

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Departament d'Enginyeria Electrònica

TECNOLOGÍA DE FABRICACIÓN DE CÉLULAS SOLARES CON MATERIALES CANDIDATOS A PRESENTAR BANDA INTERMEDIA

Tesis doctoral presentada para la obtención del título de
Doctor por la Universidad Politècnica de Catalunya, dentro
del Programa de Doctorado en Ingeniería Electrónica

Autor: Alfredo Boronat Moreiro

Director: Santiago Silvestre Berges

Barcelona, Julio 2013

Agradecimientos

Me gustaría agradecer esta Tesis a infinidad de personas sin las cuales evidentemente este trabajo no se hubiera realizado nunca.

El primero debería ser para mi tutor Santiago Silvestre, que me brindó la oportunidad de poder trabajar con él y que siempre ha estado apoyándome para que mi trabajo se materializase en esta Tesis. Hemos compartido discusiones, risas, momentos de estrés y otros de gran satisfacción.

También agradecer a mis compañeros de despacho y de alguna juerguilla, especialmente Gema, Mónica, Moisés, Vito, Albert, Sergi, Arnau y David. Nuestras discusiones sobre ... la vida, han sido muy divertidas y las infinitas horas de trabajo compartidas han sido menos duras gracias a vosotros.

A los profesores de la UPC campus Nord que siempre han encontrado un hueco para aclarar mis dudas y ofrecerme su apoyo: Kim, Cristóbal, Pablo, Isidro, Sandra, Albert, Ramón Alcubilla, Luis Castañer. Da gusto el clima que se respira cuando se trabaja con gente como vosotros.

También agradecer a la gente de UB que me permitieron trabajar con el equipo de PDS y las medidas de energía de activación: Joan Bertomeu, José Miquel Asensi, Paz y Luigi.

Agradecer a todas las personas que me he encontrado durante esta cruzada y que me han ayudado con medidas de caracterización: Josep Bassas con el XRD, Xavier LLOvet con el EPMA, Montse con el XPS, Trifon con el SEM, Raúl con el Tof Sims.

Gracias a la gente del instituto de energía solar por las colaboraciones que hemos realizado: Antonio Martí, Elisa, Estela, David Fuertes, y a Ignacio Tobías y Manuel con los que realizamos los dispositivos de puntos cuánticos. También a Gemán Gonzalez y Javier Olea con los que hemos desarrollado las células HIT de silicio con sustratos (p) c-Si con Ti implantado.

Esta tesis tampoco hubiera sido posible sin la ayuda de los técnicos de la Sala Blanca del MNT de la UPC Miguel y Xavi, que siempre han velado porque los equipos funcionasen y han tenido una paciencia infinita, especialmente con el Edwards.

Este trabajo se ha desarrollado gracias a la financiación parcial de fondos del proyecto GENESIS-FV, Ref. CSD2006-0004 del programa Consolider-Ingenio del Ministerio de Educación y Ciencia. El INEM también ha financiado parte del tiempo dedicado a este trabajo.

Por último quiero dedicar este trabajo a mi familia, especialmente a mis padres y hermanos que siempre han creído en mí y a quienes debo lo mejor de mí. A mis sobrinos, cuya inocencia me contagia una ilusión gratificante, Núria, Joan, Marc y Enric. A mis amigos de toda la vida: Tomeu, Luis, Lucas, Lucía, Eber, Roberto, Enric, Dani, Xisco, Miquel con los que siempre he podido y podré

contar. A mis amigos de la gran urbe: Miki, Uri, Dafnis, Jordi y Marco con los que he disfrutado de conversaciones filosóficas muy enriquecedoras. A la gente de alemán con los que he pasado noches muy divertidas. A Carol por estar ahí durante tanto tiempo. Gracias por acompañarme en mi camino vital. Gracias de todo corazón por vuestra compañía, sois lo más importante en mi vida.

Abstract

This work has been developed in a line of research related with the Intermediate Band (IB) concept, which explores overcoming the photovoltaic efficiency limits established for solar cells.

The IB concept implies two issues: a) the determination of materials capable to generate or create an IB b) the incorporation of these materials optimally within the photovoltaic device.

The first stage of this work is focused on the synthesis of GaAs layers with high doses of Titanium impurities (GaAs(Ti)) as IB candidate material. Thin layers of GaAs(Ti) have been deposited by sputtering and its optical and compositional characteristics have been characterized.

In a second stage, structures and processes are designed to incorporate the GaAs(Ti) layers in photovoltaic devices. Moreover, devices with a HIT structure are fabricated using (p) c-Si substrates with high dose of implanted titanium. Other structures are developed to incorporate quantum dots and / or metallic nanoparticles.

Keywords: Intermediate Band, GaAs(Ti), sputtering, Quantum dots, metallic nano-particles , IBSC, HIT Si solar cells, HIT p-GaAs solar cells.

Resumen

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de una línea de investigación relacionada con el concepto de la Banda Intermedia (BI), que explora la superación del límite de eficiencia fotovoltaica establecido para las células solares.

Este concepto implica dos aspectos: a) la determinación de materiales capaces de manifestar o crear una BI, b) la incorporación de una forma óptima de estos materiales en el seno del dispositivo fotovoltaico.

El primer estadio de este trabajo se ha centrado en la síntesis de capas de GaAs con dosis altas de impurezas de Titanio (GaAs(Ti)) como candidato a presentar BI.

En un segundo estadio se han diseñado estructuras y procesos para incorporar las capas de GaAs(Ti) en dispositivos fotovoltaicos. También se han desarrollado estructuras HIT para la incorporación de sustratos de (p) c-Si con altas dosis de Titanio implantado y estructuras enfocadas a la incorporación de puntos cuánticos y/o nano-partículas metálicas.

Palabras clave: Banda Intermedia, GaAs(Ti), *sputtering*, puntos cuánticos, nano-partículas metálicas, IBSC, HIT de silicio, HIT de p-GaAs.

Prólogo

El concepto de Banda Intermedia (BI) implica un nuevo reto en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia. Este concepto persigue superar el límite de eficiencia de conversión fotovoltaica establecido. El principio teórico básico es el aumento de la corriente fotogenerada a partir de la absorción *sub-bandgap* de la luz sin una degradación de la tensión de circuito abierto en la respuesta del dispositivo. Esta absorción *sub-bandgap* se consigue gracias a la presencia de una banda (estados energéticos deslocalizados) situada entre la banda de conducción y la banda de valencia: La Banda Intermedia.

La implementación de este concepto supondría una revolución dentro del campo fotovoltaico. El atractivo de las posibilidades que ofrece el concepto de BI motivó el trabajo que se recoge de forma resumida en esta Tesis.

La implementación del concepto de BI supone dos estadios fundamentales desde un punto de vista tecnológico:

- El desarrollo de materiales o estructuras capaces de crear o generar la BI.
- El desarrollo de dispositivos fotovoltaicos y procesos de fabricación que permitan incorporar de una forma óptima estos materiales o estructuras.

El trabajo realizado en relación al primer estadio se ha basado en la síntesis de capas, depositadas por *sputtering*, de Arseniuro de Galio con impurezas de Titanio GaAs(Ti). La elección de este compuesto se fundamenta en los resultados de trabajos de la literatura que, relacionados con simulaciones basadas en métodos *ab initio*, sugieren que estos compuestos son candidatos a presentar BI. Se ha trabajado con diferentes condiciones de depósito para analizar cómo afectan a características de la capa como: la composición elemental (en especial el contenido de Ti); la estructura cristalina; las propiedades ópticas. El trabajo desarrollado en este sentido supone la primera aproximación en la síntesis de compuestos GaAs(Ti), con la finalidad de obtener un material de BI, utilizando la técnica de *sputtering*.

En un segundo estadio se han diseñado los procesos de fabricación y estructuras fotovoltaicas para la incorporación de los materiales de BI. Todas las estructuras desarrolladas se basan en el concepto de heterounión. Básicamente se ha trabajado con tres diseños diferentes en función del material a incorporar:

- Estructuras diseñadas para la incorporación de las capas GaAs(Ti) desarrolladas en esta Tesis.

- Estructuras diseñadas para la incorporación de sustratos (p) c-Si con altas dosis de Ti implantado. Estos materiales han presentado resultados prometedores en relación al concepto de BI.
- Estructuras diseñadas para la incorporación de puntos cuánticos y/o nano-partículas metálicas. La incorporación de puntos cuánticos ha demostrado su potencial en el desarrollo de células solares de banda intermedia (QD-IBSC).

El diseño de cada una de estas estructuras ha estado acompañado de la definición de los respectivos procesos de fabricación. Cada uno de los procesos de fabricación ha prestado especial atención a aspectos como la temperatura de proceso o los procesos químicos, para evitar una alteración de las características de los materiales incorporados de cara a la posible creación de la BI.

Los resultados obtenidos en este trabajo invitan al desarrollo de nuevas líneas de investigación en el marco de la implementación de células solares de banda intermedia (IBSC).

Índice

Listado de figuras	V
Listado de tablas.....	XV
Listado de acrónimos	XVII
Listado de símbolos	XIX
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. La situación energética actual	1
I.2. Fuentes de energía alternativas	4
I.3. La energía solar fotovoltaica	6
I.3.1. Superando el límite de eficiencia Shockley and Queisser	8
I.3.2. Fundamentos del concepto de Banda Intermedia	11
I.3.3. Implementación de Células Solares de Banda Intermedia	13
I.3.4. Estado del arte en la investigación del concepto de Banda Intermedia.....	14
II. DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DELGADAS	17
II.1. Caracterización de capas delgadas.....	18
II.1.1. Seguimiento del proceso de depósito	18
II.1.2. Caracterización morfológica de capas.....	18
II.1.3. Caracterización óptica de capas	19
<i>II.1.3.1. Tratamiento de las medidas ópticas</i>	<i>21</i>
<i>II.1.3.2. Medidas ópticas con el espectrofotómetro</i>	<i>21</i>
<i>II.1.3.3. Supresión de la influencia del sustrato.....</i>	<i>23</i>
<i>II.1.3.4. Ajuste del coeficiente de absorción</i>	<i>25</i>
<i>II.1.3.5. Cálculo del índice de refracción y el espesor.....</i>	<i>25</i>
<i>II.1.3.6. Medidas ópticas PDS.....</i>	<i>28</i>
<i>II.1.3.7. Supresión de las interferencias.....</i>	<i>29</i>
<i>II.1.3.8. Extracción de los parámetros ópticos E_{tauc} y E_o</i>	<i>30</i>

II.1.3.9. <i>Medidas FITR</i>	30
II.1.4. Caracterización eléctrica de capas.....	31
II.1.4.1. <i>Medida de la resistividad</i>	32
II.1.4.2. <i>Determinación del tipo de dopado</i>	35
II.1.4.3. <i>Medida de la energía de activación</i>	35
II.1.5. Caracterización composicional de capas	36
II.1.5.1. <i>Medidas EPMA</i>	36
II.1.5.2. <i>Medidas ToF-SIMS</i>	37
II.1.5.3. <i>Medidas XPS</i>	37
II.1.6. Otro tipo de medidas	38
II.1.6.1. <i>Medidas XRD</i>	38
II.2. Depósito de capas delgadas	40
II.2.1. Introducción a la técnica <i>sputtering</i>	40
II.2.2. Depósito de capas de GaAs por <i>sputtering</i>	42
II.2.2.1. <i>Influencia del pre-sputtering</i>	43
II.2.2.2. <i>Influencia de la presión residual</i>	44
II.2.2.3. <i>Influencia de la presión de trabajo</i>	44
II.2.2.4. <i>Influencia de la potencia de trabajo</i>	46
II.2.2.5. <i>Influencia de la temperatura del sustrato</i>	47
II.2.3. Depósito de capas de GaAs(Ti) por <i>sputtering</i>	48
II.2.3.1. <i>Influencia de la potencia de trabajo</i>	51
II.2.3.2. <i>Influencia de la temperatura del sustrato</i>	53
II.2.3.3. <i>Influencia de la incorporación de H₂</i>	59
II.2.3.4. <i>Influencia del co-sputtering</i>	66
II.2.4. Depósito de capas a-Si:H por PECVD	68
II.2.4.1. <i>Depósito de capas (i) a-SiC_x:H</i>	68
II.2.4.2. <i>Depósito de capas (n) a-Si:H</i>	70
III. CAPA ANTI-REFLEJO Y CONTACTOS ÓHMICOS.....	73
III.1. Depósito de la capa anti-reflejo (ARC).....	73
III.1.1. Optimización de las condiciones de depósito	75
III.1.1.1. <i>Influencia de la potencia de depósito</i>	77
III.1.1.2. <i>Influencia de la presión residual</i>	79
III.1.2. Optimización del espesor	81

