no succeeixi, tindrem dues zones amb amplada constant per a tota la sèrie (barrera i interfície), i quan l'amplada de la capa de a-Si:H sigui petita, tindrem només constant la barrera, desapareixerà el pou i la zona pertorbada és farà més estreta en augmentar el nombre de bicapes. Aquest model s'esquemmatitza en la figura V.19, i podria considerar-se com una aproximació grollera als efectes d'aliatge en les interfícies proposats ja en el capítol IV (vegeu figura IV.32).

Així, en el cas 1 de la figura V.19 tindrem:

$$\sigma = \sigma_w \frac{d_w - \frac{d_i}{2}}{d_w + d_b} + \sigma_b \frac{d_b - \frac{d_i}{2}}{d_w + d_b} + \sigma_i \frac{d_i}{d_w + d_b} \quad (\text{V.3})$$

on  $\sigma_w$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_i$  són les conductivitats del pou, barrera i interfície respectivament,  $d_w$  i  $d_b$  són els gruixos nominals del pou i barrera respectivament i  $d_i$  és el gruix de la interfície (que suposarem pertany un 50% a cada material).

En els casos 2 i 3 de la figura V.19, la conductivitat es podrà escriure com:



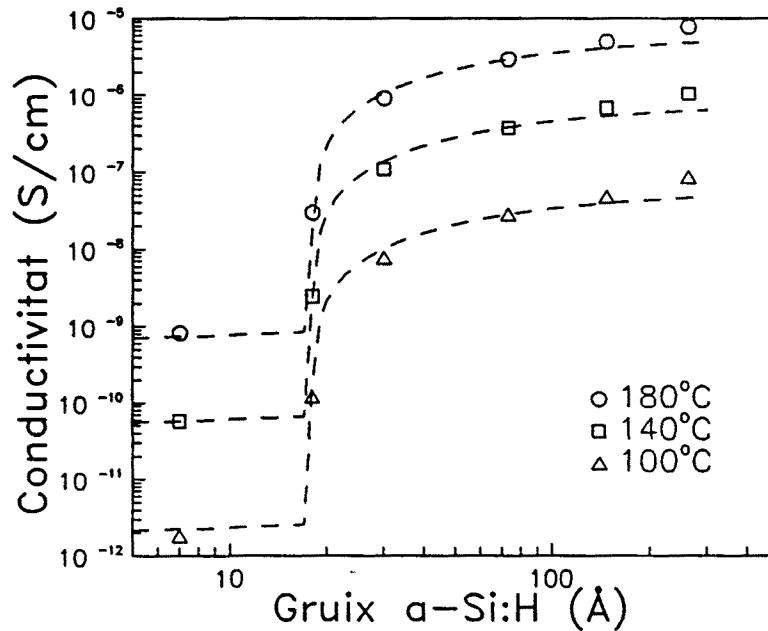
**Figura V.19.** Esquema utilitzat per a la modelització del comportament de la conductivitat en funció del gruix de a-Si:H per a les mostres de la sèrie 2 (composició variable i gruix de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H fix).

$$\sigma = \sigma_b \frac{d_b}{d_w + d_b} + \sigma_i \frac{\frac{d_i}{2} + d_w}{d_w + d_b} \quad (\text{V.4})$$

Fent aquesta suposició tan simple, i mantenint constants els paràmetres que governen el comportament activat de cadascuna de les regions (vegeu equació V.1), hom pot arribar a veure per quin valor del gruix d'aquesta interfície cal considerar per reproduir el resultat.

A la figura V.20 hom pot veure un ajust del comportament per a tres temperatures diferents amb aquestes suposicions. S'arriba a un valor per a  $d_i$  d'uns 35 Å, la qual cosa ens donaria per a la zona pertorbada de cada material un valor d'uns 18 Å. Això voldrà dir que la conductivitat en la direcció longitudinal es veurà reduïda dràsticament quan el gruix de a-Si:H sigui inferior a aquest valor.

Cal remarcar que, malgrat la simplicitat del model, hom arriba a reproduir qualitativament el comportament de la conductivitat en funció del gruix de a-Si:H amb un valor únic per a l'energia d'activació i per al prefactor de la conductivitat per a cadascun dels materials. Els valors obtinguts amb l'ajust per als paràmetres del pou i de la barrera són, a més, molt semblants als que s'obtenen de mesurar-los directament a partir de la representació d'Arrhenius de la conductivitat de capes homogènies dels materials de referència. Així, per al a-Si:H, hem obtingut de l'ajust un valor del prefactor de  $1.5 \times 10^4$  S/cm i una energia d'activació de 0.85 eV, mentre que els valor mesurats en una capa homogènia són  $1.6 \times 10^4$  S/cm i 0.85 eV, i per al a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H els valors de l'ajust són 1.9 S/cm i 1.14 eV,



**Figura V.20.** Ajust del comportament de la conductivitat en funció del gruix de les capes elementals de a-Si:H, per a tres temperatures amb el model simple esquematitzat a la figura V.19.

mentre que els mesurats directament del material de referència són 1.9 S/cm i 1.13 eV. Els valors obtinguts per a la interfície són  $7.2 \times 10^2$  S/cm per al prefactor i 1.06 eV per a l'energia d'activació.

El suposar que la zona pertorbada correspon només al a-Si:H no canvia gaire les coses, i fent l'ajust s'obtenen uns paràmetres molt semblants per a les energies d'activació dels materials i un gruix per a la zona pertorbada de 18 Å.

L'única pretensió d'aquest model és donar una idea aproximada de quan comença a importar el gruix de la capa de a-Si:H perquè la reducció en la conductivitat en fosc sigui considerable, i tot sembla indicar que en les multicapes amb gruixos inferiors als 20 Å aquesta disminució serà dramàtica.

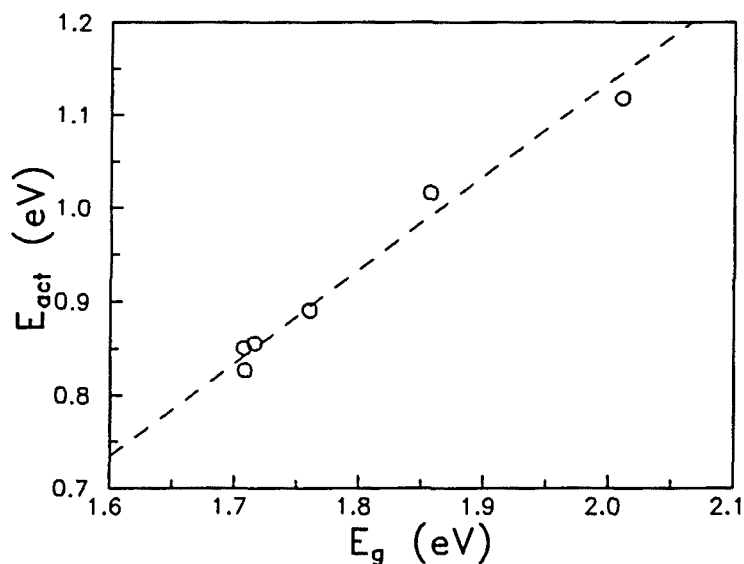
La interpretació d'aquest gruix del que hem anomenat zona pertorbada no és gaire clara. Possiblement hi ha una contribució de tipus estructural, ja que, com s'ha evidenciat en el capítol III, les interfícies no són perfectament abruptes. De tota manera, els gruixos estimats per a les zones de barreja en el capítol III són inferiors als de la zona pertorbada, i això és un indicatiu d'altres tipus d'efectes diferents dels estructurals, i que possiblement poden ser deguts als camps que hi ha en les interfícies, provocats per les diferències en les

estructures de bandes.

Això explicaria també la disminució de  $\sigma_d$  a mesura que augmenta el nombre de bicapes en les multicapes de les sèries 5.1 i 5.2 (vegeu figures V.9 i V.10), mentre que per a les multicapes de les sèries 5.3 i 5.4, on els gaps dels dos materials ja no són tan diferents, no hi ha variacions importants en  $\sigma_d$ .

Respecte a les variacions observades en  $E_{act}$ , pensem que aquestes podrien ser atribuïdes tant a efectes d'aliatge en les interfícies com a un efecte de tipus quàntic. Així, pensant en la possible interpretació per a l'augment de gap observat en el capítol IV per a les multicapes de la sèrie 2, en termes d'un efecte d'aliatge en les interfícies (vegeu figura IV.32 de l'apartat IV.3.4), aquesta interpretació semblaria coherent amb el model proposat anteriorment per a la conducció en tres regions (pou, barrera i interfície).

Per aquest motiu hem mirat de correlacionar les variacions que es produeixen en les energies d'activació i en els gaps efectius (expressats per la posició del front d'Urbach,  $E_{03}$ ) per a les multicapes d'aquesta sèrie. A la figura V.21 es presenta el resultat d'aquesta correlació. A més dels parells de punts experimentals s'hi ha dibuixat una recta de pendent 1, tot i que no és ben bé el millor ajust lineal possible per a aquests valors.



**Figura V.21.** Correlació entre l'energia d'activació i el gap (expressat amb la posició del front d'Urbach) per a les multicapes de la sèrie 2. La recta discontinua no és cap ajust, sinó una recta de pendent 1 (vegeu text).

El que es vol destacar amb aquesta figura és que tot sembla indicar que hi ha una correlació important entre ambdós paràmetres, i que l'origen del seu augment en una

multicapa en disminuir el gruix de les capes elementals de a-Si:H és comú. Això seria compatible amb l'explicació habitual d'un efecte quàntic, però també amb l'explicació proposada d'un efecte d'aliatge en les interfícies.

De tota manera, independentment de quin sigui el mecanisme que produeix l'augment del gap efectiu de la multicapa i de la seva energia d'activació, el fet que aquest augment estigui fortament correlacionat i els increments siguin pràcticament iguals (com ho demostra el pendent proper a 1 en la figura V.21) fa pensar que el nivell de Fermi no varia apreciablement la seva posició respecte de la banda de valència. Això indicaria que està atrapat per la densitat d'estats en el gap. A més, per l'ordre de magnitud de les densitats d'estats en els materials i en les interfícies, sembla que la causa que això passi és l'elevada densitat d'estats en el a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

Possiblement, aquesta fixació del nivell de Fermi fa que no hi hagi un efecte important de dopatge per transferència de càrrega en les nostres multicapes. Aquest fet seria coherent amb les variacions poc significatives que s'han trobat en les multicapes més conductores respecte de la conductivitat en el a-Si:H. Segurament hi ha transferència de càrrega, però l'elevada densitat d'estats fa que això no es manifesti de forma sensible en la conductivitat en fosc.

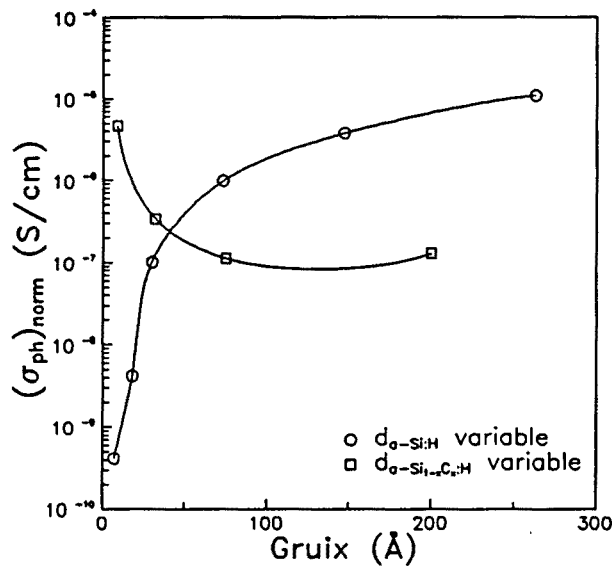
Pel que fa als canvis en  $\sigma_{ph}$  amb el gruix de la capa de a-Si:H, s'observa una tendència generalitzada a disminuir  $\sigma_{ph}$  quan aquest disminueix. En totes les sèries de composició constant, aquest efecte és atribuïble a la recombinació dels portadors fotogenerats en les interfícies. El que aquestes variacions de  $\sigma_{ph}$  siguin més paleses en les sèries on els dos materials són més diferents, només indica que la densitat d'estats és més gran en aquestes interfícies que no en les formades entre materials de gaps i estructures més semblants. Els resultats de transmitància òptica i d'espectroscòpia de desviació fototèrmica (vegeu capítol IV) no semblen indicar cap diferència entre els gaps de multicapes de composicions idèntiques i geometries diferents, i, per tant, les variacions en  $\sigma_{ph}$  no són atribuïbles a l'absorció de la llum, sinó a la recombinació dels portadors fotogenerats.

Per altra banda, en la sèrie amb el gruix de les capes de a-Si:H constant (sèrie 3),  $\sigma_{ph}$  augmenta en disminuir el gruix de l'aliatge. Tant en aquesta sèrie com en la sèrie 2, la composició no és constant i podríem esperar variacions importants en el coeficient d'absorció òptica per l'energia utilitzada en les mesures de  $\sigma_{ph}$  (2 eV). Així, en la sèrie 2, la disminució de  $\sigma_{ph}$  en reduir el gruix de a-Si:H (augmentar el nombre de bicapes) seria atribuïble

novament a la recombinació en els estats d'interfície.

Per tal de corregir els possibles errors provocats per les variacions del gap efectiu de la multicapa en les dues sèries de composició variable, s'ha normalitzat  $\sigma_{ph}$  amb un factor igual al quocient dels coeficients d'absorció del a-Si:H i de cada multicapa extrets de les mesures de PDS per a la longitud d'ona emprada en les mesures de  $\sigma_{ph}$  (620 nm).

A la figura V.22 s'observen aquests valors normalitzats de  $\sigma_{ph}$  en funció del gruix de a-Si:H per a la sèrie 2 i de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H per a la sèrie 3.



**Figura V.22.** Fotoconduïtativitat a temperatura ambient normalitzada a l'absorció de la multicapa per a les sèries de composició en funció del gruix de a-Si:H (sèrie 2) i de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H (sèrie 3).