III.2. Depósito de contactos metálicos	83
III.2.1. Contacto óhmico para la caracterización eléctrica de capas	85
III.2.1.1. Caracterización eléctrica de capas de <i>a-Si:H</i>	86
III.2.1.2. Caracterización eléctrica de capas <i>GaAs(Ti)</i>	89
III.2.2. Contacto frontal del dispositivo fotovoltaico.....	89
III.2.3. Contacto óhmico sobre sustrato (p) c-Si	93
III.2.4. Contacto óhmico sobre (p) c-GaAs.....	94
III.2.4.1. Influencia de la potencia de depósito de la capa de Zn.....	95
III.2.4.2. Proceso láser para la formación del contacto p-GaAs.....	98
III.2.4.3. Influencia de la potencia del láser	99
III.2.4.4. Influencia del número de pulsos láser.....	101
III.2.4.5. Influencia de la distancia entre puntos LFC (<i>pitch</i>).	103

IV. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS

FOTOVOLTAICOS..... 107

IV.1. Caracterización de dispositivos fotovoltaicos..... 108

IV.1.1. Característica Corriente-Tensión (I-V)	108
IV.1.2. Eficiencia Cuántica Externa (<i>EQE</i>)	112

IV.2. Fabricación de dispositivos fotovoltaicos..... 115

IV.2.1. Estructuras HIT sobre sustratos c-Si tipo p	116
IV.2.1.1. <i>HIT (p) c-Si con implantación de titanio</i>	117
IV.2.1.2. <i>Influencia del espesor de la capa intrínseca</i>	125
IV.2.1.3. <i>Influencia del dopado del emisor</i>	127
IV.2.1.4. <i>Influencia de la resistividad del sustrato</i>	130
IV.2.1.5. <i>Ataque de la región de alta implantación</i>	132
IV.2.1.6. <i>HIT sobre sustratos (p) c-Si(Ti). Consideraciones finales</i>	134
IV.2.2. Dispositivos fotovoltaicos sobre sustratos c-GaAs tipo p	139
IV.2.2.1. <i>HIT (p) c-GaAs. Parámetros de diseño</i>	139
IV.2.2.2. <i>HIT (p) c-GaAs. Incorporación de capas GaAs(Ti)</i>	146
IV.2.2.3. <i>Células de hetero-unión sobre sustratos (p) c-GaAs</i>	151
IV.2.3. Dispositivos fotovoltaicos con QDs y MNPs	156

V. CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS	167
Bibliografía.....	175

Listado de figuras

Fig. 1.1 Índice de Desarrollo Humano (HDI) versus consumo eléctrico anual per cápita [1].	1
Fig. 1.2 Distribución del incremento de la población mundial para el 2040 (en billones) [2].	2
Fig. 1.3 Consumo mundial de fuentes primarias de energía desde 1971 al 2010 (Mtoe) [3].	3
Fig. 1.4 Uso final del consumo de petróleo desde 1971 al 2010 por sector [3].	3
Fig. 1.5 Uso final del consumo de gas desde 1971 al 2010 por sector [3].	3
Fig. 1.6 Evolución temporal del consumo de diferentes recursos energéticos para la producción de electricidad desde 1971 al 2010 (TWh) [3].	4
Fig. 1.7 Corrientes naturales de energía en la tierra en relación a los sistemas de energía renovable [5].	5
Fig. 1.8 Evolución temporal de la potencia fotovoltaica instalada acumulada en el mundo 2000-2011 (MW) [7].	7
Fig. 1.9. Evolución de las eficiencias record para diferentes tecnologías de células solares (NREL) (http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg 18-02-2013).	8
Fig. 1.10 Modificación del espectro energético provocado por los convertidores <i>up</i> y <i>down</i> .	10
Fig. 1.11 Diagrama de Bandas de un material de BI. Se ilustran las diferentes posibles transiciones.	11
Fig. 1.12 Diagrama de bandas de un IBSC a) en equilibrio, b) en operación.	12
Fig. 2.1 Respuestas ópticas de los sustratos <i>fused silica</i> medidas con el espectrofotómetro.	20
Fig. 2.2 Transmitancia de una oblea comercial de c-GaAs pulida a doble cara medida con el equipo de FTIR.	21
Fig. 2.3 Disposición de la muestra en las medidas ópticas con el espectrofotómetro utilizando la esfera integradora.	22
Fig. 2.4 Respuesta de reflectancia de las referencias, Au y Al, medidas con el espectrofotómetro.	23
Fig. 2.5 Reflectancia teórica del oro y del aluminio.	23
Fig. 2.6 Interacciones ópticas entre la capa delgada y el sustrato sobre el que está depositada.	24
Fig. 2.7 Cálculo de las curvas T_{MAX} y T_{min} de una capa de GaAs(Ti) de un espesor aproximado de 600 nm.	26
Fig. 2.8 Índices de refracción extraídos de la respuesta presentada en la figura 2.7.	27
Fig. 2.9 Principio de funcionamiento de las medidas PDS.	28

Lista de Figuras

Fig. 2.10 Supresión de las interferencias de la medida del coeficiente de absorción de una capa GaAs(Ti).....	29
Fig. 2.11. Máscaras de sombra diseñadas para el depósito de estructuras TLM.....	32
Fig. 2.12 Medidas a 4 puntas utilizando el equipo Kelvin Probe.....	33
Fig. 2.13 Vista en planta de una estructura TLM para la medida de la conductividad de una capa delgada.	34
Fig. 2.14 Esquema de medida del método de punta termo-eléctrica.....	35
Fig. 2.15 Esquema del proceso R.F magnetron <i>sputtering</i>	41
Fig. 2.16 Imagen del equipo utilizado en esta Tesis.....	41
Fig. 2.17 Coeficiente de absorción de capas GaAs depositadas a diferentes presiones de trabajo.	45
Fig. 2.18 Coeficiente de absorción de capas GaAs depositadas a diferentes potencias de trabajo.	46
Fig. 2.19 Coeficiente de absorción de capas GaAs depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.	48
Fig. 2.20 Posible distribución de bandas en un material de BI: a) el salto energético más bajo corresponde a la transición BV-BI; b) el salto energético más bajo corresponde a la transición BI-BC.	49
Fig. 2.21 Coeficiente de absorción de un material de BI: a) distintos coeficientes de absorción para cada una de las transiciones; b) coeficientes de absorción iguales para las distintas transiciones.	49
Fig. 2.22 Medida Tof-SIMS de un capa de GaAs(Ti) depositada sobre sustrato c-GaAs.....	50
Fig. 2.23 Coeficiente de absorción de capas GaAs(Ti) depositadas a diferentes potencias.....	51
Fig. 2.24 Coeficiente de absorción de capas de GaAs(Ti) depositadas a 25W a distintas temperaturas.	53
Fig. 2.25 Coeficiente de absorción de capas GaAs(Ti) depositadas a 50W a distintas temperaturas de sustrato.	53
Fig. 2.26 Coeficiente de absorción de capas GaAs(Ti) depositadas a 75W a distintas temperaturas de sustrato.	53
Fig. 2.27 Medidas XRD de capas GaAs(Ti) depositadas a 25W a distintas temperaturas.....	54
Fig. 2.28 Medidas XRD de capas GaAs(Ti) depositadas a 400 °C a distintas potencias.	55
Fig. 2.29 Evolución del contenido de Titanio en función de la potencia de depósito.....	57
Fig. 2.30 Evolución del contenido de Titanio en función de la temperatura del sustrato.	57
Fig. 2.31 Evolución del parámetro <i>Gaexces</i> en función de la potencia de depósito.	57
Fig. 2.32 Evolución del parámetro <i>Gaexces</i> en función de la temperatura del sustrato.....	57

Fig. 2.33 Evolución del parámetro <i>E_{tauc}</i> en función de la temperatura del sustrato.....	58
Fig. 2.34 Medidas XPS de la capa GaAs(Ti) depositadas a 25W y a 400 °C de temperatura de sustrato.	59
Fig. 2.35 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a temperatura ambiente, a 25 W y a diferente presiones parciales de H ₂	60
Fig. 2.36 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a 25 W, a 200 °C y a diferentes presiones parciales de H ₂	61
Fig. 2.37 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a 25 W, a 400 °C y a diferentes presiones parciales de H ₂	61
Fig. 2.38 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a 50 W, a 200 °C y a diferentes presiones parciales de H ₂	62
Fig. 2.39 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a 75 W, a 200 °C y a diferentes presiones parciales de H ₂	62
Fig. 2.40 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a temperatura ambiente, a 25 W y a diferente presiones parciales de H ₂	63
Fig. 2.41 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a temperatura ambiente, con un 10% de presión parcial de H ₂ y a diferente temperaturas de sustrato.	64
Fig. 2.42 Evolución parámetros en función de la presión parcial de H ₂ para las muestras depositadas a 25W y 50 °C de temperatura de sustrato.	65
Fig. 2.43 Evolución parámetros en función de la presión parcial de H ₂ para las muestras depositadas a 25W y 400 °C de temperatura de sustrato.	65
Fig. 2.44 Coeficiente de absorción de capas a-SiC _x :H(i) de ~ 250 nm depositadas a diferentes temperaturas.	69
Fig 2.45 Coeficiente de absorción de capas a-Si:H(n) depositadas a 175 °C en función del porcentaje de gas dopante.	71
Fig. 2.46 Respuesta I-V de una célula solar con estructura HIT fabricada con las capas desarrolladas en el apartado II.2.4.	72
Fig. 3.1 Reflectancia de una capa (n) a-Si:H de 230 nm depositada por PECVD sobre un portaobjetos.	74
Fig. 3.2 Respuestas ópticas de los portaobjetos medidas con el espectrofotómetro.....	77
Fig. 3.3 Respuestas ópticas de las capas de ITO depositadas a distintas potencias.	78
Fig. 3.4 Resistividades de capas de ITO de 80 nm a distintas potencias y distintas presiones residuales.	79

Lista de Figuras

Fig. 3.5 Respuestas ópticas de las capas de ITO depositadas a 50W a distintas presiones residuales..	80
Fig. 3.6 Reflectancia de una estructura HIT para tres espesores distintos de la capa ARC de ITO.....	82
Fig. 3.7 Respuestas I-V de las estructuras HIT sobre c-Si(p) con 3 espesores de capa de ITO.	82
Fig. 3.8 Contribución a la resistencia serie de las distintas partes de una célula fotovoltaica de estructura HIT.	84
Fig. 3.9 a) Máscara de sombra utilizada para la caracterización eléctrica de las capas. Distribuciones de corriente entre contactos b) vista planta superior c) vista plano transversal.....	85
Fig. 3.10 Relación entre la resistencia medida y la separación entre contactos en una estructura TLM.	86
Fig. 3.11 Relación I-V del contacto (n) a-Si:H-Al en una estructura TLM.....	87
Fig. 3.12 Variación de la resistencia en función de la distancia entre contactos de la estructura TLM para la muestra (n) a-Si:H 300 °C 2% de dopante.....	87
Fig. 3.13 Variación de la resistencia en función de la distancia entre contactos de la estructura TLM para la muestra (i) a-SiCx:H 300 °C.....	88
Fig. 3.14 Variación de la resistencia en función de la distancia entre contactos de la estructura TLM para la muestra GaAsTi depositada a 25W y 200 °C	89
Fig. 3.15 Diseño del contacto frontal de la célula fotovoltaica utilizado en esta Tesis.....	90
Fig. 3.16 Imagen de una de las muestras donde se han fabricado 4 dispositivos fotovoltaicos de 0.25 cm ² de área. Se destaca con círculos las estructuras TLM utilizadas para valorar la resistencia de contacto Au-ITO.	91
Fig. 3.17 Resistencia de contacto entre el Au y el ITO.....	92
Fig. 3.18 Esquema <i>laser firing</i> del contacto posterior.....	93
Fig. 3.19 Estructura utilizada para desarrollar el estudio del nuevo contacto sobre p-GaAs.	95
Fig. 3.20 Característica I-V de las muestras A, B, C.....	97
Fig. 3.21 a) Imagen de la muestra utilizada para realizar el estudio del apartado III.2.3.1; b) Resistencia equivalente de la estructura después de realizar el RTA.....	98
Fig. 3.22 a) Imagen de la muestra utilizada para el estudio láser; b) Resistencia equivalente de la estructura utilizada para el estudio láser.....	99
Fig. 3.23 Influencia de la potencia del láser en la resistencia total medida.....	100
Fig. 3.24 Influencia de la potencia del láser en el radio del cráter creado. La figura insertada es el perfil del cráter para la potencia 1.7 W.....	100

Fig. 3.25 a) Imagen detalle del cráter creado a 1.7 W con 251 pulsos; b) Vista general del cráter creado a 1.7 W con 2000 pulsos.	101
Fig. 3.26 Variación del radio del cráter creado en función del número de pulsos N_p para tres potencias diferentes.	102
Fig. 3.27 Variación de la resistencia total medida en función de N_p para una intensidad de 1.7 W... 102	102
Fig. 3.28 Influencia del parámetro <i>pitch</i> en la resistencia total medida.	103
Fig. 3.29 Variación de la resistencia total medida en función del número de puntos LFC en el mismo contacto circular superior.	104
Fig. 4.1 Circuito eléctrico equivalente de una célula solar utilizando el modelo del doble diodo.	108
Fig. 4.2 Característica I-V de una célula solar iluminada.	109
Fig. 4.3 Circuito eléctrico equivalente de una IBSC [175].	109
Fig. 4.4 Representación semi-logarítmica de la característica I-V de una célula solar en oscuridad.. 110	110
Fig. 4.5 Encapsulado del IES para las medidas de <i>EQE</i>	113
Fig.4.6 Diagrama de bandas de un material de BI. Dos situaciones contempladas: a) $E_{gapIC} > E_{gapVI}$; b) $E_{gapIC} < E_{gapVI}$	113
Fig.4.7 Posible comportamiento de los coeficientes de absorción: a) sin solapamiento (ideal), b) con solapamiento.....	113
Fig.4.8 Diferentes mecanismos por los cuales una fuente monocromática puede bombear electrones de la BV a la BC: (a) escape térmico; (b) un fotón provoca el bombeo de un electrón de la BV a la BI y otro fotón provoca el bombeo de la BI a la BC (solapamiento en los coeficientes de absorción); (c) ionización por impacto.	114
Fig. 4.9 Estructura convencional de una célula de estructura HIT.....	116
Fig.4.10 Estructura HIT sobre sustrato c-Si tipo p con implantación de titanio.	118
Fig.4.11 Secuencia de procesos que intervienen en el paso 5.	119
Fig.4.12 Secuencia de procesos que intervienen en el paso 6.	120
Fig.4.13 Perfil de concentración de Ti en los sustratos c-Si tipo p de las muestras HIT_pSi_IBSC (medidas realizadas por el IES).	122
Fig.4.14 <i>EQE</i> de las muestras con sustrato c-Si tipo p de 0.4 Ωcm y un espesor de 5nm de la capa (i) a-SiCx:H (medida realizada en el IES).	122
Fig.4.15 Característica I-V en iluminación de las células HIT_pSi sobre sustrato de 0.4 Ωcm con un espesor de 5nm de la capa intrínseca.....	123

Lista de Figuras

Fig.4.16 Característica I-V en oscuridad de las células HIT_pSi sobre sustrato de 0.4 Ω cm con un espesor de 5nm de la capa intrínseca.....	123
Fig. 4.17 Evolución del parámetro nd para las muestras HIT_pSi_0.4_5nm.....	124
Fig.4.18 Diagrama de bandas de las células HIT_pSi_IBSC para dos espesores distintos de la capa intrínseca donde se muestra el efecto túnel entre la BI y la BC.....	126
Fig.4.19 Influencia del espesor de la capa intrínseca en la característica I-V en condiciones STC de iluminación de las muestras HIT_pSi_0.4.....	126
Fig.4.20 Influencia del espesor de la capa intrínseca en la característica I-V en condiciones de oscuridad de las muestras HIT_pSi_0.4.....	126
Fig.4.21 Cambios en el diagrama de bandas por la variación del dopado del emisor.....	128
Fig.4.22 Influencia del dopado del emisor en la respuesta I-V en iluminación de las células HIT_pSi_5nm_0.4.....	128
Fig.4.23 Influencia del dopado del emisor en la respuesta I-V en oscuridad de las células HIT_pSi_5nm_0.4.....	128
Fig.4.24 Cambio en el diagrama de bandas con una variación de la resistividad del sustrato c-Si tipo p.....	130
Fig.4.25 Respuesta EQE de las muestras con sustrato c-Si tipo p de 1.7 Ω cm y con un espesor de 5 nm de la capa (i) a-SiCx:H (medida realizada por el IES).....	131
Fig.4.26 Influencia de la resistividad del sustrato en la respuesta I-V en iluminación de muestras HIT_pSi_5nm.....	131
Fig.4.27 Influencia de la resistividad del sustrato en la respuesta I-V en oscuridad de muestras HIT_pSi_5nm.....	131
Fig.4.28 Influencia del ataque de los 150 nm más superficiales en la respuesta I-V en iluminación de muestras HIT_pSi_IBSC_5nm.....	133
Fig.4.29 Influencia del ataque de los 150 nm más superficiales en la respuesta I-V en oscuridad de muestras HIT_pSi_IBSC_5nm.....	133
Fig.4.30 Variación de Voc en función de los parámetros de diseño para las muestras IBSC.....	134
Fig.4.31 Variación de Voc en función de los parámetros de diseño para las muestras REF.....	134
Fig.4.32 Variación de Jsc en función de los parámetros de diseño para las muestras IBSC.....	135
Fig.4.33 Variación de Jsc en función de los parámetros de diseño para las muestras REF.....	135
Fig.4.34 Desviación de la tensión $Vocteórica$ de la $Vocmedida$ en función de los parámetros de diseño para las muestras IBSC.....	136

Fig.4.35 Desviación de la tensión <i>Vocteorica</i> de la <i>Vocmedida</i> en función de los parámetros de diseño para las muestras REF.....	136
Fig.4.36 Variación de I_0 en función de los parámetros de diseño para las muestras IBSC.....	137
Fig.4.37 Variación de I_0 en función de los parámetros de diseño para las muestras REF.	137
Fig.4.38 Esquema de la estructura HIT sobre sustratos de c-GaAs tipo p.	140
Fig.4.39 Respuesta I-V en condiciones de luz y oscuridad de la muestra HIT_pGaAs_5nm.	141
Fig.4.40 Influencia del espesor de la capa intrínseca en la I-V en iluminación de las muestras HIT_pGaAs.	142
Fig.4.41a Influencia del espesor de la capa intrínseca en la I-V en oscuridad de las muestras HIT_pGaAs.	142
Fig.4.42 Influencia del dopado del emisor en la I-V en iluminación de las muestras HIT_pGaAs_30nm.	144
Fig.4.43 Influencia del dopado del emisor en la I-V en oscuridad de las muestras HIT_pGaAs_30nm.	144
Fig.4.44 Respuestas <i>EQE</i> de la muestra HIT_pGaAs_5nm para dos condiciones de iluminación diferentes.	145
Fig.4.45 Influencia del espesor de la capa intrínseca en la respuesta <i>EQE</i> de las muestras HIT_pGaAs.	145
Fig.4.46 Esquema de la estructura desarrollada en esta sección para evaluar el impacto de la incorporación de la capa GaAs(Ti).	146
Fig.4.47 Representación semi-logarítmica I-V en condiciones de luz y oscuridad de la muestra HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C.	148
Fig.4.48 Respuesta I-V en condiciones de luz y oscuridad de la muestra HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C.	148
Fig.4.49 Respuesta I-V con iluminación de las muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti).	149
Fig.4.50 Representación semi-logarítmica I-V en condiciones de luz de las muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti).	149
Fig.4.51 Respuesta <i>EQE</i> de la muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_300C medida con dos condiciones de iluminación: a) fuente de luz monocromática y b) fuente de luz monocromática + luz blanca.	150
Fig.4.52 Respuesta <i>EQE</i> de la muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C medida con dos condiciones de iluminación.	151

Lista de Figuras

Fig.4.53 Respuesta EQE de la muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_10nm_200C medida con dos condiciones de iluminación.	151
Fig.4.54 Esquema de la heterounión de a-Si/c-GaAs analizada en la sección IV.2.2.3.	152
Fig.4.55 Respuesta I-V en oscuridad e iluminación de las muestras HT_pGaAs con capas de a-GaAs o GaAsTi de 5nm de espesor y depositadas a 200C.	153
Fig.4.56 Representación semi-logarítmica de las respuestas presentadas en la figura 4.55.	153
Fig.4.57 Comparativa respuestas I-V en iluminación de las muestras HIT y HT con capas de GaAs(Ti) depositadas a 200 °C.	153
Fig.4.58 Comparativa respuestas I-V en iluminación de las muestras HIT y HT con capas de GaAs(Ti) depositadas a 300 °C.	153
Fig.4.59 Comparativa respuestas I-V en iluminación de las muestras HT_pGaAs_GaAsTi en función del espesor y la temperatura de depósito de la capa GaAs(Ti).	154
Fig.4.60 Comparativa respuestas I-V en oscuridad de las muestras HT_pGaAs_GaAsTi en función del espesor y la temperatura de depósito de la capa GaAs(Ti).	154
Fig.4.61 Medidas EQE muestra HT_pGaAs_GaAsTi_5nm_200C con diferentes condiciones de iluminación.	155
Fig.4.62 Medidas EQE muestra HT_pGaAs_GaAsTi_10nm_200C con diferentes condiciones de iluminación.	155
Fig. 4.63 Imagen AFM de QDs de PbS de 5nm de diámetro depositados sobre vidrios [199].	156
Fig. 4.64 Imagen AFM de QDs de PbS de 5nm de diámetro y MNPs (30nm) depositados sobre vidrio [189].	156
Fig. 4.65 Resonancia plasmónica de las MNPs en a-Si, calculadas con teoría Mie (Modelo electromagnético analítico). Simulación realizada por el Dr. M. Mendes.	157
Fig. 4.66 Estructura HIT sobre (p) c-Si utilizada para la incorporación de los QD's y/o MNPs.	158
Fig. 4.67 Estructura HIT sobre (p) c-GaAs utilizada para la incorporación de los QD's y/o MNPs. .	158
Fig. 4.68 Respuestas I-V en iluminación de las muestras de referencias fabricadas con sustratos (p) c-Si.	162
Fig.4.69 Influencia del incremento del diámetro de los QDs en la respuesta IV en iluminación de las muestras HIT_pSi_QD.	162
Fig. 4.70 Respuestas I-V en iluminación de las muestras que incorporan MNPs fabricadas con sustratos (p) c-Si.	162

Fig. 4.71 Influencia de la incorporación de QDs y MNPs en la respuesta I-V en iluminación de las muestras HIT_pSi_QD. 162

Fig. 4.72 Respuestas IV en iluminación de las muestras de referencias fabricadas con sustratos (p) c-GaAs. 164

Fig.4.73 Influencia del incremento del diámetro de los QDs en la respuesta IV en iluminación de las muestras HIT_pGaAs_QD. 164

Fig.4.74 Respuestas I-V en iluminación de las muestras que incorporan MNPs fabricadas con sustratos (p) c-GaAs. 164

Fig. 4.75 Influencia de la incorporación de QDs y MNPs en la respuesta IV en iluminación de las muestras HIT_pGaAs_QD. 164

Fig. 4.76 Medidas *EQE* de las muestras HIT_pGaAs_QD con QDs y MNPs. 165

Listado de tablas

Tabla I.1 Ventajas y desventajas de la energía fotovoltaica.....	7
Tabla II.1 Valores extraídos de la respuesta presentada en la figura 2.7. Se trabaja con valores tanto por uno de $T_{MAX}(\lambda)$ y $T_{min}(\lambda)$	27
Tabla II.2 Condiciones de depósito de las capas GaAs depositadas para analizar la influencia de la presión de trabajo.	44
Tabla II.3 Valores característicos de las capas de GaAs(Ti) depositadas a distintas potencias.	52
Tabla II.4. Resultados de las medidas EPMA y parámetros ópticos de las capas GaAs(Ti) depositadas a distintas potencias y temperaturas de sustrato.	56
Tabla. II.5 Valores E_{tauc} y E_o de las capas depositadas a 25 W, a distintas temperaturas y distintas presiones parciales de H_2	61
Tabla. II.6 Valores E_{tauc} y E_o de las capas depositadas a 200 °C a distintas potencias y distintas presiones parciales de H_2	63
Tabla. II.7 Composición atómica de las capas depositadas a 25W, a 200 y 400 °C y distintas presiones parciales de H_2	65
Tabla. II.8 Composición atómica de las capas depositadas a con pellets de Ti.	67
Tabla II.9 Condiciones de depósito por PECVD de capas a-SiC _x :H.	68
Tabla II.10 Valores extraídos de las medidas eléctricas de las capas (i) a-SiC _x :H a distintas temperaturas.	70
Tabla II.11 Parámetros de depósito de capas (n) a-Si:H por PECVD.	70
Tabla II.12 Variación de los parámetros eléctricos de capas (n) a-Si:H depositadas a 175 °C y 300 °C en función del flujo de gas dopante.	71
Tabla II.13 Parámetros característicos de las curvas presentadas en la gráfica 2.46.....	72
Tabla III.1 Condiciones de depósito de las capas de Au para el contacto sobre (p) c-GaAs.	96
Tabla III.2 Condiciones de depósito de las capas de Zn de las distintas muestras.....	96
Tabla IV.1 Características de las células HIT_pSi fabricadas.....	121
Tabla IV.2 Parámetros característicos de las células HIT_pSi_0.4_5nm.....	124
Tabla IV.3 Parámetros característicos de las células HIT_pSi_0.4_20nm.....	127
Tabla IV.4 Parámetros característicos de las células HIT_pSi_0.4_5nm con dos dopados de emisor diferentes.	129