En les dues sèries es manté el mateix comportament tot i fer la correcció del gap. En la sèrie 2 això implica que realment el major pes de les interfícies respecte el gruix de a-Si:H en reduir aquest, té importància a l'hora de limitar la  $\sigma_{ph}$  de les multicapes amb més bicapes. De tota manera, després d'aplicar la correcció, les diferències entre els valors de les mostres més extremes no són tan importants com abans d'aplicar-la i el salt que s'aprecia entre els valors extrems és d'aproximadament quatre ordres de magnitud (pràcticament la mateixa que la observada entre els valors extrems de  $\sigma_d$ ), mentre que abans de normalitzar a l'absorció el salt era de sis ordres.

En la sèrie 3 no desapareix del tot la tendència a augmentar  $\sigma_{ph}$  en disminuir el gruix de les capes d'aliatge. Una explicació plausible per a aquest fet podria ser el que hi hagués una transferència de càrrega de l'aliatge al a-Si:H que arribés a desplaçar lleugerament el

nivell de Fermi, de manera que pràcticament no es notés aquest desplaçament en l'energia d'activació de la conductivitat en fosc, però que arribés a tenir un efecte important sobre la recombinació, detectable per  $\sigma_{ph}$ . Com més gruixuda és la capa d'aliatge, més transferència de càrrega es pot produir, cosa que explicaria el comportament de la figura V.22. Una altra explicació més simple és que caldria normalitzar la fotoconductivitat amb l'absorció real de les capes de a-Si:H i no amb la de la multicapa, essent sempre inferior la primera com més gruixudes siguin les capes d'aliatge.

### V.3.2. Fotoconductivitat persistent

En el present treball no s'ha pretès realitzar un estudi sistemàtic de la PPC en totes les mostres, sinó que se n'han seleccionat 8 que es van creure adients per il·lustrar aquest fenomen i que podien permetre treure'n alguna conclusió [Bertomeu *et al.* 1993]. Les mostres escollides són les que es troben detallades a la taula V.1, i corresponen a quatre mostres de la sèrie 4 i 1 mostra de cadascuna de les sèries 5.1, 5.2, 5.3 i 5.4 (concretament les d'espaiats més grans).

Totes les mostres s'han sotmès a un recuit de 180°C durant 1 h abans de ser mesurades. La il·luminació s'ha realitzat amb el sistema descrit a l'apartat V.2, encara que en alguns casos s'han assajat diferents il·luminacions monocromàtiques (405, 500 i 600 nm) mitjançant l'ús de filtres interferencials. També s'han assajat diferents temps d'il·luminació (entre 1 i 100 s) i il·luminacions d'una mateixa durada durant diversos cicles sense recuit entre cada cicle.

S'han definit la fotoconductivitat persistent ( $\sigma_{ppc}$ ) com la conductivitat en fosc 1000 s després d'haver il·luminat la mostra, i la conductivitat en excés com la diferència entre la fotoconductivitat persistent ( $\sigma_{ppc}$ ) i la conductivitat en l'estat inicial després del recuit ( $\sigma_A$ ).

En les mostres emprades, el mecanisme dominant de conducció és degut als electrons de les capes de a-Si:H, mentre que la contribució de les capes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H a la conducció pot considerar-se menyspreable, tret potser de les capes amb un contingut de carboni més baix. Amb aquesta hipòtesi, la conductivitat en excés és proporcional a l'increment de la densitat d'electrons en les capes de a-Si:H respecte de la densitat en l'equilibri, increment que es produeix per la separació de càrregues després de la il·luminació (possiblement deguda a la injecció d'electrons provinents del a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H en el a-Si:H).

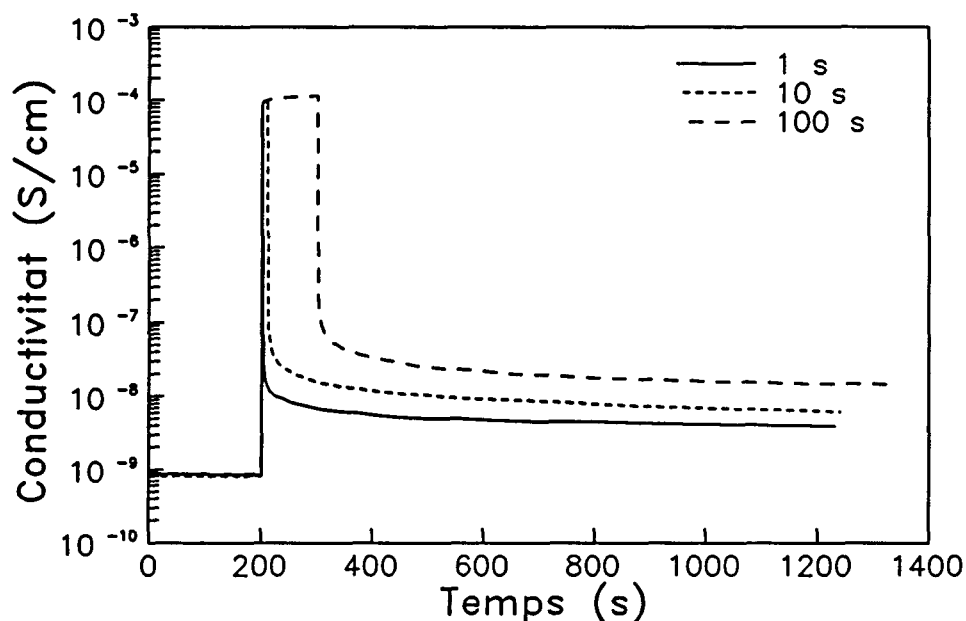


**Taula V.1.** Multicapes emprades per a l'estudi de la PPC.  $d_{Si}$  i  $d_{SiC}$  són els gruixos de les capes de a-Si:H i a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H respectivament,  $N$  és el nombre de bicapes elementals,  $E_g$  és el gap del a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H i  $x$  el contingut de carboni en les capes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

	Mostra	$d_{Si}$ (Å)	$d_{SiC}$ (Å)	$N$	$E_g$ (eV)	$x$
SÈRIE 4	M91F07	57	49	64	2.40	0.41
	M91B08	111	99	32	2.40	0.41
	M91B12	225	200	16	2.40	0.41
	M91C01	410	380	8	2.40	0.41
SÈRIE 5	M92F281	156	195	15	2.36	0.36
	M92F291	156	206	15	2.18	0.30
	M92F301	156	200	15	2.00	0.15
	M92G011	156	205	15	1.85	0.10

En la figura V.23 es presenta l'evolució de la conductivitat de la mostra M91C01 en l'estat A, durant la il·luminació (1, 10 i 100 s) amb llum blanca i després d'il·luminar. Pot veure's com l'efecte de la PPC es posa molt més de manifest per a temps d'il·luminació moderadament llargs (cal tenir present que per temps molt més llargs podria començar a aparèixer l'efecte Staebler-Wronski, que redueix tant la conductivitat en fosc com la fotoconductivitat). Un dels trets importants observats en l'experiment és que després d'il·luminar una mateixa mostra amb diversos cicles de curta durada, s'obté un valor per a  $\sigma_{ppc}$  molt similar al que s'obté amb un sol cicle d'il·luminació de durada igual a l'acumulació de cicles curts.

En el cas que els cicles siguin més llargs, l'aplicació d'uns quants cicles d'il·luminació fa que s'arribi a un valor estacionari per a la  $\sigma_{ppc}$ , encara que l'assoliment d'aquest valor podria tenir el seu origen en una compensació de dos fenòmens: la PPC i l'aparició de l'efecte Staebler-Wronski. En el cas de les multicapes de la sèrie 5 amb un contingut de carboni més baix, aquest valor estacionari no és assolit, i n'hi ha prou amb uns pocs cicles d'il·luminació curta (10 s) perquè  $\sigma_{ppc}$  disminueixi de forma important, arribant, fins i tot, a valors inferiors a  $\sigma_A$ .



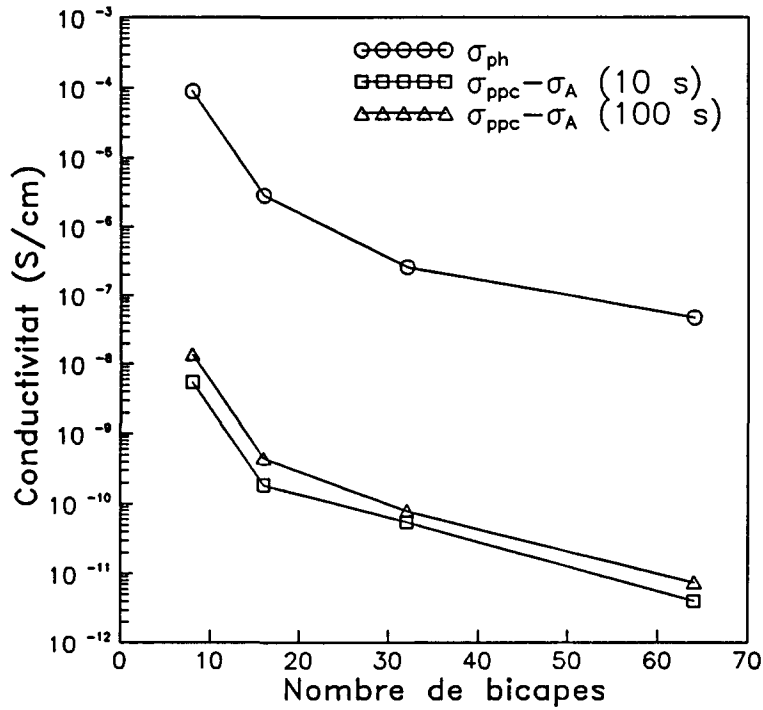
**Figura V.23.** Conductivitat de la multicapa M91C01 (Sèrie 4) en funció del temps per a tres temps d'il·luminació (1, 10 i 100 s).

Les mostres de la sèrie 4, amb una composició promig pràcticament constant, s'han utilitzat per veure quin efecte pot tenir el nombre d'interfícies en la PPC, ja que els gruixos totals dels dos materials són iguals per a totes les mostres.

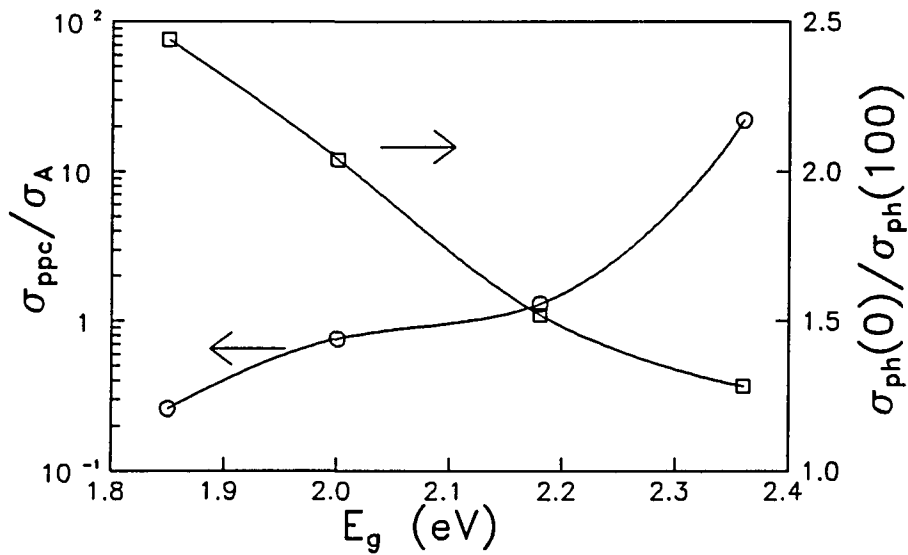
A la figura V.24 es mostra la conductivitat en excés per a dos temps d'il·luminació (10 i 100 s) en funció del nombre de bicapes. Pot observar-se com aquesta augmenta de forma considerable en disminuir el nombre de bicapes (o, el que és el mateix, incrementar el gruix de les bicapes). Aquest comportament pot explicar-se si es compara amb la dependència de la fotoconductivitat amb el nombre de bicapes, que segueix una llei pràcticament idèntica. Aquest fet l'atribuïm a la recombinació en els estats d'interfície, que disminueix el nombre de portadors fotogenerats en incrementar el nombre de bicapes. El comportament observat en la conductivitat en excés podria ser degut a una disminució de la càrrega separada espacialment per la reducció en la densitat de portadors fotogenerats.

La dependència de la PPC amb el gap de l'aliatge s'ha estudiat mitjançant les mostres de la sèrie 5. S'ha observat una reducció de la  $\sigma_{ppc}$  en disminuir el gap del  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .

A la figura V.25 s'ha representat el quocient entre la  $\sigma_{ppc}$  i la  $\sigma_A$  en funció del gap per a les multicapes de la sèrie 5 després de 100 s d'il·luminació amb llum blanca. Pot observar-se que per a les mostres de gap més petit (M92F301 i M92G011) aquest quocient es fa



**Figura V.24.** Fotoconductivitat i conductivitat en excés per a il·luminacions de 10 i 100 s en funció del nombre de bicapes per a les multicapes de la sèrie 4.