Lista de Tablas

Tabla IV.5 Parámetros característicos de las muestras del estudio de la resistividad del sustrato.....	132
Tabla IV.6 Parámetros característicos de las muestras del estudio del ataque del sustrato.....	133
Tabla IV.7 Diferencias características de las células HIT_pGaAs.....	140
Tabla IV.8 Parámetros característicos de la célula HIT_pGaAs_5nm.....	141
Tabla IV.9 Parámetros característicos de las células HIT_pGaAs utilizadas en el estudio de la influencia del espesor de la capa (i) a-SiCx:H.	143
Tabla IV.10 Parámetros característicos de las células HIT_pGaAs_30nm utilizadas en el estudio de la influencia del dopado del emisor.....	143
Tabla IV.11 Características diferenciadoras de las muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti).	147
Tabla IV.12 Parámetros característicos de las muestras HIT_pGaAs_GaAsTi.	149
Tabla IV.13 Características de las muestras fabricadas HT_pGaAs.....	152
Tabla IV.14 Muestras fabricadas sobre sustrato (p) c-Si utilizadas para el estudio de la incorporación de QD y/o MNP.....	160
Tabla IV.15 Muestras fabricadas sobre sustrato (p) c-GaAs utilizadas para el estudio de la incorporación de QD y/o MNP.	161

Listado de acrónimos

AFM	<i>Atomic Force Microcopy</i>
AM1.5	<i>Air Mass 1.5</i> (Espectro solar sobre la superficie terrestre)
Al-BSF	<i>(Aluminum Back Surface Field)</i> .
ARC	<i>Anti-Reflecting Coating</i> (capa anti-reflejo)
BC	Banda de Conducción
BI	Banda Intermedia
BV	Banda de Valencia
CRNE	<i>Centre de Recerca en Nano-Enginyeria</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (deposición química de vapor)
DL	<i>Deep Level</i> (nivel profundo)
EPMA	<i>Electron Probe Microanalysis</i>
EQE	<i>External Quantum Efficiency</i> (eficiencia cuántica externa)
FF	<i>Fill Factor</i> (factor de forma)
FTIR	<i>Fourier Transform Infra-Red spectroscopy</i>
FZ	<i>Float Zone</i> (método de crecimiento zona flotante)
GAXRD	<i>Glancing Angle X Ray-Diffraction</i> (difracción de rayos X rasante)
GaAs(Ti)	Arseniuro de Galio con impurezas de Titanio
HC	<i>Hot Carrier</i> (portador caliente)
HDI	<i>Human Development Index</i> (índice de desarrollo humano)
HIT	<i>Heterojunction with Intrinsic Thin layer</i> (Heterounión con capa intrínseca delgada)
IBSC	<i>Intermediate Band Solar Cell</i> (célula solar de banda intermedia)
IES	Instituto de Energía Solar
I-V	<i>Intensity vs Voltage</i> (relación corriente-tensión)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
LFC	<i>Laser Firing Contact</i>
LPE	<i>Liquid Phase Epitaxial</i> (epitaxia en fase líquida)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (óxido de indio dopado con estaño)
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxial</i> (crecimiento epitaxial por haces moleculares)
MEG	<i>Multi Exciton Generation</i>
MJ	<i>Multi-Junction</i> (multiunión)
MNP	<i>Metallic Nano-Particles</i> (nanopartículas metálicas)
MOCVD	<i>Molecular Organic Chemical Vapor Deposition</i> (deposición química de vapor de moléculas orgánicas)
MPP	<i>Maximum Power Point</i> (punto de máxima potencia)

Lista de Acrónimos

Mtoe	<i>Millions tones of oil equivalent</i> (millones de toneladas de petróleo equivalentes)
MTSC	<i>Multi Transition Solar Cell</i> (célula solar multitransición)
NREL	<i>National Research Energy Laboratory</i>
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PDS	<i>Photothermal Deflection Spectroscopy</i>
PLM	<i>Pulsed Laser Melting</i>
PV	<i>Photovoltaics</i> (fotovoltaico/a)
QD	<i>Quantum Dots</i> (puntos cuánticos)
QD-IBSC	<i>Quantum Dot Intermediate Band Solar Cell</i> (célula solar de banda intermedia con puntos cuánticos)
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
REF	Muestras de referencia
RF	Radio Frecuencia
RTA	<i>Rapid Thermal Annealing</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SI	<i>Semi-insulating</i>
SQ	Shockley & Hans Queisser
STC	<i>Standar Test Conditions</i> (condiciones estándar de testeo)
SRH	<i>Schokley Read Hall</i>
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i> (óxido conductor transparente)
TLM	<i>Transfer Length Method</i>
ToF-SIMS	<i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
UB	Universidad de Barcelona
UPC	Universidad Politécnica de Cataluña
UPM	Universidad Politécnica de Madrid
UV-Vis	Ultra Violet Visible
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (difracción de rayos X)

Listado de símbolos

ε_{FI}	Cuasi nivel de Fermi de la BI
ε_{FC}	Cuasi nivel de Fermi de la BC
ε_{FV}	Cuasi nivel de Fermi de la BV
ΔE_{VC}	Salto energético entre la BV y la BC
ΔE_{IC}	Salto energético entre la BI y la BC
ΔE_{VI}	Salto energético entre la BV y la BI
a-Si:H	silicio amorfo hidrogenado
a-SiCx:H	carburo de silicio amorfo hidrogenado
(n) a-Si:H	silicio amorfo hidrogenado dopado n
(i) a-Si:H	silicio amorfo hidrogenado intrínseco
GaAs(Ti)	Arseniuro de Galio con impurezas de Titanio
GaAs(Ti):H	Arseniuro de Galio con impurezas de Titanio depositadas en ambiente H ₂
GaAs(Ti)_pellets	Arseniuro de Galio con impurezas de Titanio depositadas con <i>co-sputtering</i> de Ti
α	Coefficiente de absorción óptica
E_{tauc}	Parámetro de Tauc relacionado con el <i>gap</i> del material
E_o	Energía de Urbach
n	Índice de refracción
R_{m_trat}	Reflectancia medida con tratamiento
R_m	Reflectancia medida
R_{ref_espect}	Reflectancia de una referencia medida con el espectrofotómetro
R_{Al_espect}	Reflectancia de la capa de Al medida con el espectrofotómetro
R_{Au_espect}	Reflectancia de la capa de Au medida con el espectrofotómetro
T_C	Transmitancia de la capa
T_S	Transmitancia del sustrato
T_m	Transmitancia medida
R_C	Reflectancia de la capa
R_S	Reflectancia del sustrato
A_{C_espect}	Absorbancia calculada de forma indirecta a partir de las medidas de T_C y R_C
A_{C_PDS}	Absorbancia medida de forma directa con el equipo PDS
n_s	Índice de refracción del sustrato
T_{MAX}	Curva que contiene los máximos locales de la curva de transmitancia
T_{min}	Curva que contiene los mínimos locales de la curva de transmitancia
N	Constante utilizada para el cálculo del índice de refracción

$n(\lambda)$	Índice de refracción en función de la longitud de onda
e_c	Espesor de la capa obtenido a partir de las medidas ópticas
λ	Longitud de onda
m_i	Orden de la interferencia de la medida de transmitancia
$n_1(\lambda)$	Primera aproximación del índice de refracción
$n_2(\lambda)$	Valor definitivo del índice de refracción con el que se ha trabajado
R_{cs}	Reflexión capa-sustrato
E_{photon}	Energía del fotón
C_{tauc}	Factor en el cálculo del parámetro E_{tauc}
p	Exponente en la relación del cálculo del parámetro E_{tauc}
α_o	Factor en el cálculo de la energía de Urbach
$T_{C_{FTIR}}$	Transmitancia de la capa medida con el FTIR
J	Densidad de corriente
E	Campo eléctrico
q	Carga eléctrica
μ_n	Movilidad de los electrones
μ_p	Movilidad de los huecos
n	Densidad de electrones
p	Densidad de huecos
σ	Conductividad eléctrica
s	Distancia entre puntas en el equipo 4 Kelvin Probe
e	Espesor de la capa
V	Voltaje
I	Corriente
ρ	Resistividad
d	Distancia entre contactos en las medidas TLM
R_{sh}	Resistencia cuadro de una capa
Z	Anchura del contacto en las estructuras TLM
L	Longitud física del contacto
L_T	Longitud de trasferencia en medidas TLM
R_C	Resistencia de contacto en las medidas TLM
$\Delta\sigma$	Incremento de la conductividad
σ_{pho}	Fotoconductividad
σ_{dark}	Conductividad en oscuridad
Δn	Exceso de electrones
Δp	Exceso de huecos
$\sigma_{dark}(T)$	Conductividad en oscuridad en función de la temperatura

Lista de Símbolos

σ_o	Factor de la relación para el cálculo de la energía de activación
E_{act}	Energía de activación
K	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
V_p	Diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo en el sistema <i>sputtering</i>
d_{t-s}	Distancia entre el <i>target</i> y el sustrato en el equipo <i>sputtering</i>
P_W	Presión de trabajo en el proceso de <i>sputtering</i>
α_{CV}	Coefficiente de absorción entre la BV y la BC
α_{IV}	Coefficiente de absorción entre la BV y la BI
α_H	Coefficiente de absorción del salto energético más alto
α_L	Coefficiente de absorción del salto energético más bajo
E_{gap}	Salto de energía entre la BV y la BC
E_{gapH}	Salto de energía mayor de los dos que implica el concepto BI
E_{gapL}	Salto de energía menor de los dos que implica el concepto BI
E_{gapIC}	<i>Band-gap</i> entre la BI y la BC
E_{gapVI}	<i>Band-gap</i> entre la BV y la BI
$G\alpha_{exces}$	Relación de estequiometría entre el Ga y el As
Φ	Figura de mérito definida por Haake para evaluar la calidad de los TCO para aplicaciones óptico-electrónicas
T_a	Transmitancia media en el rango visible de una capa
n_{ITO}	Índice de refracción del ITO
n_o	Índice de refracción del aire
$R_{350-750nm}$	Reflectancia en el rango visible
R_{serie}	Resistencia serie de una célula solar
R_B	Resistencia del <i>Bus-Bar</i>
R_f	Resistencia de un dedo metálico
R_{ce}	Resistencia de contacto metal-emisor
R_{cb}	Resistencia de contacto sustrato-metal
R_{ARC}	Resistencia de la capa ARC
R_{bulk}	Resistencia del sustrato
R_e	Resistencia asociada al emisor
ρ_C	Resistividad específica de contacto
W_f	Ancho de los dedos metálicos
W_B	Ancho del <i>Bus-Bar</i>
L_f	Longitud de los dedos metálicos
L_B	Longitud del <i>Bus-Bar</i>
$R_{Cfrontal}$	Contribución a la resistencia serie del diseño del contacto frontal

R_{spre}	<i>Spreading resistance</i>
ρ_{bulk}	Resistividad del sustrato en el cálculo de la R_{spre}
r	Radio de contacto en el cálculo de la R_{spre}
W	Grosor del sustrato en el cálculo de la R_{spre}
R_t	Resistencia total en el estudio del contacto sobre (p) c-GaAs
R_{ct}	Resistencia del contacto frontal
R_{cb}	Resistencia del contacto trasero
R_{measured}	Resistencia medida en el estudio del uso del láser para la formación de contactos óhmicos
R_{LFC}	Resistencia del contacto láser
r_{LFC}	Radio del LFC considerado
N_p	número de pulso en el proceso láser
I_{sc}	Corriente cortocircuito
J_{sc}	Densidad de corriente de cortocircuito
V_{oc}	Tensión de circuito abierto
I_{mpp}	Corriente del punto de máxima potencia
V_{mpp}	Voltaje del punto de máxima potencia
$\eta(\%)$	Eficiencia de la célula fotovoltaica
R_{serie}	Resistencia serie del modelo circuital de la célula fotovoltaica
R_p	Resistencia paralelo del modelo circuital de la célula fotovoltaica
n_d	Factor de idealidad del diodo del modelo circuital de la célula fotovoltaica
I_o	Corriente inversa del diodo
J_o	Densidad de corriente inversa en oscuridad
J_f	Densidad de corriente fotogenerada
A	Área del dispositivo
V_T	Tensión térmica
ΔV_{oc}	Incremento de la tensión de circuito abierto calculado a partir de
$\phi_{in}(\lambda)$	Flujo de fotones en función de la longitud de onda
E_m	Energía luz monocromática
n_1	Dopado del emisor
n_2	Dopado del emisor ($n_2 > n_1$)
c-Si(Ti)	Sustrato de silicio cristalino con implantación de titanio
HIT_pSi_REF	Estructura HIT sobre sustrato (p) c-Si
HIT_pSi_IBSC	Estructura HIT sobre sustrato (p) c-Si(Ti)
HIT_pSi_QD	Estructura HIT sobre sustrato (p) c-Si con QDs y/o MNPs incorporados
(p) c-GaAs	Sustrato de Arseniuro de Galio cristalino tipo p
HIT_pGaAs	Estructura HIT de capas a-Si:H sobre sustrato (p) c-GaAs

Lista de Símbolos

HIT_pGaAs_QD	Estructura HIT_pGaAs con QDs y/o MNPs incorporados
HT_pGaAs	Heterounión (n) a-Si:H/(p) c-GaAs.
T_{sust}	Temperatura del sustrato en procesos de depósito
V_{pi}	Tensión a la que se encuentra el punto de inflexión en las respuestas I-V que presentan una forma S
ΔV_{oc-pi}	Diferencia entre la V_{oc} y la V_{pi}

I. INTRODUCCIÓN

I.1. La situación energética actual

La energía (del griego *energeia* actividad, o *energos* fuerza de acción) puede ser rigurosamente definida en la física teórica como la capacidad de un sistema físico para realizar un trabajo. La energía existe en diferentes formas como cinética, luminosa, térmica, eléctrica u otras formas.

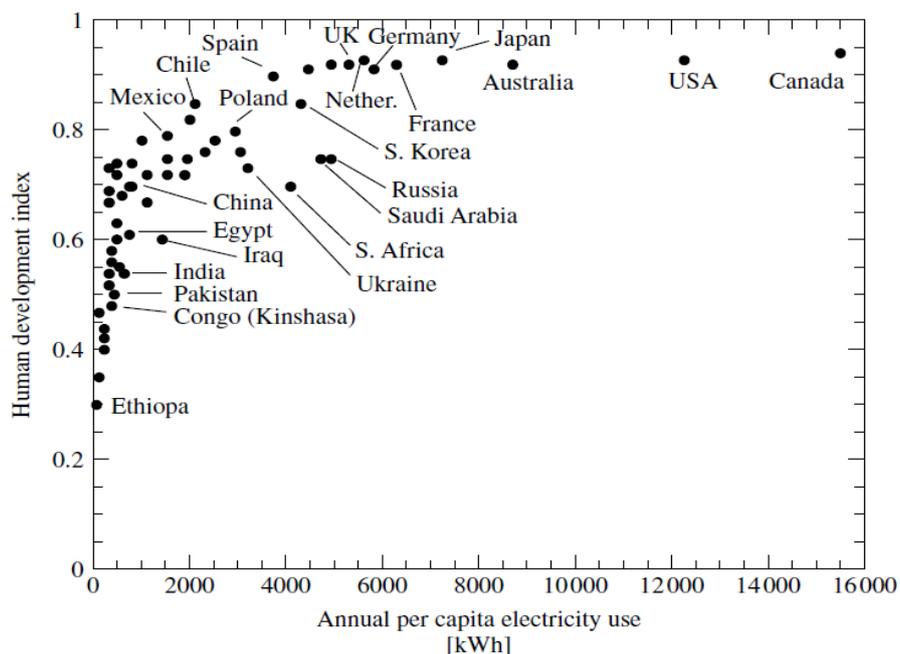


Fig. 1.1 Índice de Desarrollo Humano (HDI) versus consumo eléctrico anual per cápita [1].

La electricidad es la forma de energía más versátil en la sociedad actual y permite a los ciudadanos de las zonas desarrolladas disponer de agua caliente, iluminación, refrigeración, transporte etc. Existe cierta correlación entre la calidad de vida del país y el acceso de los ciudadanos al consumo de

electricidad. En la figura 1.1 se muestra el Índice de Desarrollo Humano (HDI) de 60 países en relación al consumo eléctrico anual per cápita. Esta gráfica refleja grandes diferencias en las necesidades energéticas para un mismo valor HDI en función del país, lo cual se debe probablemente a cuestiones geográficas, patrones de consumo y/o a la eficiencia energética de los sistemas implantados.

Se prevé que la demanda de energía de la Humanidad se incrementará enormemente en un par de décadas, cuando el consumo de más de 2×10^9 habitantes (India, China, etc.) adopte los patrones de consumo de los países más desarrollados. En la figura 1.2 se muestran las previsiones de crecimiento de la población para diferentes partes del mundo.

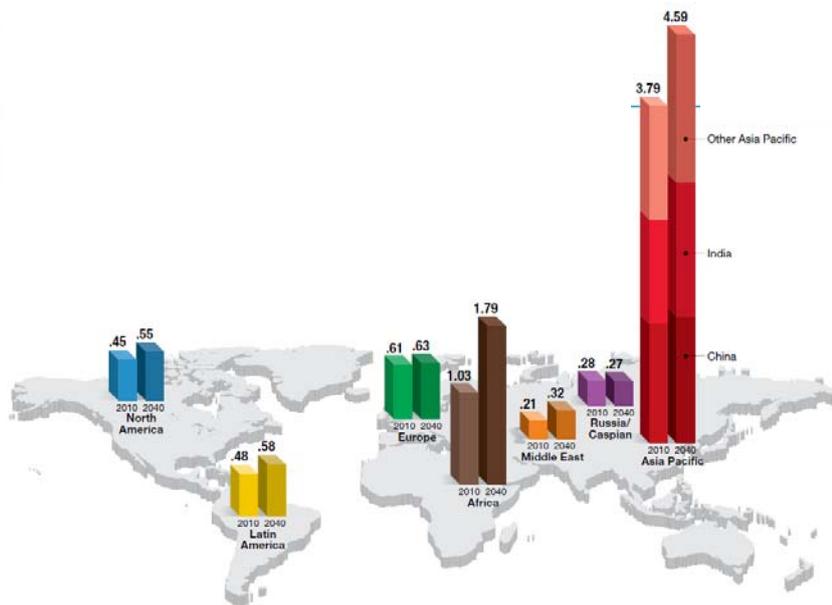


Fig. 1.2 Distribución del incremento de la población mundial para el 2040 (en billones) [2].

En la actualidad la energía que se consume se obtiene de forma masiva de unas pocas fuentes: el carbón, el petróleo, el gas (todos ellos combustibles fósiles los cuales son fuentes limitadas) y la fisión nuclear (que además de ser una fuente limitada presenta problemas de seguridad por los residuos radioactivos que genera). Una pequeña proporción de la energía consumida proviene de la energía hidroeléctrica y la biomasa. En la figura 1.3 se puede observar la evolución temporal del consumo de cada una de las principales fuentes de energía.

Algunos de los principales problemas que presenta el consumo de combustibles fósiles se resumen a continuación [4]:

- **Los recursos fósiles son finitos:** hay una gran discrepancia sobre cuáles son las reservas de los combustibles fósiles. Lo que es incuestionable es que tarde o temprano se agotarán y se deberán reemplazar por otras fuentes de energía.

- **Una distribución no equitativa de los recursos fósiles:** la distribución mundial de los recursos fósiles es muy desigual lo que provoca inestabilidad económica, tensiones internacionales y dependencias de aquellos países que no disponen de estos recursos.
- **Contaminación ambiental:** hay una correlación entre el consumo de combustibles fósiles y una variedad de problemas ambientales y de salud.

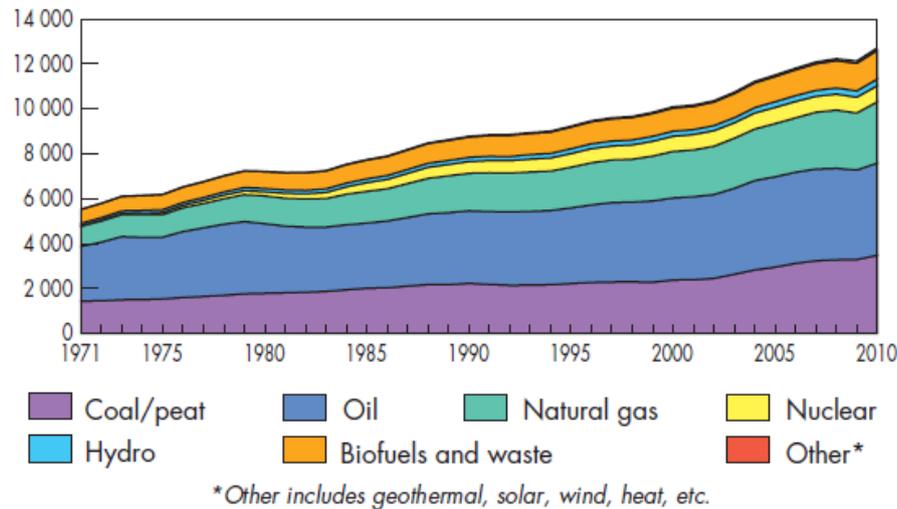


Fig. 1.3 Consumo mundial de fuentes primarias de energía desde 1971 al 2010 (Mtoe) [3].

En este contexto y teniendo presente el concepto de sostenibilidad, que puede ser definido como vivir, producir y consumir de una manera que permita cubrir las necesidades del presente sin comprometer el desarrollo de la futuras generaciones, obliga a replantearse las estrategias energéticas actuales. En la definición de estas nuevas estrategias energéticas intervienen diversos factores como la independencia energética de una región, condicionada por los recursos de los que dispone, o la tecnología necesaria para un aprovechamiento óptimo de estos recursos.

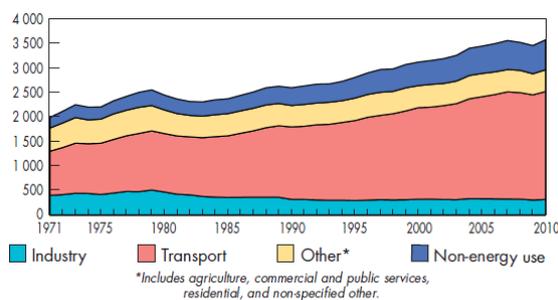


Fig. 1.4 Uso final del consumo de petróleo desde 1971 al 2010 por sector [3].

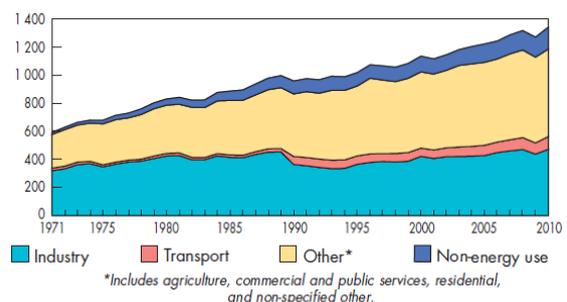


Fig. 1.5 Uso final del consumo de gas desde 1971 al 2010 por sector [3].

Un aspecto muy importante es el uso final o las aplicaciones para las que se consume un recurso energético. Resulta imprescindible un profundo análisis de las necesidades y la forma de energía requerida para determinar el recurso energético más apropiado. En las siguientes figuras se puede observar una evolución temporal del uso de los recursos energéticos en función de los diferentes sectores de consumo.

El uso de fuentes de energías alternativas combinado con un uso racional de la energía representa un vector fundamental de una política energética responsable para el futuro de las sociedades. En este sentido el desarrollo tecnológico y el cambio en los patrones de consumo suponen dos elementos de gran relevancia.

Las energías renovables, debido a su carácter local, su viabilidad y su sostenibilidad, suponen una alternativa interesante y pueden jugar un papel muy importante en la definición de estas nuevas estrategias energéticas.