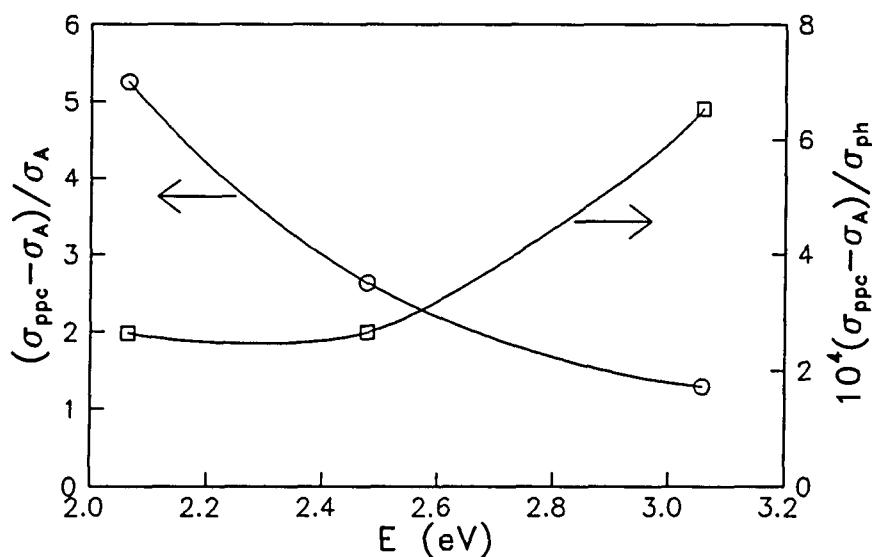


**Figura V.25.**  $\sigma_{ppc}$  després de 100 s d'il·luminació respecte la conductivitat en fosc (cercles) en funció del gap de la capa d'aliatge, i degradació de la fotoconductivitat després de 100 s d'il·luminació.

menor que 1, la qual cosa indica una  $\sigma_{ppc}$  inferior a la conductivitat inicial. Aquest comportament es podria atribuir a una menor separació de càrrega en les mostres amb un gap

de l'aliatge més petit deguda a una menor diferència entre els gaps dels dos materials. A la mateixa figura es representa la degradació que experimenten les mostres després dels 100 s d'il·luminació mitjançant el quocient entre la fotoconductivitat inicial i la fotoconductivitat al final del cicle d'il·luminació. Les multicapes amb un menor contingut de carboni presenten una major degradació. Aquest fet podria explicar-se considerant que les mostres amb més carboni presenten també una densitat de defectes més important a les interfícies, i per tant els defectes induïts per la llum són molt menys importants que en les mostres amb menys carboni, on els defectes fotoinduïts són majoritaris. En aquest darrer cas, la  $\sigma_{ppc}$  és menor que la  $\sigma_A$ , i la  $\sigma_{ppc}$  no està controlada per la separació de càrrega i posterior atrapament d'aquesta en centres profunds, sinó que ve controlada pels defectes fotoinduïts.

En un dels pocs articles publicats sobre PPC en multicapes a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H [Fangqing *et al.* 1987] es proposava que l'origen del fenomen estava en l'absorció de la llum en les capes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, i la posterior injecció dels electrons en el pou (a-Si:H), produint una separació espacial dels parells electró-forat fotogenerats. Per tal d'esbrinar la plausibilitat d'aquesta hipòtesi s'ha estudiat la dependència de la  $\sigma_{ppc}$  en una mateixa mostra il·luminada amb diferents longituds d'ona.



**Figura V.26.** Conductivitat en excés després de 60 s d'il·luminació respecte de la conductivitat en fosc en funció de l'energia de la llum (cercles), i respecte de la fotoconductivitat inicial (quadrats).

La figura V.26 mostra la dependència observada per a la conductivitat en excés referida a la conductivitat en l'estat A i a la fotoconductivitat per a la multicapa M91C01

després de 60 s d'il·luminació amb tres longituds d'ona (405, 500, 600 nm). Mentre que la conductivitat en excés referida a la  $\sigma_A$  és més petita a altes energies (cosa que contradiria la tesi de Fangqing *et al.*), quan es refereix a la fotoconductivitat és molt més elevada. Això és degut a diferències importants en la generació de portadors segons l'energia de la il·luminació (tant per diferències en el nombre de fotons incidents degudes a la resposta espectral de l'il·luminador, com per diferències en l'absorció de les tres energies emprades). Hom pot esperar que el comportament de la conductivitat en excés referida a la fotoconductivitat sigui similar al comportament que presentaria la conductivitat en excés per les diferents il·luminacions amb l'intensitat necessària per obtenir una mateixa generació de portadors. Considerant els dos comportaments (referit a  $\sigma_A$  i a  $\sigma_{ph}$ ), sembla que l'explicació del fenomen podria ser la proposada en termes de separació dels portadors fotogenerats al a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>H, encara que la resposta per a longituds d'ona absorbides pràcticament només pel a-Si:H suggereix la presència d'altres mecanismes addicionals.

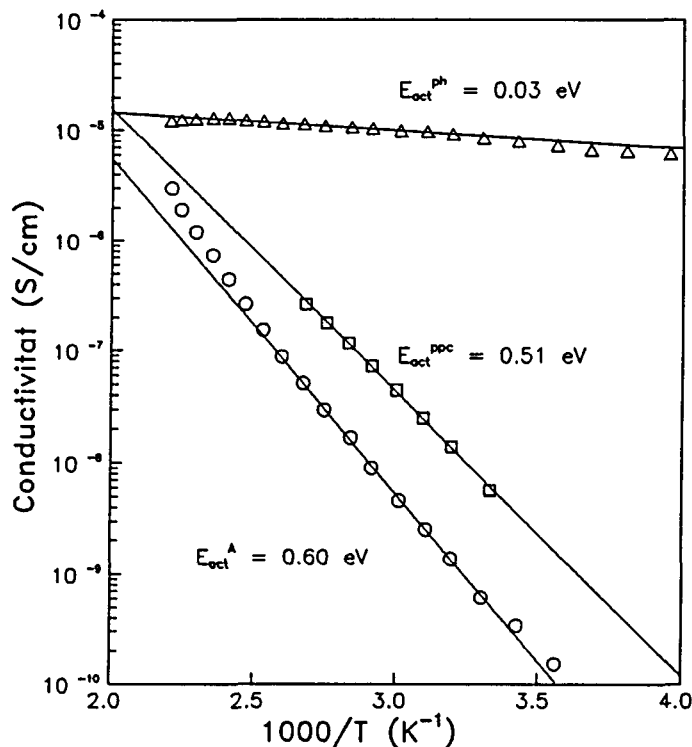


Figura V.27. Fotoconductivitat, conductivitat en l'estat A i en el PPC després de 60 s d'il·luminació (405 nm) per a la mostra M91C01 (Sèrie 4). L'energia d'activació s'ha calculat per al mateix rang de temperatures en els tres casos.

Finalment s'ha estudiat el comportament de la PPC en funció de la temperatura,

il·luminant amb una longitud d'ona fixada (405 nm) per a la multicapa M91C01. A la figura V.27 es presenten els valors de  $\sigma_A$ ,  $\sigma_{ppc}$  i  $\sigma_{ph}$  per a il·luminacions de 60 s de durada i temperatures entre 30 i 100°C. En els tres casos s'ha observat un comportament activat amb la temperatura, amb energies d'activació de 0.60, 0.51 i 0.03 eV respectivament (per al càlcul de les energies d'activació només s'han considerat les mesures entre les temperatures de 30 i 100°C en els tres casos).

La diferència entre les energies d'activació dels estats A i PPC és de 0.09 eV, inferior a la reportada per Fangqing *et al.* per a multicapes a-Si:H/a-Si<sub>0.75</sub>C<sub>0.25</sub>:H [Fangqing *et al.* 1987]. El fet que l'energia d'activació sigui menor en l'estat PPC que en l'estat il·luminat suggereix un lleuger efecte de dopatge tipus n provocat pels portadors fotogenerats en il·luminar.

Podem concloure que, malgrat l'origen de la PPC en multicapes a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H no és encara del tot clar, hi ha diversos factors que cal tenir presents a l'hora de trobar una explicació plausible. Entre aquests factors cal destacar la recombinació en els estats d'interfície durant la il·luminació, l'atrapament dels portadors fotogenerats separats espacialment en centres profunds i altres efectes metastables com els defectes fotoinduïts.

## V.4. CONDUCCIÓ TRANSVERSAL

La conductivitat transversal (en la direcció perpendicular a les estructures multicapa), com ja s'ha esmentat en la introducció d'aquest capítol, és un dels temes que més sovint ha estat emprat per evidenciar la presència de fenòmens quàntics en les multicapes, encara que, normalment, els estudis no s'han centrat en estructures multicapa, sinó en un sol pou obtingut amb una capa molt prima de a-Si:H (de l'ordre d'algunes desenes d'Å) situada entre dues capes també primes d'un material de gap gran (a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H o a-SiN<sub>x</sub>:H), i immerses totes tres capes en una estructura del tipus n-i-n, p-i-p, o p-i-n.

El limitar-se a aquest tipus d'estructures doble barrera en lloc d'una multicapa sencera té com objectiu el simplificar el problema, ja que si hi ha fenòmens quàntics tals com l'aparició de nivells discrets en el pou, aquests ja han d'aparèixer en una estructura d'aquest estil.

Mentre que en les superxarxes cristal·lines la presència d'aquests fenòmens no és qüestionable, en les multicapes de semiconductors amorfs això ja no resulta tan evident, puix els recorreguts lliures són molt petits (els càlculs més optimistes els estimen en uns 10 Å), i ja hem vist la dificultat d'obtenir pous perfectes de gruixos molt petits.

En les superxarxes cristal·lines els fenòmens ressonants en les estructures amb doble barrera es tradueixen en l'aparició de zones amb una resistència diferencial negativa en les característiques  $I(V)$ , corresponents als valors del camp aplicat que fan que no hi hagi un estat dels que s'han creat en el pou quàntic que permeti que els portadors circulin a través d'ell. Un cop el camp ha assolit el valor necessari per fer que els portadors trobin un nou estat permès en el pou, la intensitat augmentarà novament [Lippens *et al.* 1989].

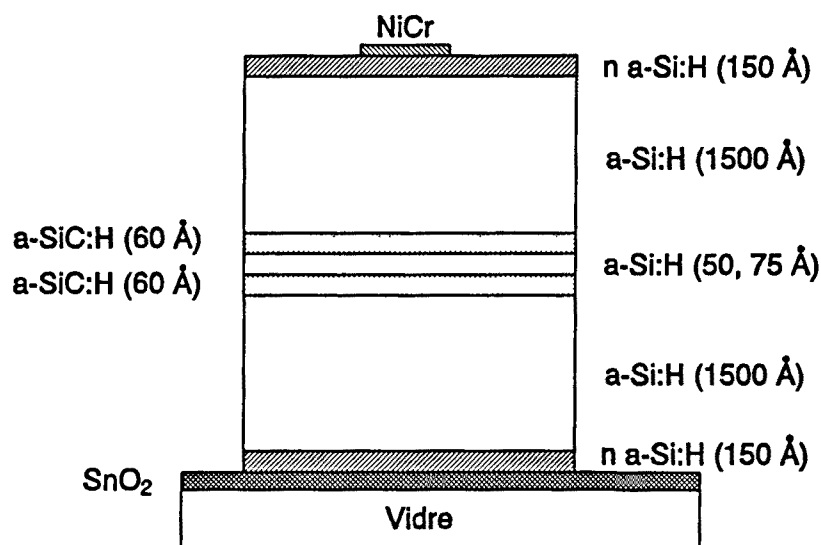
En les multicapes de semiconductors amorfs, no serà tan evident la presència d'aquestes zones de resistència diferencial negativa, ja que, a més de la discussió sobre si és possible o no la presència de nivells discrets d'energia en el pou, caldria considerar l'efecte del desordre dels amorfs en aquests hipotètics nivells, produint possiblement un eixamplament d'aquests. Per aquest motiu, sovint s'ha defensat que l'únic que es pot produir són lleugeres inflexions en la característica  $I(V)$ , sense que arribin a detectar-se les zones amb resistència diferencial negativa. Alguns autors han afirmat la detecció de zones d'aquest estil [Pereyra *et al.* 1989] encara que posteriorment, ells mateixos han relativitzat el resultat atribuint-lo

a un efecte de la mesura [Carreño *et al.* 1989].

Aquestes inflexions han estat detectades per diferents grups [Miyazaki *et al.* 1987; Pereyra *et al.* 1987; Nebel *et al.* 1988; Arsenault *et al.* 1991], per la qual cosa ningú no posa en dubte la seva existència. El que sí està passant darrerament és que l'origen d'aquestes inflexions no es veu tan clar i s'hi han trobat altres explicacions a més de la usual en termes de fenòmens quàntics de ressonància [Carreño *et al.* 1989; Arsenault *et al.* 1991].

En el present treball s'ha intentat reproduir el resultat d'altres autors amb les característiques  $I(V)$  de dobles barreres, veient si podem obtenir cap tipus de comportament anòmal en aquestes característiques i trobar-li algun tipus d'explicació.

Per realitzar les mesures d'estructures dobles barreres hem dipositat en una mateixa descàrrega dues estructures n-i-n amb dos gruixos diferents de a-Si:H, esquematitzades a la figura V.28.

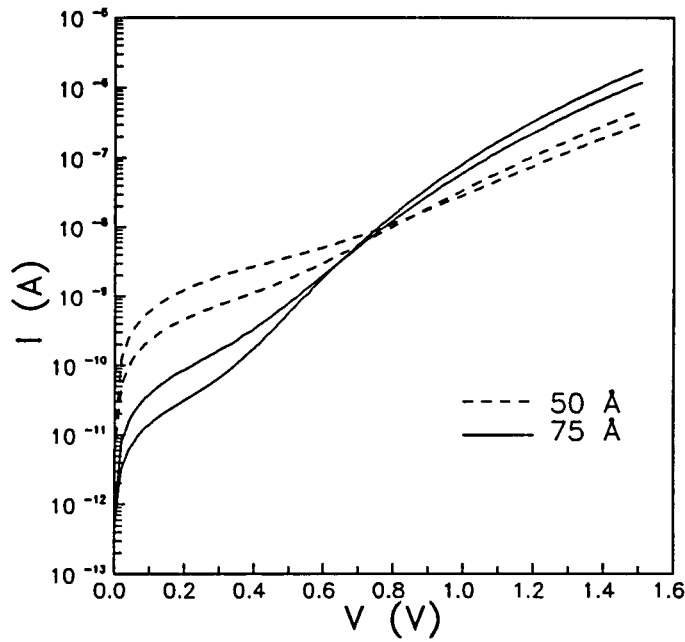


**Figura V.28.** Esquema de les estructures amb doble barrera utilitzades per a les mesures elèctriques en la direcció perpendicular.

Els materials emprats per al dipòsit han estat els de referència de les sèries 2, 3 i 5.1, ja que les diferències de gap són prou importants com per produir efectes quàntics. L'ús d'una estructura n-i-n ve motivat per l'esquema d'alineament habitual entre el a-Si:H i el a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H (amb les bandes de valència pràcticament alineades i tota la diferència de gaps acumulada en la banda de conducció), de manera que sigui segur que la conducció es produeix bàsicament per electrons.



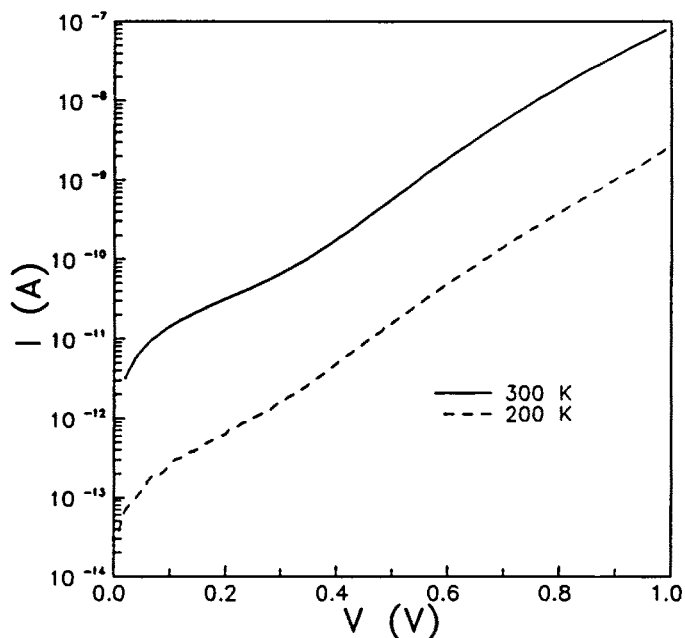
A la figura V.29 es presenten les característiques  $I(V)$  en fosc de quatre estructures barrera corresponents dues a un gruix del pou i dues a l'altre. Hom pot veure com la reproduïbilitat entre diferents estructures sobre un mateix substrat no és gaire bona, encara que els trets generals de les característiques es conserven.



**Figura V.29.** Característiques  $I(V)$  en fosc de quatre estructures amb doble barrera com les de la figura V.28. Dues d'elles presenten una amplada del pou de 50 Å i dues de 75 Å.

Tant en les estructures d'un gruix com en les de l'altre apareixen les inflexions detectades per altres autors. En les mostres de 50 Å aquestes inflexions apareixen al voltant d'una tensió de 0.6 V, mentre que en les 75 Å apareixen al voltant de 0.4 V. Aquest fet seria coherent amb la presència de fenòmens quàntics de ressonància, encara que en cap cas s'observa cap zona amb resistència diferencial negativa, ja que amb el model de Kronig-Penney és d'esperar que els primers nivells permesos apareguin més lluny del fons del pou com més prim sigui aquest.

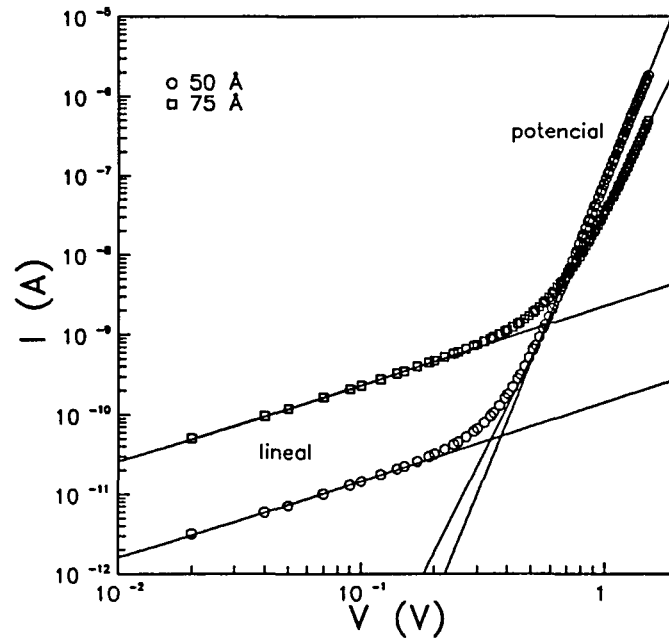
S'ha mesurat una de les mostres a més baixa temperatura per tal de veure si aquestes inflexions es fan més evidents. A la figura V.30 es presenta la característica  $I(V)$  a temperatura ambient i a 200 K i, tret d'un soroll més elevat en la mesura ocasionat per la major resistència de la mostra a baixa temperatura, no s'observa cap diferència en els trets fonamentals de la característica, la inflexió apareix en la mateixa zona i tampoc apareix cap zona amb resistència diferencial negativa.



**Figura V.30.** Característiques  $I(V)$  en fosc d'una mateixa estructura doble barrera amb 50 Å de pou a dues temperatures. Tret de la diferència en el nivell de conductivitat no s'observen variacions apreciables.

Per tal d'analitzar amb més cura els resultats obtinguts i les variacions que es produeixen en les característiques  $I(V)$  de les nostres estructures s'ha representat en una gràfica logarítmica en lloc de semilogarítmica una mostra de cada gruix. Aquesta representació es troba a la figura V.31.

En aquesta figura s'observen per les dues mostres dues zones ben diferenciades pel seu comportament. Hi ha una primera zona que correspon a les tensions més petites i que presenta un comportament pràcticament lineal. Aquesta zona lineal pot ser atribuïda a un comportament òhmic de l'estructura. Del pendent d'aquesta zona podem treure la seva resistència. Pensant en els ordres de magnitud de les conductivitats del a-Si:H i del a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H tota la resistència mesurada pot ser atribuïda a les dues capes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H. Suposant això obtindríem un valor per a la conductivitat en aquesta zona òhmica de l'ordre de 10<sup>-13</sup>-10<sup>-14</sup> S/cm tant en una mostra com en l'altra. Aquest valor tot i ser uns quatre o cinc ordres de magnitud inferior al del a-Si:H (cosa que referma la nostra hipòtesi sobre la caiguda de tensió bàsicament en el a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H), és molt més gran que la conductivitat que hom podria esperar dels valors de  $\sigma_0$  i  $E_{act}$  que s'havien obtingut per al a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H. A partir d'aquests valors (1.9 S/cm i 1.13 eV), la conductivitat per estats estesos esperada per al



**Figura V.31.** Representació en gràfica logarítmica per a dues estructures doble barrera amb gruixos diferents del pou. En totes dues es poden distingir dos tipus de comportament: lineal i potencial.

$a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  (seguint l'equació V.1) seria de l'ordre de  $10^{-19}$  S/cm. La diferència de 5 ordres de magnitud entre la conductivitat esperada i l'estimada del pendent de la zona òhmica de la característica  $I(V)$  és deguda segurament a que la representació d'Arrhenius d'aquest material, si fos mesurable experimentalment, es corbaria per la presència del mecanisme de *hopping* amb una llei  $T^4$ . Per tant, del valor del pendent en la zona òhmica, podem inferir que possiblement la conducció en el  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  a temperatura ambient és produïda per *hopping*.

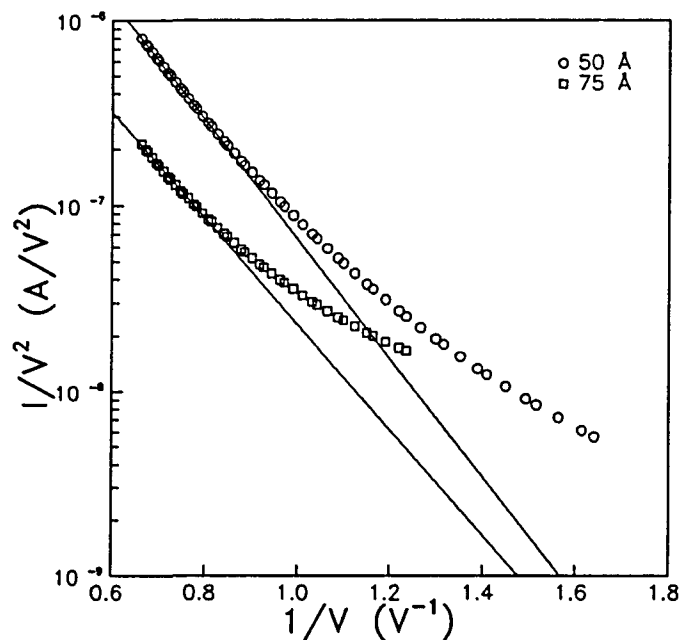
La segona zona presenta un comportament que podria ser potencial (lineal en la gràfica logarítmica), encara que distingir entre un comportament exponencial i potencial es fa molt difícil en un rang tant petit de tensions. De tota manera, si suposem potencial el comportament en aquesta zona de la característica  $I(V)$ , obtenim de l'ajust d'aquesta zona uns valors de l'exponent entre 6 i 8. Aquest tipus de comportament, anomenat superlineal [Overhof i Thomas 1989] ha estat trobat també en altres tipus d'estructures, i es considera com un règim de transició entre l'òhmic, amb una característica lineal, i el propi dels corrents limitats per càrrega d'espai (SCLC), amb un comportament  $I \propto V^2$  [Šmíd *et al.* 1985; Overhof i Thomas 1989]. No quedaria exclosa la possibilitat d'existència de *tunneling*, però sense fenòmens de ressonància, a través de les barreres de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ . Segons alguns

autors [Yoshimoto *et al.* 1986; 1989] el *tunneling* a través del a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H presentaria un comportament del tipus:

$$J \propto E^2 \exp\left[-4(2m^*)^{1/2}(2\Phi_B)^{3/2}/3q\hbar E\right] \quad (V.5)$$

on  $J$  és la densitat de corrent,  $E$  és el camp,  $\phi_B$  és l'alçada efectiva de la barrera per al *tunneling*,  $m^*$  és la massa efectiva,  $\hbar$  és la constant de Planck i  $q$  és la càrrega de l'electró.

Representant en gràfica semilogarítmica  $I/V^2$  en funció de  $1/V$  (vegeu figura V.32), hom hauria d'obtenir un comportament exponencial (lineal en la representació) a partir del qual poder extreure una estimació per a l'alçada de la barrera a la conducció per túnel.



Hom pot veure com el comportament no és prou clar com per afirmar l'existència d'efecte túnel. En tot cas, considerant els valors dels ajustos representats, les alçades de les barreres que s'obtindrien amb una massa efectiva igual a la meitat de la massa de l'electró lliure (el promig de les masses efectives en les diferents direccions cristal·logràfiques del c-Si) serien de 0.12 i 0.13 eV per a les mostres amb barreres de 50 i 75 Å respectivament. Tot i l'orientatiu d'aquests valors, són clarament inferiors a la diferència de gaps dels dos materials. Aquest fet, juntament amb l'allunyament del comportament previst per l'equació V.5 fan que sigui qüestionable la presència d'aquest efecte, tot i que els valors dels camps aplicats són prou elevats (de l'ordre de  $10^6$  V/cm, considerant que tota la resistència cau al

a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) com perquè es produís aquest efecte túnel [Sze 1985].

Tot això ens fa creure que les petites inflexions observades en les característiques  $I(V)$  presentades en gràfica semilogarítmica (figures V.29 i V.30) no són degudes a un fenomen de conducció ressonant, sinó més aviat a un canvi en el mecanisme de conducció dominant en la mostra, cosa plausible si pensem en els camps elevats que s'arriben a aplicar amb només algunes dècimes de volt. Malauradament no sembla gaire clar de quin tipus de mecanisme es tracta.

En aquest sentit trobem molt més encertada l'explicació proposada per Arsenault i col·laboradors [Arsenault *et al.* 1991] en termes de canvis de mecanismes de conducció que no les altres explicacions en termes de fenòmens d'efecte túnel ressonant, potser més espectaculars, però menys creïbles des d'un punt de vista fonamental.

## V.5. REFERÈNCIES

- B. Abeles i T. Tiedje. *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 2003.
- C.J. Arsenault, M. Meunier, M. Beaudoin i B. Movaghar. *J. Non-Cryst. Solids* **137&138** (1991) 1111.
- J.M. Asensi. Tesi Doctoral (en preparació). Universitat de Barcelona (1993).
- S.C. Awargal i S. Guha. *Phys. Rev. B* **32** (1985) 8469.
- N. Bernhard i G.H. Bauer. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **258** (1992) 541.
- J. Bertomeu, J. Puigdollers, J.M. Asensi, J. Andreu i J.C. Delgado. *Thin Solid Films* (1993) (en premsa).
- M.N.P. Carreño, I. Pereyra, A. Komazawa i A.T. Arasaki. *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 762.
- I. Chen. *Phys. Rev. B* **32** (1985) 885.
- K.J. Chen, G.M. Mao, Z.F. Li, H. Chen, J.F. Du i X.R. Chang. *Thin Solid Films* **163** (1988) 55.
- M. De Seta, P. Fiorini, F. Evangelisti i A. Armigliato. *Superlattices and Microstructures* **5** (1989) 149.
- Z. Fangqing, X. Xixiang i C. Guanghua. *Phys. Stat. Sol. (a)* **99** (1987) 165.
- A. Hamed i H. Fritzsche. *Phil. Mag. B* **63** (1991) 33.
- M. Hundhausen i L. Ley. *Phys. Rev. B* **32** (1985) 6655.
- N. Ibaraki i H. Fritzsche. *Phys. Rev. B* **30** (1984) 5791.
- N. Ibaraki i H. Fritzsche. *Phil. Mag. B* **54** (1986) 523.
- Y.L. Jiang i H.L. Hwang. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2434.
- Y.L. Jiang i H.L. Hwang. *IEEE Trans. Electron Devices* **36** (1989) 2816.
- J. Kakalios i H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1602.
- J. Kakalios, H. Fritzsche i N. Ibaraki. *J. Non-Cryst. Solids* **66** (1984) 339.
- J. Kasaneva. Tesi Doctoral. Universitat de Barcelona (1990).
- M.L. Knotek, M. Pollak, T.M. Donovan i H. Kurtzman. *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 853.
- H. Koinuma, M. Kawasaki i K. Fueki. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **95** (1987) 387.
- D. Lippens, L. De Saint Pol, R. Bouregba, P. Mounaix i T. Vinchon. *Revue Phys. Appl.* **24** (1989) 17.