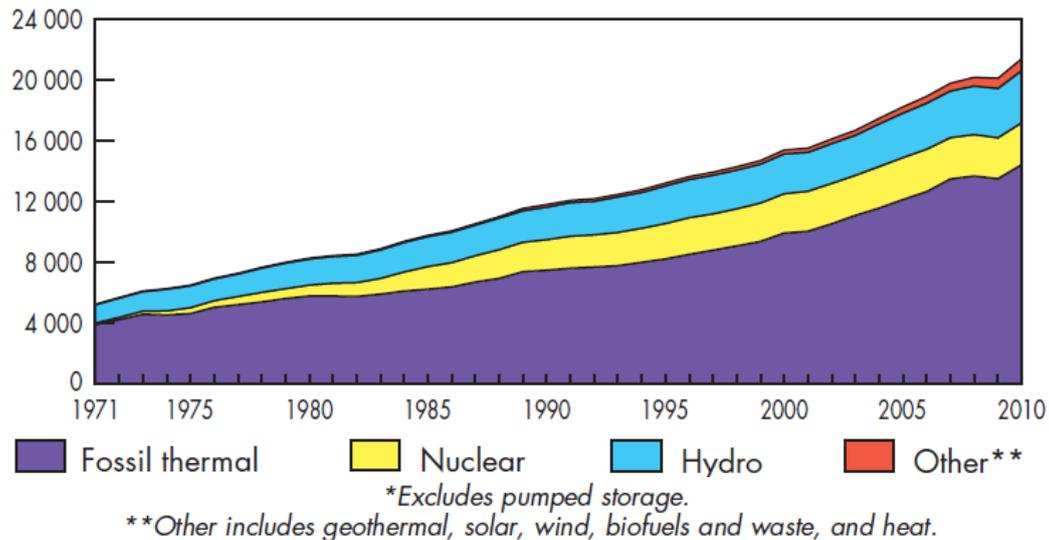


Fig. 1.6 Evolución temporal del consumo de diferentes recursos energéticos para la producción de electricidad desde 1971 al 2010 (TWh) [3].

I.2. Fuentes de energía alternativas

Las fuentes de energía conocidas se pueden dividir en dos clases:

Energías renovables, las cuales provienen de flujos de energía existentes en procesos naturales que suceden como la iluminación solar, el viento, las mareas, el flujo del agua. Lo que caracteriza estas fuentes es que son reemplazables a un ritmo igual o superior al ritmo al cual son consumidas.

Energías no renovables, que pueden ser definidas como recursos naturales que no pueden ser restituidos o generados a un ritmo suficiente como para sostener el ritmo de consumo actual. Entre ellos los combustibles fósiles o nucleares.

Se pueden definir 5 fuentes primarias de energía utilizable:

- El Sol.
- El movimiento y la energía potencial del Sol, la Luna y la Tierra.
- La energía geotérmica.
- Las reacciones nucleares inducidas por los Humanos.
- Las reacciones químicas de fuentes minerales.

Las energías renovables se derivan de las fuentes 1,2 y 3. Los recursos energéticos finitos se derivan de las fuentes 1, 3, 4 y 5. Los recursos más abundantes para el suministro energético provienen de las fuentes 1 y 4. Teniendo en cuenta esto último y descartando la fuente 4 por los residuos que genera con la tecnología existente actualmente, el aprovechamiento de la energía proveniente del sol parece la opción más lógica para cubrir la creciente demanda energética. Esta lógica es uno de los argumentos que apoya la apuesta por las energías renovables, que en su gran mayoría provienen del Sol (figura 1.7).

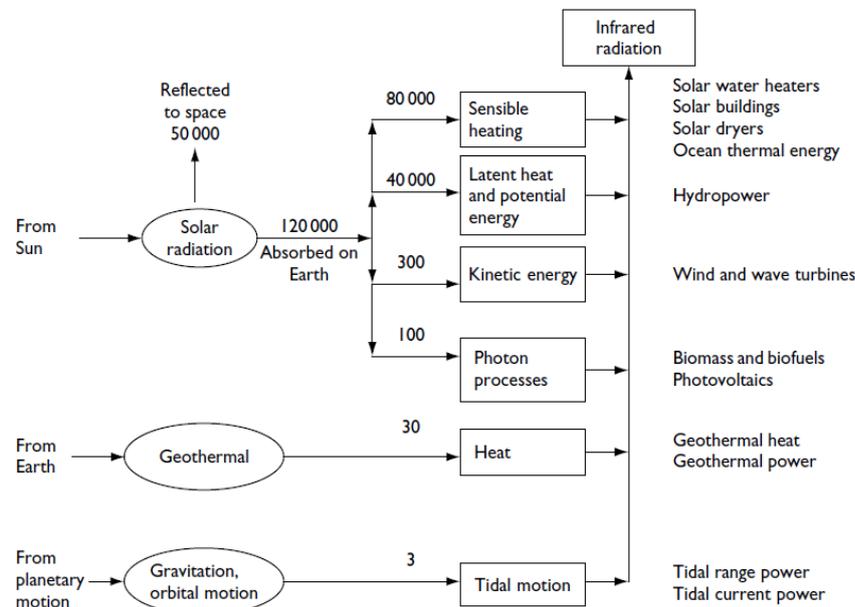


Fig. 1.7 Corrientes naturales de energía en la tierra en relación a los sistemas de energía renovable [5].

Es evidente que debido a las singularidades de cada región existen diferencias importantes en el entorno que condicionan las posibilidades de aplicar una u otra tecnología renovable. De esta forma los sistemas de producción de energía renovable se deben ajustar a las particularidades locales de los flujos de energía presentes en una región concreta.

La implementación de soluciones energéticas renovables debe tener presente algunos principios:

Flujos de energía: se debe analizar el entorno durante un periodo de tiempo adecuado para determinar que flujos de energía hay presentes y determinar cómo explotarlos.

Identificación de necesidades: es esencial determinar los requisitos de las aplicaciones o usos finales de la energía requerida para identificar la forma y dinámica de la demanda energética y aplicar las soluciones más eficientes.

Calidad de suministro: este término hace referencia a la eficiencia en la conversión de una forma de energía (la presente en el entorno) a la forma de energía que se demanda (eléctrica, mecánica, térmica). En este principio intervienen especialmente aspectos tecnológicos y económicos.

Sistemas distribuidos versus sistemas centralizados: se deben tener presente las ventajas y desventajas de cada una de estas opciones. Una combinación de ambas es la solución óptima. Sistemas centralizados para demandas de elevadas densidades de flujo energético (industria). Un sistema distribuido para evitar pérdidas y costes en infraestructuras para cubrir las demandas de baja densidad de flujo energético.

Sistemas complejos: los sistemas energéticos renovables están íntimamente ligados a las características del entorno natural lo que supone la implicación de diversas disciplinas para que los diseños y previsiones cumplan las expectativas con el mínimo impacto medioambiental posible.

I.3. La energía solar fotovoltaica

La tecnología solar fotovoltaica se basa en la generación de energía eléctrica a partir de semiconductores iluminados por fotones. Los dispositivos fotovoltaicos son conocidos como células solares y su aplicación empezó a desarrollarse especialmente en los años 60 como fuente de alimentación de los satélites.

La energía fotovoltaica presenta unas características muy atractivas ya que se alimenta de una fuente virtualmente inagotable (el sol), está disponible prácticamente en cualquier lugar, es limpia (una vez construido el dispositivo) y no produce ruido alguno durante su funcionamiento. En la tabla I.1 se resumen las ventajas y desventajas de las aplicaciones fotovoltaicas [1].

Las ventajas expuestas y la situación descrita en el apartado I.1 han provocado un cambio en el uso de esta energía, inicialmente basada en aplicaciones espaciales y como suministro energético de sistemas en regiones aisladas [6]. En la pasada década se ha producido el desarrollo de una verdadera industria fotovoltaica (PV) que ha incrementado el mercado mundial PV. Este incremento ha situado al sector PV en la tercera posición dentro de las energías renovables, después de la energía hidroeléctrica y eólica, en términos de potencial global instalada. La evolución temporal de esta

tendencia se puede observar en la figura 1.8. Europa lidera con diferencia la implantación de instalaciones fotovoltaicas con una potencia instalada de más de 51 GW, lo que representa el 75% de la potencia total instalada en el mundo.

Ventajas	Desventajas
Fuente primaria virtualmente inagotable	Relativa baja densidad energética
No contaminante durante el funcionamiento	Costes de instalación elevados
Bajos costes de operación	Problemas con los sistemas de almacenaje
No moving parts (no wear)	
Temperatura de operación baja	
Durabilidad (>20 años)	
Modular (fácil escalado)	
Rápida instalación	
Puede ser instalado en casi cualquier lugar	
Segura	

Tabla I.1 Ventajas y desventajas de la energía fotovoltaica.

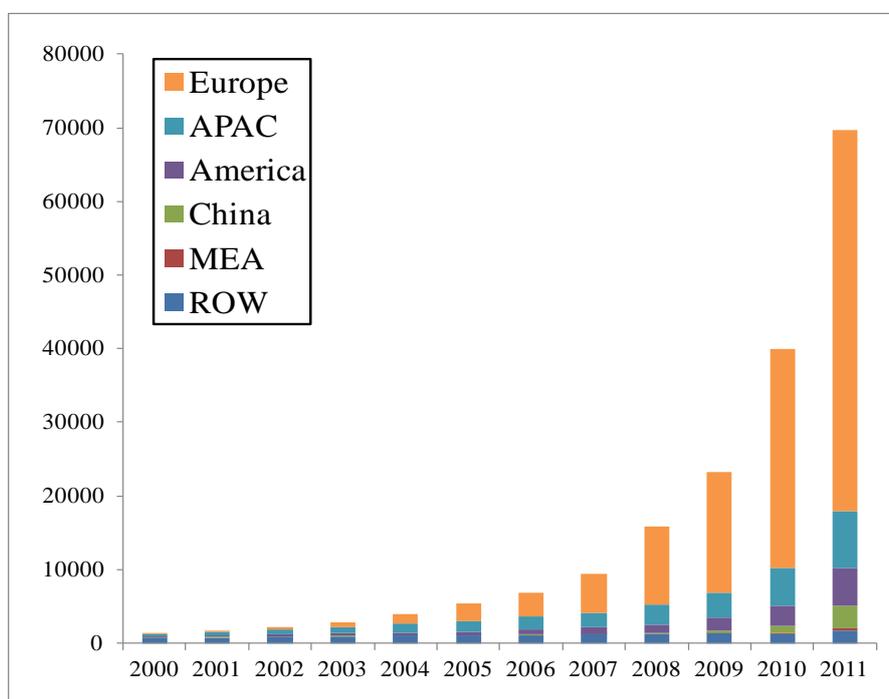


Fig. 1.8 Evolución temporal de la potencia fotovoltaica instalada acumulada en el mundo 2000-2011 (MW) [7].

Una de las principales causas de este gran crecimiento han sido los incentivos gubernamentales que han convertido el sector fotovoltaico en un negocio rentable. Esto ha incentivado la inversión propiciando el desarrollo de la industria y la reducción en los costes.

Sin embargo también es necesario un desarrollo tecnológico que permita seguir reduciendo costes y ampliar las posibilidades de implantación y la aparición de nuevas tecnologías capaces de adaptarse a nuevas necesidades. Una parte importante dentro de las líneas de investigación se centra en aumentar la eficiencia de conversión (figura 1.9).

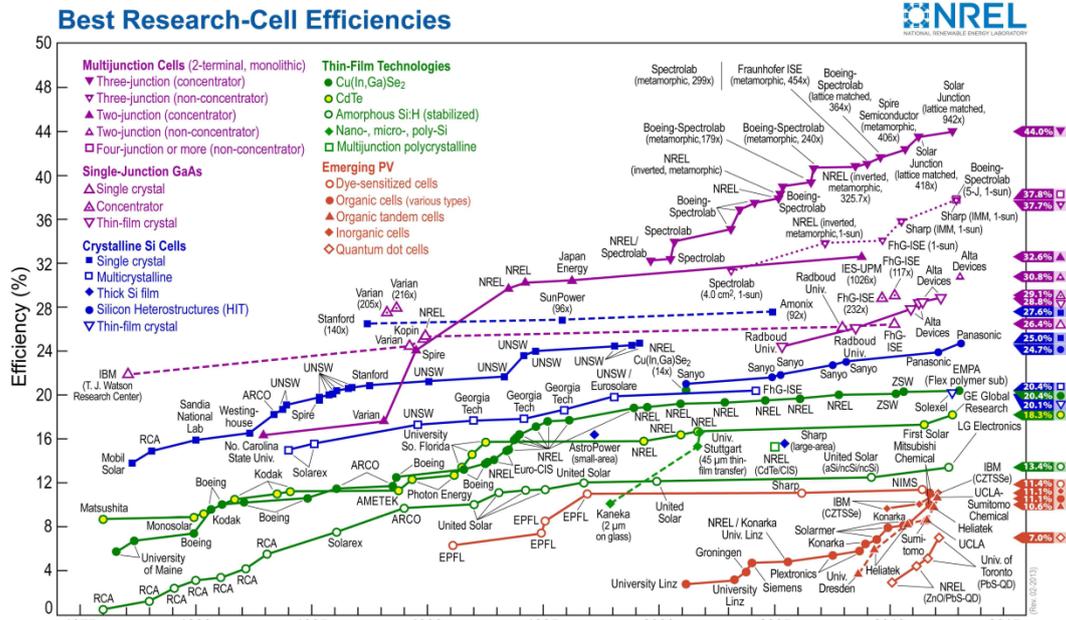


Fig. 1.9. Evolución de las eficiencias record para diferentes tecnologías de células solares (NREL) (http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg 18-02-2013).