- S. Miyazaki, Y. Ihara i M. Hirose. *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 125.
- S. Miyazaki, K. Yamada i M. Hirose. *J. Non-Cryst. Solids* **137&138** (1991) 1119.
- N.F. Mott i E.A. Davis. "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd ed., (Clarendon Press, Oxford 1979).
- C.E. Nebel, F. Kessler, G. Bilger, G.H. Bauer, Y.L. Jiang, H.L. Hwang, K.C. Hsu i C.S. Hong. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **118** (1988) 361.
- H. Overhof i P. Thomas. "Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors" (Springer Tracts in Modern Physics, vol. 114), 1st ed. (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1989).
- I. Pereyra, M.N.P. Carreño, R.K. Onmori, C.A. Sasaki, A.M. Andrade i F. Alvarez. *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 871.
- I. Pereyra, M.N.P. Carreño i F. Alvarez. *J. Non-Cryst. Solids* **110** (1989) 175.
- N. Porras-Montenegro i E.V. Anda. *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6706.
- J. Puigdollers. Treball d'investigació. Universitat de Barcelona (1991).
- V. Šmíd, J.J. Mares, L. Štourač i J. Krištofik. A: "Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors", Ed. D. Adler i H. Fritzsche (Plenum, New York 1985), p. 483.
- D.L. Staebler i C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 292.
- R.A. Street, J. Kakalios i T.M. Hayes. *Phys. Rev. B* **34** (1986) 3030.
- R.A. Street. "Hydrogenated amorphous silicon", 1st ed. (Cambridge University Press, Cambridge 1991).
- S.M. Sze. "Semiconductor devices, physics and technology", 1st ed. (John Wiley & Sons, New York 1985).
- T. Tiedje i B. Abeles. *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 179.
- R. Tsu. *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 708.
- H. Ugur i H. Fritzsche. *J. Non-Cryst. Solids* **77&78** (1985) 1085.
- M. Yoshimoto, K. Du, T. Fuyuki i H. Matsunami. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L21.
- M. Yoshimoto, T. Fuyuki i H. Matsunami. *Phil. Mag. B* **60** (1989) 89.
- D.H. Zhang i D. Haneman. *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1591.
- Z. Zhang, R. Cheng i H. Fritzsche. *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 923.





**Capítol VI:**  
**APLICACIONES DE LES MULTICAPES**



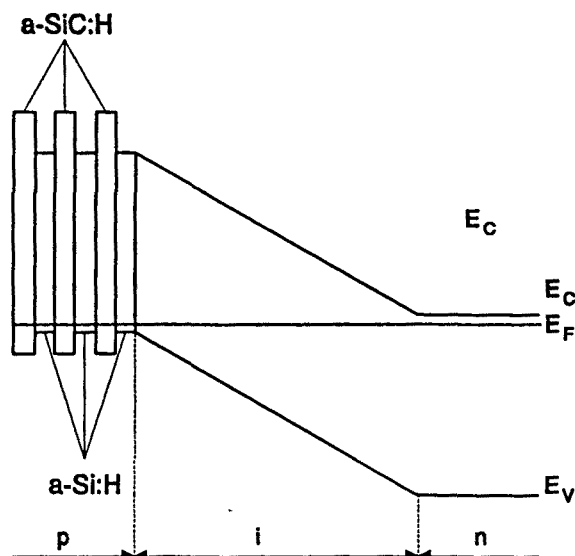
## VI.1. INTRODUCCIÓ

Poc temps després d'iniciar-se la recerca en el camp de les multicapes de semiconductors amorfs, a la vista de les millores substancials que s'havien aconseguit en molts dels dispositius basats en el silici amorf amb la utilització d'alguns dels aliatges propers, es va pensar en l'aprofitament de moltes de les propietats de les multicapes de semiconductors amorfs per substituir les capes d'aliatge en algun dispositiu per tal de millorar el seu funcionament.

L'ús d'estructures multicapa suposa un nombre superior de paràmetres a variar a l'hora d'obtenir unes propietats requerides, per la qual cosa, lluny de comportar dificultats addicionals, dóna un major grau de llibertat i permet obtenir un ampli rang de valors per a una mateixa propietat, variant només paràmetres geomètrics. Aquest fet hauria de permetre el disseny de materials amb combinacions de propietats elèctriques i òptiques difícilment assolibles amb un aliatge.

Les primeres aplicacions de les estructures multicapa de semiconductors amorfs foren reportades simultàniament l'any 1985 per dos grups importants dins del camp fotovoltaic: el de Sanyo [Tsuda *et al.* 1985] i el de Solarex [Arya *et al.* 1985]. En aquestes primeres publicacions, es proposava l'ús d'estructures multicapa  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  per substituir les capes dopades p en estructures p-i-n, per tal de millorar la resposta espectral en les cèl·lules solars de  $a\text{-Si:H}$  (vegeu figura VI.1).

L'any següent es reportaven a càrrec dels mateixos autors rendiments al voltant del 10.5%, però amb una resposta espectral en la zona d'alta energia molt superior a la de les cèl·lules sense multicapa [Nakano *et al.* 1986]. El grup de Solarex proposava també la substitució de la capa n per una estructura multicapa dopada convenientment, i reportava rendiments de 10.86% per a cèl·lules amb multicapa només a la zona p, i de 10.74% per a cèl·lules on les dues zones dopades havien estat substituïdes per multicapes [Arya *et al.* 1986]. En la mateixa línia d'aplicacions en el terreny fotovoltaic, existeixen altres publicacions, totes elles basades en la substitució de la capa p per una multicapa  $a\text{-Si:H/a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  [Kuвано *et al.* 1987; Tsuda *et al.* 1987; Tarui 1990; Matsuoka *et al.* 1990], o altres en que es proposa la substitució de la capa p per una multicapa  $a\text{-Si:H/a-SiN}_x\text{:H}$  i la n per una multicapa  $a\text{-Si:H/a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  [Varonides i Rothwarf 1991].

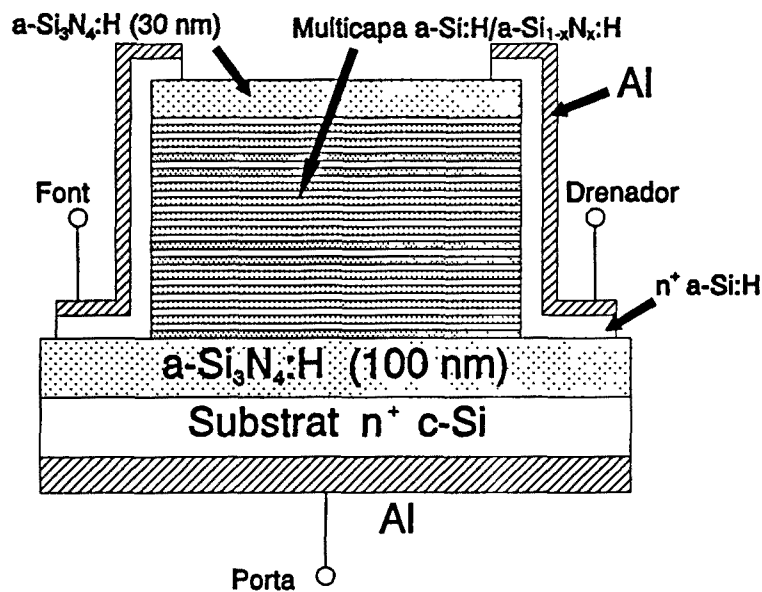


**Figura VI.1.** Esquema de l'estructura de bandes en una cèl·lula de silici amorf amb una multicapa com a zona n [Nakano *et al.* 1986].

Amb alguns refinaments addicionals com són la incorporació d'interfícies graduals entre la zona intrínseca i la dopada n s'han assolit rendiments del 12.00% [Tanaka *et al.* 1989]. Un dels valors més alts per a l'eficiència reportats fins al moment per a cèl·lules p-i-n (13.02%) correspon a una cèl·lula on la finestra ha estat realitzada amb una multicapa a-Si/a-C [Miyachi *et al.* 1992].

Un dels altres dispositius als que aviat es van aplicar les multicapes de semiconductors amorfs van ser els transistors d'efecte de camp en capa fina (TFT) [Tsukude *et al.* 1987a, 1987b]. Aquests dispositius (vegeu figura VI.2) presenten moltes aplicacions potencials en pantalles de quars líquid, i, de fet, les primeres aplicacions en aquest camp, encara que sense incloure estructures multicapa, ja són comercialitzades.

En els transistors en capa fina les estructures multicapa a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H són utilitzades com a capa activa o canal, aconseguint una mobilitat molt més elevada que en transistors on el canal és una capa homogènia de a-Si:H (per exemple 0.87 cm<sup>2</sup>/Vs front a 0.16 cm<sup>2</sup>/Vs [Tsukude *et al.* 1987b]), i una relació entre corrents ON/OFF molt més elevada que en TFTs sense multicapa (3×10<sup>6</sup> front 2×10<sup>5</sup> [Tsukude *et al.* 1987b]), diferència atribuïda a que, en el cas de TFTs amb multicapa, el corrent OFF és molt més petit pel menor gruix efectiu de a-Si:H, mentre que el corrent ON és més elevat per ser més gran la mobilitat. Encara que les propietats d'aquests dispositius són atribuïdes pels seus autors a

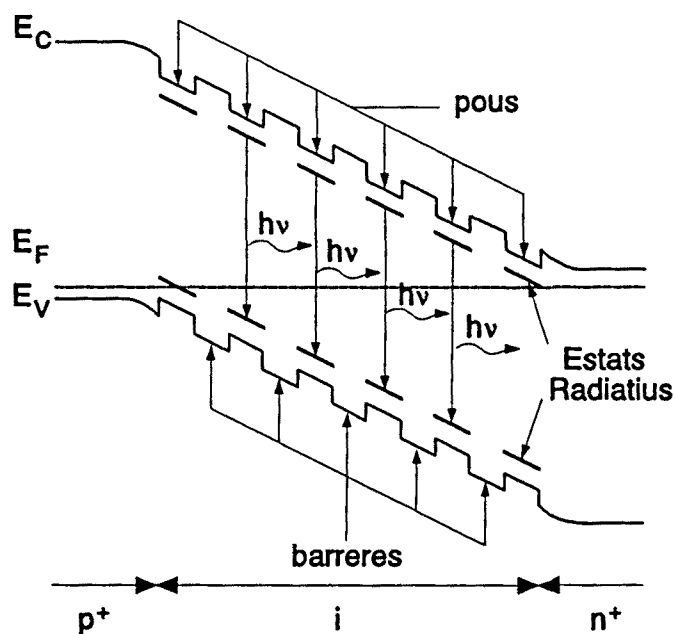


**Figura VI.2.** Esquema d'un transistor en capa fina (TFT) on el canal ha estat substituït per una multicapa a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H [Tsukude *et al.* 1987a].

efectes de tipus quàntic, en una publicació posterior [Reita *et al.* 1990] s'estudien teòricament els mateixos resultats i es fa un tractament clàssic a partir de l'equació de Poisson explicant perfectament els resultats. En aquesta publicació els autors conclouen que malgrat la millora de les propietats dels transistors incorporant una estructura multicapa, es poden obtenir resultats molt similars amb transistors que utilitzin un canal de a-Si:H molt prim, solució tecnològicament molt més simple.

Els díodes emissors de llum (LEDs) han estat una de les altres aplicacions de les estructures multicapa reportades. Aquesta aplicació ja havia estat suggerida per alguns autors [Hirose i Miyazaki 1987; 1989], però no ha estat reportada per primera vegada fins fa poc [Chen *et al.* 1991]. Els díodes emissors de llum fabricats amb semiconductors amorfs presenten un avantatge important i és la possibilitat d'obtenir diferents longituds d'ona segons el gap del material, que pot ser variat fàcilment canviant la composició de l'aliatge. Els materials més adients per fer LEDs són el a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H i el a-SiN<sub>x</sub>:H, ambdós amb un gap prou gran com per emetre en el tot el rang visible. El a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H ja havia estat utilitzat diverses vegades per a LEDs [Kruangam *et al.* 1985], i s'havien anat proposant diferents modificacions per tal de millorar la intensitat, així com la resposta espectral del dispositiu [Kruangam 1991]. Una de les maneres d'augmentar l'eficiència del procés

d'electroluminescència és la introducció d'una estructura multicapa en el dispositiu. Els LEDs en capa fina estan constituïts per un diode p-i-n, però, normalment, amb les capes dopades formades per algun aliatge de carboni que redueixi al màxim l'absorció de la radiació que s'emet en la zona intrínseca. Mitjançant la substitució de la zona intrínseca per una multicapa a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H/a-Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub>:H s'aconsegueix un material amb un gap controlable dins de l'espectre visible, a la vegada que es redueix el llindar de voltatge necessari per aconseguir l'electroluminescència (fet atribuït a l'efecte túnel), es millora l'eficiència d'injecció (fet atribuït a una acumulació de portadors en el material pou) i s'incrementa la vida mitja dels portadors i la seva mobilitat [Chen *et al.* 1991].



**Figura VI.3.** Esquema de les bandes en un diode emissor de llum on la zona intrínseca ha estat substituïda per una multicapa [Hirose i Miyazaki 1987].

Finalment, la darrera aplicació reportada de les estructures multicapa han estat els fotodiodes d'allau i fototransistors. Només hi ha un grup que hagi reportat aquest tipus d'aplicacions amb l'ús de multicapes en els dispositius, i recentment han publicat una revisió sobre el seu treball en aquest camp on comparen les característiques dels diferents dispositius entre sí i amb els dispositius anàlegs sense utilitzar multicapes [Chang *et al.* 1991]. Pel seu elevat guany òptic, per la possibilitat de modificar la resposta espectral i pel temps de resposta d'aquests dispositius, ambdós permeten la seva utilització com a detectors de llum, encara que fins al moment no han estat aplicats en aquest camp.

En el cas dels fototransistors (PT) de silici amorf, aquests estan constituïts per una estructura metall/ $n^+$ /i/ $p^+$ /i/ $n^+$ /ITO (òxid d'estany i indi: conductor transparent)/vidre, on les capes dopades i les intrínseques estan formades per a-Si:H [Wu *et al.* 1985]. En aquesta estructura la primera capa  $n^+$  actua com a emissor, la capa  $p^+$  com a base i la segona capa  $n^+$  com a col·lector. Existeix una variant sobre aquests dispositius que és l'anomenada fototransistors d'heterounió (HPT) [Chang *et al.* 1987] i consisteix en substituir les tres primeres capes  $n^+$ /i/ $p^+$  per una estructura idèntica, però basada en  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  en lloc de a-Si:H, i eliminar la segona capa n. Finalment, la variant del dispositiu que inclou una multicapa (SHPT) [Wu *et al.* 1991], presenta una estructura idèntica a la del HPT, però substituint la segona zona intrínseca per una capa de a-Si:H de gruix més petit i una multicapa a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H. A la figura VI.4 es presenta un esquema d'aquestes tres variants de fototransistor.

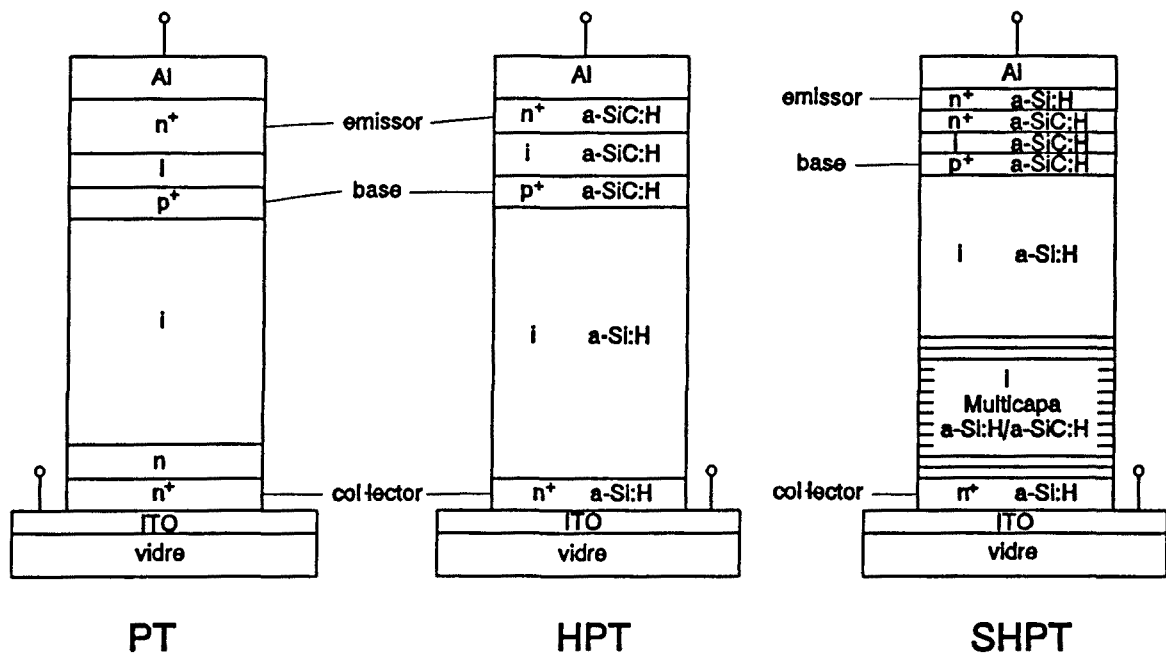
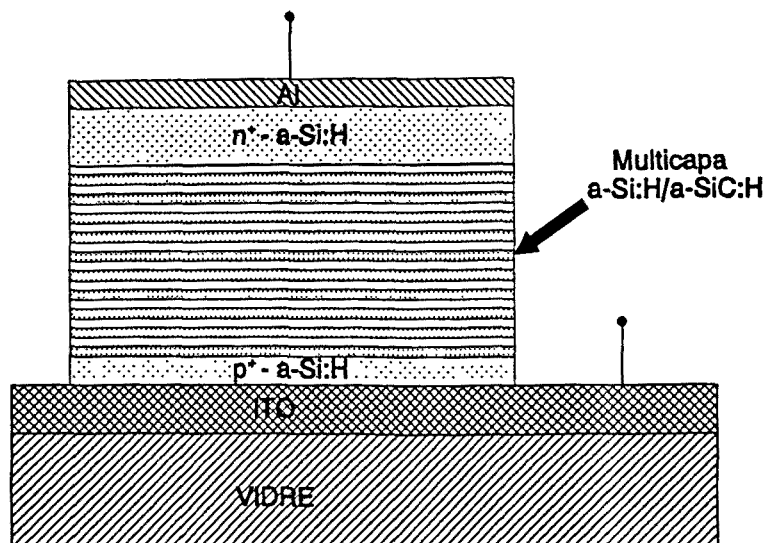


Figura VI.4. Esquema de la secció transversal de tres fototransistors (PT, HPT, SHPT) [Chang *et al.* 1991] (els gruixos de cada capa no estan a escala real).

La capa dopada  $p^+$  que actua com a base és prou prima com per buidar-se totalment de portadors lliures, aconseguint tenir en el diagrama de bandes un potencial de tipus triangular que permet acumular forats en aquesta zona. La carrega positiva acumulada a la base reduirà l'alçada de la barrera per als electrons, fent que pugui augmentar l'emissió termoiònica d'electrons de l'emissor al col·lector. La llum, que incideix sobre el col·lector

a través del substrat de vidre i de la capa d'òxid conductor transparent, serà absorbida bàsicament en la primera zona intrínseca. Depenent de la polarització aplicada entre l'emissor i el col·lector i dels gruixos de les diferents capes es pot seleccionar la resposta espectral del fototransistor.



**Figura VI.5.** Esquema d'un fotodiode d'allau (SAPD) on la zona intrínseca s'ha substituït per una multicapa a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H [Jwo *et al.* 1988].

L'altre dispositiu susceptible de ser utilitzat com fotodetector és el fotodiode d'allau (APD). Aquest dispositiu està format per una estructura  $p^+$ -i- $n^+$  dipositada també sobre un òxid conductor transparent i treballa sota condicions de polarització en inversa. Aquest dispositiu pot modificar-se substituint la zona intrínseca per una multicapa a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H (SAPD) [Jwo *et al.* 1988] (vegeu figura VI.5), presentant un millor comportament. La multiplicació del corrent per l'efecte d'allau es produeix pel confinament espacial dels portadors i per les diferències entre les discontinuïtats de la banda de valència i de conducció entre els materials. Aquestes diferències fan que la ionització per impacte d'electrons ( $\alpha$ ) sigui molt més gran que la produïda pels forats ( $\beta$ ), i que es produeixi un efecte d'allau iniciat per l'injecció d'electrons. Una variant dels fotodiodes d'allau són els *Reach-Through Avalanche Photodiodes* (RAPD) que consisteixen en una estructura  $p^+$ /i/ $p^+$ /i/ $n^+$ , i que també han estat modificats amb la introducció d'una multicapa en substitució de la segona capa intrínseca (SRAPD). La incorporació de la primera capa intrínseca, on el camp serà més



petit, permet controlar millor el temps de resposta i fer que les variacions en el factor multiplicatiu siguin més suaus amb la polarització [Hong *et al.* 1990a; 1990b].

En el present capítol es presenten alguns resultats preliminars de l'aplicació d'estructures multicapa a finestres de cèl·lules solars i els resultats d'un estudi fet sobre fotodiodes d'allau del tipus SAPD i SRAPD [Bertomeu *et al.* 1992].

## VI.2. APLICACIÓ A FINESTRES DE CÈL·LULES SOLARS

A partir de l'experiència existent en el nostre laboratori en la preparació i caracterització de cèl·lules solars basades en el a-Si:H [Asensi 1993], es va pensar en la possibilitat d'assajar les multicapes obtingudes en el mateix reactor com a material per a la finestra d'una cèl·lula p-i-n. La nostra intenció no és estudiar a fons aquest tipus de finestres i realitzar un procés d'optimització dels dispositius amb finestres del tipus multicapa, sinó simplement presentar algun resultat de cèl·lules amb finestra multicapa i demostrar que aquest és un camp potencial d'aplicació per a les multicapes a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

Per aquest motiu s'ha dissenyat només un dispositiu p-i-n, amb uns paràmetres tecnològics optimitzats per a la zona intrínseca i per a la zona dopada n, a partir de l'experiència del laboratori i s'hi ha afegit una zona dopada p constituïda per una multicapa a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H/a-Si:H,B amb un gruix total similar al típic d'un dispositiu p-i-n. La primera capa dipositada (per la qual incidirà la llum) és de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, essent la capa de a-Si:H,B la que està en contacte amb la zona intrínseca de la cèl·lula.

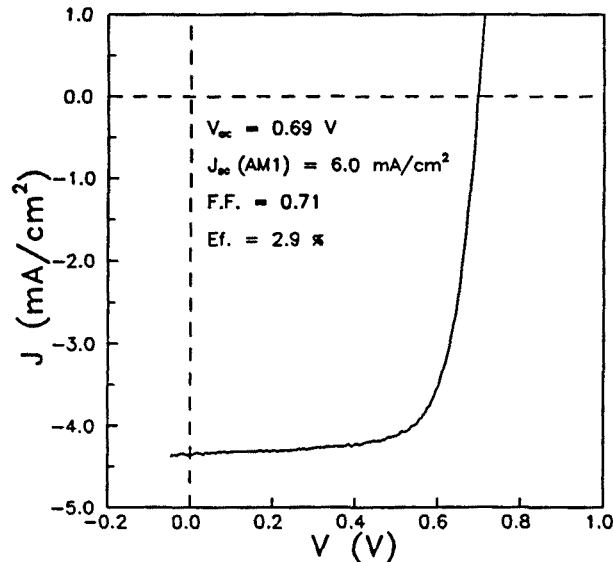
Els gruixos de la multicapa són 30 Å per a la capa a-Si:H,B i 10 Å per a la capa a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, amb un total de 3 bicapes (això fa un gruix total per a la finestra de 120 Å). El gruix de la zona intrínseca ha estat de 3400 Å, mentre que el de la zona n ha estat de 340 Å. Entre el dipòsit de la zona dopada p (multicapa) i la zona intrínseca s'ha mantingut en la cambra un plasma de SiH<sub>4</sub> amb els substrats amagats per tal de soterrar el material dopat que s'ha dipositat sobre les parets de la cambra i així evitar la posterior contaminació de la zona intrínseca.

La cèl·lula s'ha obtingut dipositant el dispositiu p-i-n esmentat sobre un substrat de vidre amb una capa d'òxid conductor transparent (SnO<sub>2</sub>), per realitzar el contacte sobre la cara p, i metal·litzant posteriorment la cara n evaporant-hi crom i or. La superfície de la zona metal·litzada és el que determinarà el tamany del dispositiu. En el nostre cas, la metal·lització s'ha realitzat amb una màscara de 5 mm × 5 mm, donant per a la cèl·lula una superfície de 0.25 cm<sup>2</sup>.

La caracterització de la cèl·lula ha consistit en la mesura de la seva característica I(V) sota unes condicions d'il·luminació semblants a les solars (aconseguides amb la llum d'una làmpada halògena filtrada amb aigua i amb un filtre d'infrarojos Corning 1-62), i la mesura de la seva resposta espectral per tal de determinar l'eficiència quàntica (nombre de portadors

generats per fotó incident). Ambdues mesures s'han realitzat en l'equip de caracterització de cèl·lules del nostre laboratori [Asensi 1993].

A la figura VI.6 es troba la característica I(V) sota il·luminació d'aquest dispositiu, juntament amb els paràmetres que caracteritzen el seu comportament.



**Figura VI.6.** Característica I(V) sota il·luminació d'una cèl·lula amb finestra multicapa.

La cèl·lula obtinguda presenta una tensió en circuit obert de 0.69 V i un corrent en curt-circuit de 6.0 mA/cm<sup>2</sup>. Els altres paràmetres que la caracteritzen com a cèl·lula són el factor de forma o *fill factor*, per al qual obtenim un valor de 0.71, i l'eficiència, que en aquest cas és de 2.9 %.

Cal esmentar que malgrat la il·luminació emprada simula força bé la forma de l'espectre solar, la intensitat és lleugerament inferior, per la qual cosa cal corregir el valor del corrent per obtenir el valor del corrent en curt-circuit ( $J_{sc}$ ) per a una il·luminació AM1.

El comportament de la cèl·lula no és gaire bo, comparat a altres cèl·lules obtingudes en el nostre laboratori sense cap tipus de finestra, i, evidentment resulta molt inferior a les cèl·lules amb multicapes reportades en la bibliografia.

Si ens fixem en les característiques de la cèl·lula obtinguda, veiem que tant el factor de forma com la tensió en circuit obert presenten un valor acceptable. Possiblement jugant amb els gruixos de la zona intrínseca i optimitzant el nivell de dopatge es podria millorar el factor de forma. La tensió en circuit obert podria millorar-se dipositant-hi com a darrera capa en la finestra una capa d'aliatge i fent una interfície gradual per tal de crear un camp en la

interfície que evités la recombinació.

El principal motiu de la baixa eficiència de la cèl·lula és el baix corrent en curt-circuit. El valor d'aquest és un dels paràmetres que hom esperaria millorar amb la multicapa com a finestra. El corrent en curt-circuit és una bona mesura de l'aprofitament de la llum per la cèl·lula, i per tant relacionant amb les propietats òptiques de la finestra.

Una manera d'estudiar aquest darrer aspecte és mesurar la resposta espectral. Aquesta mesura permet saber com s'aprofita la llum que arriba a la cèl·lula, a través de l'eficiència quàntica (nombre de portadors generats per cada fotó incident d'una energia determinada), i depèn fonamentalment de les característiques de la capa per la qual incideix la llum (en el nostre cas la multicapa utilitzada com finestra). A la figura VI.7 es presenta l'eficiència quàntica que s'ha mesurat per a la cèl·lula amb finestra multicapa.