I.3.1. Superando el límite de eficiencia Shockley and Queisser

En 1961 Shockley and Hans Queisser (SQ) publicaron un trabajo [8], que sigue siendo ampliamente aceptado, donde se estableció que el límite de eficiencia de una célula solar simple bajo máxima concentración de luz es del 40.7%. Este límite se basa en algunas presunciones: a) cada fotón con energía por encima del *gap* crea un par electrón-hueco; b) movilidad de los portadores infinita; c) contactos selectivos ideales; d) supresión total de los procesos de recombinación no radiativa.

Una de las estrategias que ha demostrado superar el límite del 40.7% es el concepto de célula solar de multiunión (MJ), que consiste en una pila de células con diferentes *bandgaps* donde la célula de la parte superior tiene el *bandgap* mayor. Bajo concentración y con un número infinito de células apiladas el límite de eficiencia de estas estructuras es del 86.8% [9].

Dentro de las células solares de multiunión, la estructura más popular es una célula MJ monolítica basada en semiconductores III-V crecidos epitaxialmente, donde las constantes de red de los diferentes compuestos suponen la cuestión tecnológica más crítica de estas estructuras.

La eficiencia máxima lograda por una célula solar MJ es del 42.2%, estructura formada por tres células crecidas sobre sustrato de Germanio. Este valor sigue estando lejos del límite teórico de eficiencia del 63% para un diseño ideal de MJ de tres células. A pesar de los buenos resultados parece que los problemas que debe afrontar esta tecnología no van a permitir incrementar de forma significativa la eficiencia en un futuro cercano, ya que una triple unión implica alrededor de 20 capas epitaxiales y este número incrementa casi linealmente con el número de uniones.

Con la finalidad de superar el límite de eficiencia SQ se han propuesto nuevos conceptos relacionados con el incremento de la eficiencia de una célula solar de una unión. Estos conceptos se engloban en lo que se conoce como células solares de tercera generación. Cinco conceptos, incluyendo las mencionadas células multiunión, son considerados como dispositivos fotovoltaicos revolucionarios [10]:

- Células Multiunión.
- Células solares que utilizan convertidores del espectro.
- Células solares con generación múltiple de excitones (MEG).
- Células solares de portador caliente (HC).
- Células solares de múltiples niveles de energías.

Las células que utilizan convertidores del espectro se basan en elementos capaces de transformar el rango espectral del sol, concentrando la energía en un rango espectral capaz de ser absorbido por el dispositivo de una forma óptima (figura 1.10). Este concepto incluye convertidores *up* [11], que crean un fotón de alta energía a partir de dos fotones de baja energía, o convertidores *down* [12] que crean dos fotones de baja energía a partir de un único fotón de alta energía. Se incluyen también en este concepto los dispositivos termofotónicos [13]. Este dispositivo se alimenta del calor disipado por la célula para emitir luz aprovechable por el dispositivo fotovoltaico.

El concepto de generación múltiple de excitones (MEG) se basa en la idea de generar varios pares electrón-hueco a partir de fotones de alta energía [14]. Esta idea se basa en el mecanismo de ionización por impacto en el que la absorción de un fotón de alta energía crea portadores libres con mucha energía capaces de invertir parte de su energía en la generación de nuevos pares electrón-hueco, mejorando la eficiencia de conversión. Algunos trabajos han demostrado que el uso de nanoestructuras y puntos cuánticos puede permitir la implementación de este concepto de una manera eficiente [15,16].

Las células solares de portadores calientes (Hot Carrier (HC) solar cells) utilizan contactos selectivos de energía capaces de extraer los portadores libres calientes (electrones y huecos con alta energía) antes de que cedan su exceso de energía en forma de calor [17,18]. Esto permitiría incrementar la eficiencia por encima del límite termodinámico hasta el 66% a un sol de iluminación. El uso de puntos cuánticos ha demostrado tiempos de relajación de los portadores más lentos que permitiría la posibilidad de coleccionar estos portadores.

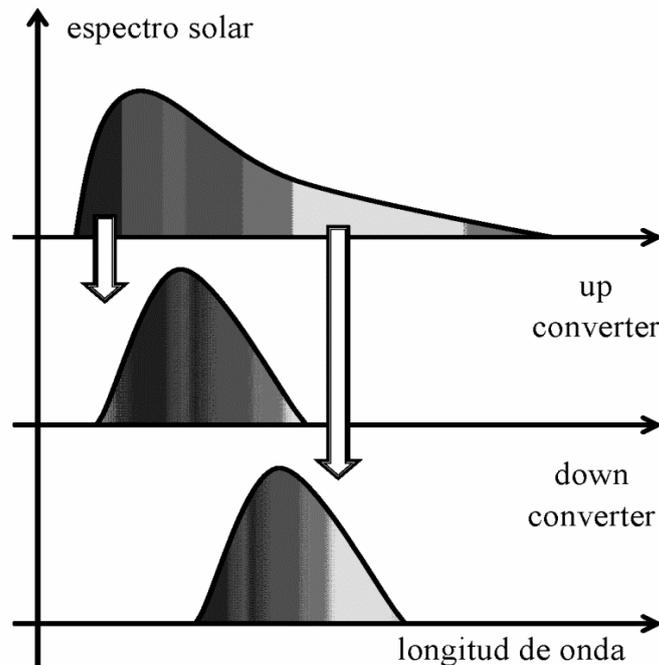


Fig. 1.10 Modificación del espectro energético provocado por los convertidores *up* y *down*.

Las células solares de múltiples niveles de energía se basan en la generación de portadores libres a partir de la absorción de fotones con energía inferior al *bandgap* del semiconductor. Esto se logra creando estados energéticos intermedios dentro de *bandgap* del material. Se destacan dos aproximaciones incluidas en este concepto: la banda intermedia [19] y las células solares de pozo cuántico [13].

I.3.2. Fundamentos del concepto de Banda Intermedia

El uso de impurezas que crean niveles profundos (*deep level*, DL) para generar corriente a partir de la absorción de fotones *sub-bandgap* con la intención de incrementar la eficiencia de las células solares fue propuesto por primera vez por Wolf [20] con el concepto de célula solar multitransición (MTSC). Posteriormente Grimmeiss implementó esta idea en uniones *pn* de GaP dopadas con Zn demostrando la generación de fotocorriente a partir de la absorción *sub-bandgap* [21]. Las eficiencias obtenidas entonces fueron más bajas que las de la referencia principalmente porque el concepto de MTSC no contempla aislar, de los contactos, la región con niveles intermedios para la preservación de voltaje. Posteriormente se han presentado otras aproximaciones relacionadas con la incorporación de impurezas para conseguir fotogeneración *sub-bandgap* [22-25] aunque ninguno contempla la deslocalización de los estados energéticos asociados a estos niveles intermedios.

En 1997 Antonio Luque propuso el concepto de Banda Intermedia (BI) [19]. La gran diferencia de este concepto respecto a las ideas anteriores, relacionadas con DL creados por impurezas, es la formación de una banda. El término banda implica que los estados energéticos intermedios están deslocalizados, por lo que no actúan como centros de recombinación Shockley Read Hall (SRH). Este hecho es crucial para la implementación con éxito de células solares de banda intermedia (IBSC).

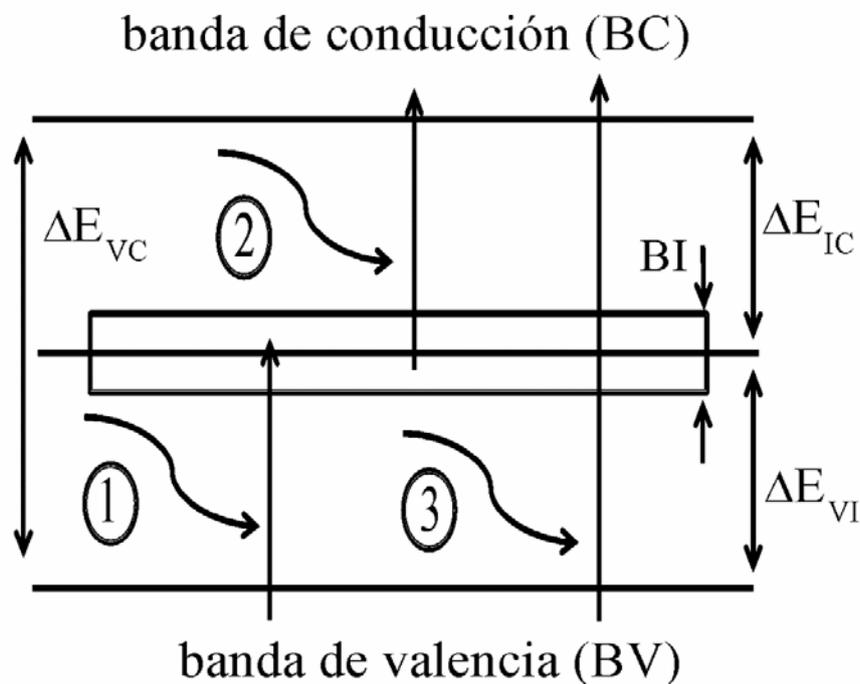


Fig. 1.11 Diagrama de Bandas de un material de BI. Se ilustran las diferentes posibles transiciones.

El concepto de BI implica la síntesis de nuevos materiales o estructuras con la singularidad de presentar una BI aislada, en el interior de *gap* del material, entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV). En la figura 1.11 se muestra el diagrama de bandas donde se refleja como la BI permite la fotogeneración *sub-bandgap* (1) y (2). La absorción del fotón (1) provoca la promoción

de un electrón de la BV a la BI. La absorción del fotón (2) provoca la transición de un electrón de la BI a la BC. Esta generación en dos pasos a través de la BI se suma a la generación convencional provocada por la absorción del fotón (3).

Las bases fundamentales de este concepto [19] se exponen de forma resumida a continuación.

El primer punto tiene relación con la recombinación, que debe ser de carácter radiativo para alcanzar la máxima eficiencia de conversión. Ésta es una de las razones por las que se propone una banda en lugar de un conjunto discreto de estados localizados. De esta forma, si los estados electrónicos que forman la BI provienen de un potencial periódico (como ocurre con la BC y la BV), las funciones de onda de los electrones dejan de ser localizadas. Esto provoca que la recombinación radiativa sea mayor que la no radiativa.

El segundo punto fundamental está relacionado con la división del nivel de Fermi en tres cuasi niveles de Fermi ϵ_{FC} , ϵ_{FIB} , ϵ_{FV} , cada uno de los cuales está relacionado con la BC, BI y BV respectivamente. Este hecho permitiría que la relajación en la banda (termalización) fuera menor que la relajación entre bandas (recombinación). Además se asume que estos cuasi niveles son constantes a lo largo de todo el dispositivo. Este aspecto es fundamental para la preservación del voltaje de salida.

La tercera cuestión implica que la BI debe estar aislada de los contactos externos por medio de los materiales p y n para evitar que la corriente fluya directamente desde los contactos metálicos a la BI. En esta estructura el cuasi nivel de Fermi de los electrones está fijado por el material n , mientras que el cuasi nivel de Fermi de los huecos está fijado por el material p . Como el voltaje de salida de una célula depende de la diferencia entre los cuasi niveles de Fermi [19], el voltaje de salida estaría determinado por el *bandgap* ΔE_{VC} . Este hecho permitiría la preservación del voltaje de salida del dispositivo.