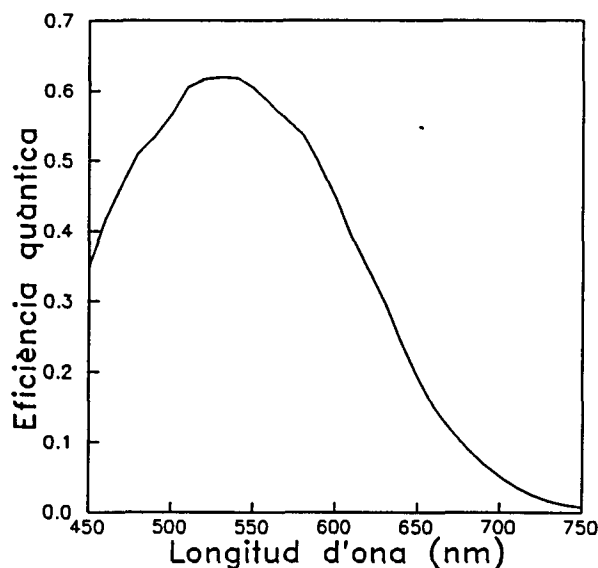


Figura VI.7. Eficiència quàntica d'una cèl·lula amb finestra multicapa.

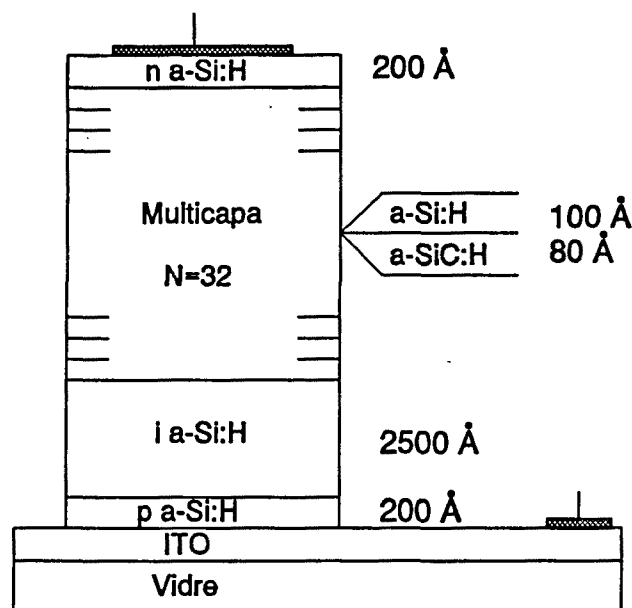
La resposta espectral obtinguda no és excessivament bona, i resulta pràcticament comparable a moltes de les obtingudes en el nostre laboratori amb finestres de a-Si:H,B. L'eficiència quàntica presenta un valor màxim de 0.62, però la seva amplada no és gaire diferent de les cèl·lules sense finestra. Possiblement modificant el gruix de la zona intrínseca podria millorar-se sensiblement aquesta resposta, fent que l'absorció en aquesta zona (i, per tant l'eficiència quàntica) fos superior, però de totes formes creiem que caldria optimitzar molt més les propietats òptiques de la finestra per millorar l'amplada de la resposta. Aquesta optimització hauria de passar per millorar la qualitat de l'aliatge, possiblement assajant altres

condicions de dipòsit que permetessin l'obtenció de gaps òptics similars, però amb un comportament elèctric millor.

Malgrat no haver obtingut cap cèl·lula comparable a les millors reportades en la bibliografia amb aquest tipus d'estructures, i ni tan sols superar moltes de les cèl·lules sense finestra dipositades en el nostre laboratori [Asensi 1993], podem dir que la cèl·lula presentada és una demostració de la viabilitat de l'ús de les estructures multicapa com a finestres de cèl·lules solars. No cal dir que un procés d'optimització de l'aliatge, dels nivells de dopatge i dels gruixos de l'estructura haurien de permetre obtenir rendiments superiors al presentat.

### VI.3. APLICACIÓ A DISPOSITIUS D'ALLAU

La segona de les aplicacions assajades per a les estructures multicapa del tipus a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H han estat els fotodiodes d'allau. S'han realitzat dispositius d'allau amb estructures p<sup>+</sup>-Multicapa-n<sup>+</sup> (anàleg al de la figura VI.5) i dispositius amb estructures p<sup>+</sup>-i-Multicapa-n<sup>+</sup> (vegeu figura VI.8) [Bertomeu *et al.* 1992].



**Figura VI.8.** Esquema d'un fotodiode d'allau amb capa intrínseca de a-Si:H corresponent a la mostra M92G07.

En tots aquests dispositius, els contactes s'han realitzat amb una capa d'òxid d'estany (SnO<sub>2</sub>) per a la zona p<sup>+</sup> i amb tres metal·litzacions successives de crom, plata i or [Asensi 1993] amb una geometria circular d'1 mm de diàmetre.

L'objectiu que hom busca amb aquests dispositius és obtenir un corrent mesurable, quan està polaritzat en invers, que pugui relacionar-se amb la quantitat de fotons incidents. Podrem parlar de fotodiode d'allau quan el corrent que es mesuri correspongui a un nombre de portadors molt més gran que els generats per la llum incident. Per aquest motiu, la caracterització d'aquests dispositius ha estat la mesura de la seva característica  $I(V)$  en invers sota diferents condicions d'il·luminació, aconseguides amb un il·luminador Schott, un filtre interferencial de 633 nm i diferents filtres neutres per atenuar la intensitat lluminosa. El rang de tensions utilitzat ha estat entre 0 i -50 V.

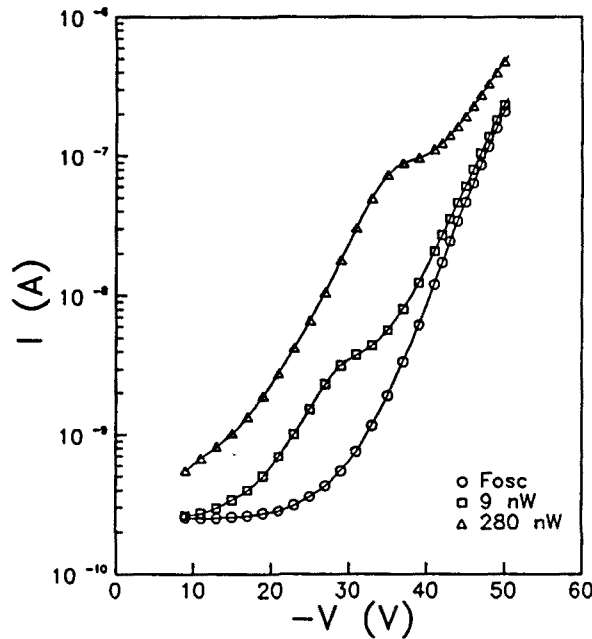
La primera característica observada en tots els dispositius és la millora del seu funcionament un cop mesurats per primera vegada i sotmesos a tensions en invers prou elevades (algunes desenes de V), reduint-se notablement el soroll en la mesura i fent-se molt més reproducible el resultat de mesures successives. Aquest comportament podria estar relacionat amb una disminució de la densitat d'estats per una reorganització de l'hidrogen en la mostra quan es sotmesa a camps elevats. Aquesta disminució es produeix normalment en tots els dispositius p-i-n a camps moderats quan simultàniament s'escalfa la mostra (*reverse thermal annealing*), però en el nostre cas, pels elevats camps, pensem que podria produir-se un efecte similar a temperatura ambient.

Un segon tret d'aquests dispositius és que toleren polaritzacions en inversa bastant superiors a les que toleren les estructures p-i-n de gruixos semblants, cosa que ens fa pensar que el fet de tenir una estructura perpendicular a la direcció del corrent dificulta la perforació dels dispositius per intensitat. Malgrat això, els fotodiodes amb estructura p<sup>+</sup>-Multicapa-n<sup>+</sup> són molt menys resistents que els que inclouen una capa intrínseca de a-Si:H entre la zona p<sup>+</sup> i la multicapa, i la pràctica totalitat dels dispositius es perforaven en arribar a guanys propers a 1. Per contra, s'han pogut mesurar alguns dispositius amb zona intrínseca, obtenint guanys òptics superiors a 1.

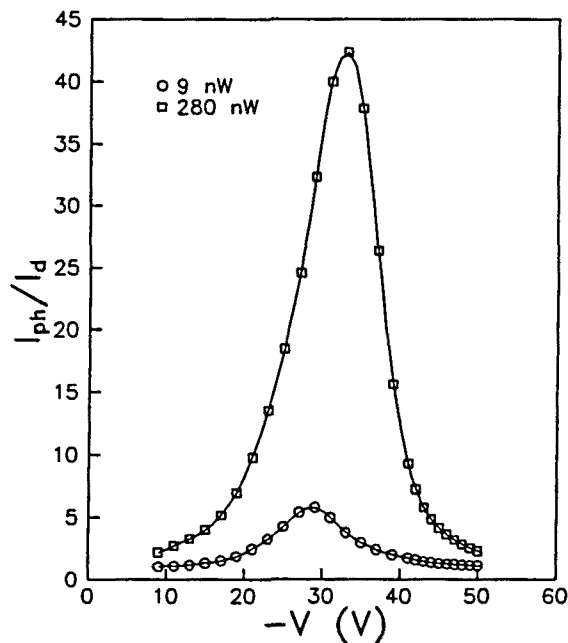
Un altre tret d'aquests dispositius és la gran dispersió dels resultats de tots els fotodiodes realitzats sobre un mateix substrat, la qual cosa ens fa pensar que hi ha una dependència molt important de la rugositat del substrat. En el nostre cas, les capes de SnO<sub>2</sub> dipositades sobre vidre són comercials i estan lleugerament texturades, cosa que pot provocar que hi hagi algunes puntes que incrementin el camp de forma important en alguns dels dispositius, fent que aquests es perforin més ràpidament.

A la figura VI.9 es presenten les característiques  $I(V)$  d'un dels dispositius amb zona intrínseca que han pogut ser mesurats amb diferents condicions d'il·luminació i amb camps elevats. En aquesta figura s'observa un increment important del corrent en fosc, possiblement ocasionat per les fuites laterals del dispositiu a partir de tensions superiors als 30 V. Pel que fa a la resposta a la il·luminació, s'aprecia un increment important del corrent que es desplaça cap a tensions en inversa més elevades en augmentar la potència d'il·luminació. Aquest fet s'evidencia més en la figura VI.10 on s'han representat els quocients de les intensitats per a les dues condicions d'il·luminació utilitzades.

Malgrat que el quocient entre les intensitats arriba a valors elevats, superiors en el



**Figura VI.9.** Característiques  $I(V)$  del fotodiode M92G07 en fosc i sota dues condicions d'il·luminació (9 i 280 nW amb  $\lambda = 633$  nm).



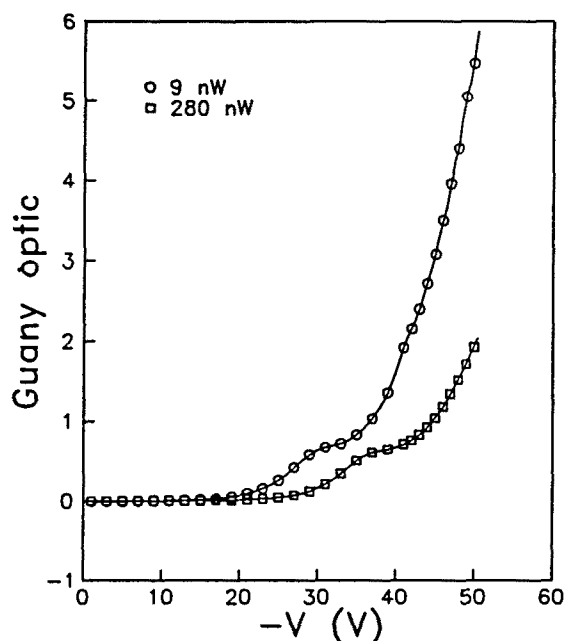
**Figura VI.10.** Quocient entre la intensitat sota il·luminació i en fosc per a dues condicions diferents (9 i 280 nW amb  $\lambda = 633$  nm).

cas de nivell d'il·luminació més gran, el paràmetre que tindrà més importància a l'hora d'avaluar el funcionament del dispositiu com a fotodiode serà el guany òptic, obtingut a partir de normalitzar el quocient de corrents sota il·luminació i en fosc, pel flux de fotons incident.



Mentre que el quocient de corrents és més elevat amb il·luminació més intensa, el guany òptic resulta més important per a una potència de 9 nW.

En la figura VI.11 es presenta el guany òptic calculat per al mateix fotodiode. Hom pot veure com per tensions prou elevades s'arriba a assolir un guany superior a 1. Per al nivell d'il·luminació més baix aquest guany arriba a un valor de 6, molt inferior als valors reportats per a aquest tipus de dispositius [Hong *et al.* 1990a; 1990b].



**Figura VI.11.** Guany òptic en funció de la polarització en invers per a les dues condicions d'il·luminació (9 i 280 nW amb  $\lambda = 633$ ) per al fotodiode M92G07.

Sota les dues condicions d'il·luminació s'observa un comportament qualitativament semblant amb una inflexió quan el guany òptic s'acosta a 1. Aquestes inflexions són degudes al corrent en invers sota il·luminació (vegeu figura VI.9). L'origen d'aquestes inflexions no és gaire clar, encara que el fet que es produeixin quan el guany s'acosta a 1, fa pensar en la possible existència d'un canvi en el mecanisme de conducció, que podria ser degut a la contribució dels portadors minoritaris a la conducció.

Això posaria en dubte l'existència real d'un efecte d'allau en els nostres fotodiodes, encara que, independentment de quin sigui el mecanisme, el seu comportament els faria útils com a fotodetectors.

S'han assajat altres condicions d'il·luminació amb longituds d'ona més curtes (435 nm), obtenint per als fotodiodes amb zona intrínseca de a-Si:H un guany òptic sempre

inferior a 1, mentre que els dispositius amb l'estructura  $p^+$ -Multicapa- $n^+$  presenten guanys òptics lleugerament superiors a 1 per a ambdues longituds d'ona (encara que, com ja s'ha esmentat, la resistència d'aquests dispositius és inferior i es perforen amb més facilitat).

## VI.4. REFERÈNCIES

- J.M. Asensi. Tesi Doctoral (en preparació). Universitat de Barcelona (1993).
- R.R. Arya, A. Catalano, J. O'Dowd, J. Morris i G. Wood. Proc. 18th IEEE PVSC, Las Vegas (1985).
- R.R. Arya, A. Catalano i J. O'Dowd. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **70** (1986) 517.
- J. Bertomeu, J. Puigdollers, J.M. Asensi, J. Andreu i J.C. Delgado. EUROSENSORS VI (1992) (no publicat).
- K.C. Chang, C.Y. Chang, Y.K. Fang i S.C. Jwo. *IEEE Electron Device Lett.* **8** (1987) 64.
- C.Y. Chang, J.W. Hong i Y.K. Fang. *IEE Proceedings-J* **138** (1991) 226.
- G.H. Chen, F.Q. Zhang, S.G. Yan. *J. Non-Cryst. Solids* **137&138** (1991) 1263.
- M. Hirose i S. Miyazaki. A: "Amorphous Semiconductor Technologies and Devices" JARECT Vol. 22. Ed. Y. Hamakawa. (OHMSHA i North Holland, Tokyo-Amsterdam 1987) p. 147.
- M. Hirose i S. Miyazaki. *IEEE Trans. Electron Devices* **36** (1989) 2873.
- J.W. Hong, Y.W. Chen, W.L. Laih, Y.K. Fang, C.Y. Chang i C. Gong. *IEEE J. Quantum Electronics* **26** (1990a) 280.
- J.W. Hong, W.L. Laih, Y.W. Chen, Y.K. Fang, C.Y. Chang i J. Wong. *IEEE Trans. Electron Devices* **37** (1990b) 1804.
- S.C. Jwo, M.T. Wu, Y.K. Fang, Y.W. Chen, J.W. Hong i C.Y. Chang. *IEEE Trans. Electron Devices* **35** (1988) 1279.
- D. Kruangam, T. Endo, W. Guang-Pu, H. Okamoto i Y. Hamakawa. *Jpn. J. Appl. Phys* **24** (1985) L806.
- D. Kruangam. A: "Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices: Optoelectronic Devices", Ed. J. Kanicki (Artech House, Boston-London 1991), p. 195.
- Y. Kuwano, H. Tarui, T. Takahama, M. Nishikuni, Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano i M. Ohnishi. *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 289.
- T. Matsuoka i Y. Kuwano. *IEEE Trans. Electron Devices* **37** (1990) 397.

- K. Miyachi, N. Ishiguro, T. Miyashita, N. Yanagawa, H. Tanaka, M. Koyama, Y. Ashida i N. Fukuda. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Montreux 1992, per publicar.
- S. Nakano, S. Tsuda, H. Tarui, T. Takahama, H. Haku, K. Watanabe, M. Nishikuni, Y. Hishikawa i Y. Kuwano. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 70 (1986) 511.
- H. Tanaka, K. Miyachi, Y. Ohashi i N. Fukuda. *Phil. Mag. B* 60 (1989) 101.
- H. Tarui, T. Matsuyama, S. Okamoto, T. Takahama, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi i Y. Kuwano. *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) 1769.
- C. Reita, L. Mariucci i G. Fortunato. *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 1634.
- S. Tsuda, S. Nakano, H. Tarui, T. Takahama, H. Haku, K. Watanabe, M. Nishikuni i Y. Kuwano. Proc. 18th IEEE PVSC, Las Vegas (1985).
- S. Tsuda, H. Tarui, T. Matsuyama, T. Takahama, S. Nakayama, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Fukatsu, M. Ohnishi, S. Nakano i Y. Kuwano. *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 28.
- M. Tsukude, S. Akamatsu, S. Miyazaki i M. Hirose. *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1987a) L111.
- M. Tsukude, S. Hata, Y. Kohda, S. Miyazaki i M. Hirose. *J. Non-Cryst. Solid* 97&98 (1987b) 317.
- A.C. Varonides i A. Rothwarf. 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Lisboa 1991, p. 416.
- B.S. Wu, C.Y. Chang, Y.K. Fang i R.H. Lee. *IEEE Trans. Electron Devices* 32 (1985) 2192.
- M.T. Wu, Y.K. Fang, J.W. Hong i C.Y. Chang. *Solid State Electronics* 32 (1991) 189.

## **CONCLUSIONS**



- 1.- S'ha posat a punt un reactor per al dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma de semiconductors amorfs i estructures basades en aquests materials. La principal característica del reactor és el disposar d'un sistema de portasubstrats giratori dissenyat en el nostre laboratori. La incorporació d'aquest sistema permet dipositar sèries de gruix en idèntiques condicions, estructures multicapa i altres dispositius basats en el silici amorf i els seus aliatges.
- 2.- S'ha vist la importància de la tensió d'autopolarització com a paràmetre a controlar per tal d'assegurar-se les condicions estables del plasma necessàries per dipositar multicapes, facilitant l'optimització del temps d'ocultació dels substrats per eliminar la influència de les transicions d'una fase gasosa a l'altra.
- 3.- S'ha posat de manifest la necessitat de treballar en règims de baixa pressió (inferior a 30 Pa) per tal de tenir un bon control dels gruixos i evitar així les possibles fluctuacions de les velocitats de dipòsit que poden produir-se en règims de dipòsit a més alta pressió.
- 4.- S'han dipositat 5 sèries de multicapes amb composicions promig variables i fixes, mitjançant la variació dels gruixos de les capes elementals de cadascun dels materials i del nombre de bicapes.
- 5.- S'han mesurat els gruixos totals i per bicapa a partir de diferents tècniques en una mateixa sèrie obtenint un acord acceptable entre tots els resultats. Tot sembla indicar que no hi ha variacions significatives de les velocitats de creixement dels materials en una estructura multicapa respecte de les velocitats en capes homogènies.
- 6.- S'ha determinat el contingut relatiu de carboni dels aliatges  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  mitjançant espectroscòpia de fotoelectrons induïts per raigs X, obtenint, en les condicions de dipòsit assajades un contingut relatiu màxim de 0.41 per una fase gasosa amb una composició del 95% de metà i el 5% de silà.

7.- Tant els resultats de XPS com de FTIR posen de manifest una porositat creixent en els aliatges de silici i carboni a mesura que augmenta el contingut de carboni. Dels resultats de FTIR podem concloure que també hi ha una major incorporació d'hidrogen a mesura que augmenta el contingut de carboni.

8.- L'estructura multicapa no sembla tenir influència en el contingut total d'hidrogen. Així no hi ha cap quantitat important d'hidrogen enllaçat addicional a les interfícies, o, si hi és, aquesta no és detectable.

9.- S'ha demostrat que l'hidrogen enllaçat a àtoms de silici en les estructures multicapa ho està fonamentalment en forma d'enllaços Si-H, sense que hi hagi cap contribució apreciable de Si-H<sub>2</sub>. Aquest fet indica que la contribució de la banda de tensió a 2070-2090 cm<sup>-1</sup> és deguda principalment als enllaços Si-H amb àtoms de carboni veïns.

10.- L'increment aparent de l'índex de refracció en l'infraroig per a les capes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H sembla indicar que l'estructura multicapa evita que es formin tantes microcavitats en aquest material com quan es creix en capa homogènia.

11.- S'ha evidenciat l'estructura d'apilament en les nostres multicapes amb les tècniques de SIMS, TEM i XRR, observant, amb totes elles, un manteniment molt bo de la periodicitat al llarg de tota l'estructura.

12.- L'obtenció, per primera vegada, del perfils de composició amb SIMS en la direcció de creixement de la multicapa posa en dubte alguns resultats reportats sobre la presència d'asimetries entre les interfícies en quant als perfils de composició d'hidrogen. Les asimetries observades són atribuïbles a la tècnica de mesura en lloc de a variacions reals de l'esquema d'incorporació de l'hidrogen.

13.- S'ha constatat l'estructura amorfa de les multicapes amb difracció d'electrons, observant amb aquesta tècnica la presència del patró d'anells propi dels amorfs.



14.- S'ha utilitzat, per primera vegada amb multicapes de semiconductors amorfs, una tècnica de preparació de seccions transversals per a l'observació amb TEM, que permet disposar de zones de mostra útils molt més grans que les que s'obtenen amb altres tècniques de preparació.

15.- S'ha posat de manifest amb TEM i amb XRR la dificultat per a discernir entre la rugositat interfacial i les gradacions de composició en les multicapes, a la vegada que s'han fet diverses estimacions d'aquesta zona en que es pot produir barreja entre les diferents capes, obtenint per a aquesta un valor de l'ordre de 10 Å.

16.- S'han observat, tant amb OTS com amb PDS, els corriments de gap cap a energies altes en les mostres de composició variable en disminuir el gruix de a-Si:H.

17.- S'ha demostrat que la variació en el gap efectiu de multicapes de sèries de composició variable és més gran quan, en l'ajust, s'utilitza la dependència de Tauc que quan la dependència utilitzada és la de Cody.

18.- Els resultats del corriment del front d'Urbach observats amb PDS concorden amb el comportament del gap obtingut de l'ajust dels espectres de transmitància òptica amb la dependència de Cody.

19.- Mitjançant la simulació dels espectres òptics de les sèries de composició variable hem posat de manifest que l'increment observat del gap efectiu, en fer més primes les capes de a-Si:H, no es pot explicar si no s'introdueix un efecte d'aliatge en les interfícies, que suposi una disminució del gruix efectiu de a-Si:H, o un efecte de confinament quàntic.

20.- S'ha determinat la densitat d'estats en el volum en cadascun dels materials i s'han realitzat estimacions de la densitat d'estats superficial i interfacial, posant-se en evidència el poc pes relatiu dels estats d'interfície front els superficials o fins i tot els del mateix aliatge, fent que la densitat addicional d'estats en una multicapa deguda a les interfícies sigui només detectable en estructures amb moltes bicapes.

## Conclusions

21.- S'han trobat per a la densitat d'estats superficials en les multicapes valors de l'ordre de  $1-2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , tots ells compresos entre els valors determinats per als dos materials, existint algun indici que la densitat d'estats superficials pot ser superior quan la darrera capa sigui gruixuda i de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H.

22.- De les diferents estimacions realitzades per a la densitat d'estats per interfícies podem fixar una cota superior per a aquesta, de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

23.- S'han evidenciat els valors superiors de la conductivitat en fosc i de la fotoconductivitat de les multicapes en la direcció longitudinal, respecte d'aliatges de la mateixa composició promig, cosa que indica la presència d'una estructura modulada en composició i el paper important del a-Si:H en determinar el seu comportament elèctric.

24.- S'ha vist l'apropament de les propietats elèctriques de les multicapes cap a les del a-Si:H a mesura que es fan més grans els gruixos de les capes elementals de a-Si:H, fet manifestat tant en la dependència en la temperatura de la conductivitat en fosc com en la tendència de l'energia d'activació cap al valor del a-Si:H en capa homogènia.

25.- S'ha proposat la disminució del gruix efectiu de a-Si:H, deguda a efectes d'aliatge en les interfícies i a efectes de buidament de portadors, com a explicació alternativa als efectes quàntics per a la disminució de la conductivitat en fosc observada en les multicapes amb gruixos petits de les capes de a-Si:H.

26.- S'ha posat de manifest la facilitat de variar les propietats elèctriques en un rang important sense que variïn excessivament les òptiques, com ho posa de manifest l'acompliment de la regla de Meyer-Neldel per a les multicapes amb poc carboni i les multicapes amb gruixos de a-Si:H elevats.

27.- S'han observat algunes traces de presència de dopatge per transferència de càrrega en algunes multicapes, manifestades en conductivitats i fotoconductivitats lleugerament superiors a les del a-Si:H, encara que les variacions són molt petites i no es detecta cap variació significativa en l'energia d'activació.

28.- S'ha demostrat la importància dels defectes en les interfícies per a la recombinació dels portadors fotogenerats, observant en totes les multicapes de composició constant una disminució de la fotoconductivitat en incrementar el nombre de bicapes.

29 - S'ha posat de manifest la correlació existent entre l'energia d'activació i el gap efectiu en les multicapes, indicant un manteniment de la posició del nivell de Fermi respecte de la banda de valència.

30.- S'ha detectat la presència de fotoconductivitat persistent en les multicapes de a-Si:H/a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, essent més important l'efecte per a gruixos més elevats. S'ha posat de manifest la necessitat de considerar simultàniament diversos factors a l'hora d'analitzar el fenomen, com són la recombinació en els estats d'interfície, l'atrapament dels portadors fotogenerats i altres efectes metastables com els fotoinduïts.

31.- S'han observat les inflexions atribuïdes per altres autors a efecte túnel ressonant en les característiques  $I(V)$  d'estructures doble barrera. La representació d'aquestes característiques en escala logarítmica fan pensar que l'efecte és degut a un canvi de mecanisme de conducció més que a un efecte túnel ressonant.

32.- La presència d'efectes quàntics en les multicapes de semiconductors amorfs ha estat força sobrevalorada fins al moment, i encara que no es pot ser categòric negant la seva presència real, s'han proposat altres explicacions possibles per a tots els fenòmens observats en el comportament òptic i elèctric de les nostres multicapes.

33.- S'han obtingut cèl·lules amb finestra multicapa, demostrant la viabilitat d'aquestes estructures per ser aplicades a dispositius fotovoltaics.

34.- S'han obtingut dispositius fotodetectors d'alt camp utilitzant multicapes com a zona intrínseca, demostrant l'eficàcia de l'estructura multicapa per estabilitzar el funcionament del dispositiu sota camps elevats.

### *Conclusions*

35.- Els dispositius d'alt camp presenten guanys òptics de l'ordre de 6, essent aplicables com fotodetectors. Malgrat això, els valors del guany obtingut fan qüestionable la presència real d'un efecte d'allau en els dispositius.



UNIVERSITAT DE BARCELONA  
Biblioteca de Física i Química