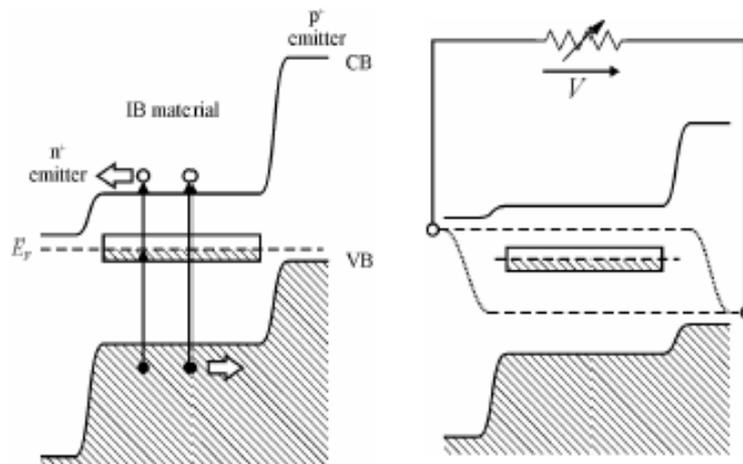


Fig. 1.12 Diagrama de bandas de un IBSC a) en equilibrio, b) en operación.

El cuarto punto para conseguir un funcionamiento óptimo de la IBSC determina que la BI debe estar semillena de portadores. De esta forma presenta estados vacíos para poder aceptar electrones desde la BV y contiene electrones que pueden ser promovidos a la BC. Para ello es necesario que el cuasi nivel de Fermi ε_{FIB} esté situado en el interior de la BI.

Por último, los cálculos teóricos predicen que para obtener la eficiencia máxima se debe trabajar con valores de ΔE_{VC} de 1.95 eV y el cuasi nivel de Fermi ε_{FIB} , que está dentro de la BI, debe estar a 0.7 eV de una de las dos bandas (BV o BC). Además se debe manifestar una absorción de fotones selectiva en la que cada fotón solo pueda ser absorbido por una de las bandas y por tanto no se produzca solapamiento alguno entre coeficientes de absorción.

Bajo los supuestos presentados se determina que la eficiencia máxima teórica de un dispositivo IBSC bajo concentración sería del 63.2% [26].

I.3.3. Implementación de Células Solares de Banda Intermedia

La implementación de las Células Solares de Banda Intermedia (IBSC) se plantea a través de tres enfoques diferentes [27]:

- La síntesis directa de un material con BI.
- La utilización de los llamados materiales nano-porosos.
- La implementación por medio de puntos cuánticos (QD).

La síntesis directa de un material de BI, llamado *bulk IB material*, consiste en explorar compuestos con una determinada composición y estructura cristalina capaces de manifestar una BI en su diagrama de bandas. En este sentido el uso de cálculos ab-initio puede ser útil en la predicción de compuestos candidatos a presentar la BI. Algunos trabajos [28-30] basados en este tipo de cálculos proponen los compuestos $\text{Ga}_m\text{As}_n\text{Ti}_x$. A partir de estos resultados se debe concretar que técnicas permiten la síntesis de estos compuestos.

Los materiales nano-porosos fueron propuestos como candidatos a presentar la BI por Könenkamp [31], el cual desarrolló métodos para preparar nano-cavidades de un semiconductor transparente con un *bandgap* elevado. Uno de los compuestos más prometedores en este sentido son compuestos nano-porosos de TiO_2 con PbS como material absorbente.

El uso de los QD para la implementación de IBSC fue propuesto por [32]. Una distribución periódicamente ordenada de QD es capaz de crear niveles discretos de energía los cuales pueden crear la BI. A pesar de la complejidad de esta tecnología, esta aproximación se plantea como la más prometedora porque entre otras cosas se beneficia del interés que despierta la tecnología de QDs en la investigación [33-37].

I.3.4. Estado del arte en la investigación del concepto de Banda Intermedia

En la síntesis de bulk IB materials, se destaca el compuesto $Zn_{0.88}Mn_{0.12}Te_{0.987}O_{0.013}$ desarrollado por Yu [38]. Se utilizaron medidas de fotoreflexancia para detectar la BI. Posteriormente, los mismos autores reportaron un comportamiento de BI en las aleaciones $GaN_xAs_{1-x}P_y$, con $y > 0.3$, preparadas por medio de implantación iónica [39].

El compuesto $V_{0.25}In_{1.75}S_3$ fue sugerido como candidato a presentar la BI a partir de los cálculos ab-initio [40]. Las medidas del coeficiente de absorción revelaron una respuesta sub-bandgap muy significativa [41].

Los sustratos de c-Si con altas dosis de Ti introducido por implantación iónica han demostrado, por medio de medidas Hall, un comportamiento eléctrico consistente con los principios del concepto de BI [42]. En relación al uso de cálculos ab-initio se destaca el trabajo de investigación de Wahnón y Tablero, que parecen demostrar que los compuestos $Ga_mAs_nTi_x$ presentan una BI semillena [27-29].

La primera célula realizada con bulk IB material fue fabricada por Phillips [43,44] utilizando ZnTe con impurezas de oxígeno. Esta estructura demostró un aumento en la corriente fotogenerada y una mayor eficiencia que la célula de referencia (sin oxígeno). Las medidas de eficiencia cuántica demostraron una clara respuesta sub-bandgap, sin embargo estos dispositivos no respetaban la preservación de la tensión de salida.

Células solares basadas en compuestos GaNAs [45] han presentados resultados prometedores relacionados con un incremento en la corriente fotogenerada. Estas estructuras presentan también un problema relacionado con la degradación del voltaje de salida. El comportamiento de estas estructuras está siendo analizado [46].

La implementación del concepto de BI con puntos cuánticos ha sido la línea más desarrollada. La primera célula solar de banda intermedia con puntos cuánticos (QD-IBSC) fue desarrollada en 2004 [32] y presentaba una respuesta sub-bandgap en la eficiencia cuántica que no aparecía en la muestra de

referencia. Los sistemas InAs/GaAs QD han recibido mucha atención debido a la madurez de la tecnología de QDs [47-49].

II. DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DELGADAS

En este capítulo se describen los experimentos y resultados obtenidos del depósito de capas delgadas, centrandó el capítulo en el trabajo realizado con el depósito por *sputtering* de capas de Arseniuro de Galio (GaAs) y capas de Arseniuro de Galio con impurezas de Titanio (GaAs(Ti)).

El capítulo está compuesto por dos secciones. En la primera se explican brevemente las técnicas de caracterización utilizadas y el tratamiento realizado con las medidas obtenidas. La segunda sección se introduce con una breve descripción de la técnica de depósito por *sputtering* y los parámetros de depósito que requieren una especial atención. Seguidamente se detallan los materiales y las condiciones de depósito con las que se ha trabajado y se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras analizadas.

El capítulo termina con una caracterización de las capas de silicio amorfo depositadas por PECVD. Los dispositivos fotovoltaicos descritos en el capítulo IV incorporan algunas de estas capas.

II.1. Caracterización de capas delgadas

La caracterización de las capas depositadas es una tarea que se debe desarrollar de forma paralela a los procesos de depósito para facilitar la acotación de los parámetros de depósito que permiten conseguir las propiedades deseadas de las capas.

Así pues, la tarea inicial y consecuentemente la primera dificultad consiste en concretar las características o propiedades que se desea que tengan las capas, teniendo en cuenta su funcionalidad en los dispositivos futuros en los que serán incorporadas.

II.1.1. Seguimiento del proceso de depósito

La primera tarea que forma parte de la caracterización consiste en el registro de las condiciones de depósito y la observación de la evolución del mismo. De esta forma se pueden detectar posibles anomalías que determinen la relevancia de los resultados. En el depósito de capas es muy importante la estabilidad de las condiciones de depósito para garantizar la reproducibilidad.

De forma inmediatamente posterior al depósito se procede a una inspección visual de la capa depositada, mediante la cual se realiza una primera selección de las muestras candidatas a ser caracterizadas y analizadas.

Así pues, mediante la inspección visual se puede determinar de forma aproximada: la homogeneidad de la capa por el color de la misma; la presencia de posibles defectos o impurezas; el espesor o la rugosidad; posibles contaminaciones del sustrato.

II.1.2. Caracterización morfológica de capas

La caracterización morfológica ha consistido principalmente en la medida del espesor de las capas mediante el perfilómetro KLA Tencor d-120. La medida del espesor permite conocer el ritmo de depósito (indispensable para controlar el grosor deseado), la extracción de parámetros ópticos de la capa como el coeficiente de absorción o el cálculo de la conductividad. El control del espesor de las capas es crítico en el depósito de la capa anti-reflejo (ARC) utilizada para reducir la reflectancia de los

dispositivos. El control del espesor de los contactos óhmico es crucial, especialmente el frontal, para reducir al mínimo la resistencia serie del dispositivo fotovoltaico final.

Para obtener unas medidas con buena resolución y precisión utilizando el perfilómetro, es necesario conseguir un escalón abrupto entre la capa depositada y el sustrato. En el caso de la capa ARC y los metales, simplemente ha bastado utilizar elementos de sombra bien adheridos al sustrato. Sin embargo, y con el fin de evitar posibles contaminaciones en los procesos con temperatura, para las capas de GaAs se han realizado ataques químicos (disolución de sulfúrico y peróxido) en la definición de este escalón.

II.1.3. Caracterización óptica de capas

Las medidas ópticas han sido las medidas que han recibido una atención más intensa. Los resultados de esta caracterización han permitido seleccionar aquellas muestras que han presentado una respuesta más interesante y que han motivado posteriormente una caracterización más completa.

Las medidas ópticas resultan muy atractivas principalmente por las siguientes ventajas que ofrecen:

- No requieren una preparación adicional de las muestras después del depósito.
- Son medidas no invasivas, por lo que no alteran las muestras. Esta característica permite utilizar las mismas muestras para otros tipos de caracterización.

En este apartado se consideran las respuestas de transmitancia, reflectancia y absorbancia óptica en el espectro de interés (luz visible e infrarrojo cercano-medio).

El tratamiento de las respuestas ópticas anteriormente mencionadas permite desarrollar los siguientes apartados:

- La obtención del coeficiente de absorción (α) en el rango espectral de interés (380-2000 nm).
- El cálculo de parámetros ópticos como el E_{tauc} o el E_0 .
- La densidad de defectos de las capas extraído de la absorción *sub-bandgap*.
- El cálculo de índice de refracción y el espesor de la capa.

La caracterización óptica de las muestras en todo el rango espectral de interés, se ha llevado a cabo mediante la utilización de tres equipos diferentes:

II. Depósito y caracterización de capas delgadas

- La espectrofotometría (Shimadzu 3600 UV-Vis): mediante la cual se ha medido la transmitancia y reflectancia en el rango 380-2000 nm.
- La espectroscopia por deflexión foto térmica (PDS) que se utiliza para medir de forma directa la absorbancia de las capas.
- La espectroscopia de infrarrojo (FTIR): que permite medir la transmitancia de las capas en el infrarrojo medio (2000-5000 nm). Estas medidas se han realizado con el equipo Nicolet 6700 FT-IR spectrometer.

Para la caracterización óptica se ha trabajado con dos sustratos diferentes con la finalidad de que el sustrato interfiera lo menos posible en la respuesta medida.

Para las medidas de las respuestas en el rango visible e infrarrojo cercano se han utilizado sustratos *fused silica* de gran pureza con una transmitancia superior al 90% en todo el espectro de interés (380 – 2000 nm de longitud de onda).

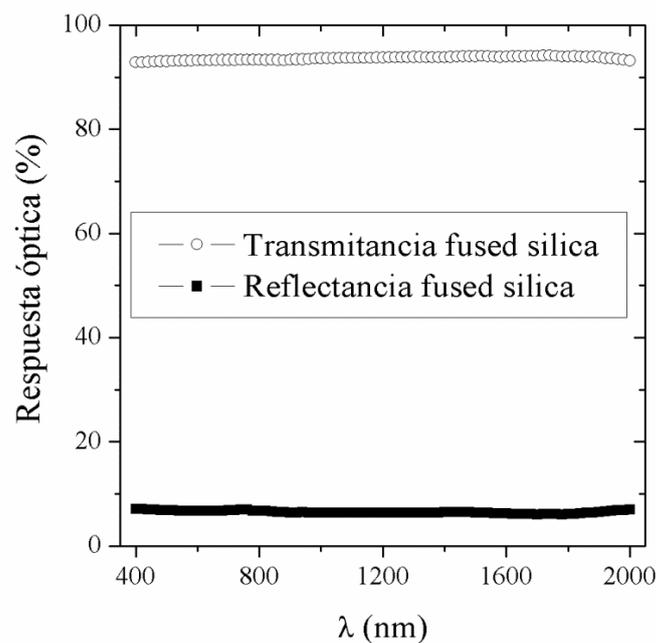


Fig. 2.1 Respuestas ópticas de los sustratos *fused silica* medidas con el espectrofotómetro.

Para las medidas en el rango del infrarrojo medio considerado (2000 – 5000 nm) se ha trabajado con muestras de GaAs intrínseco monocristalino, que provienen de una oblea comercial pulida a doble cara, con una transmitancia superior al 55 %.

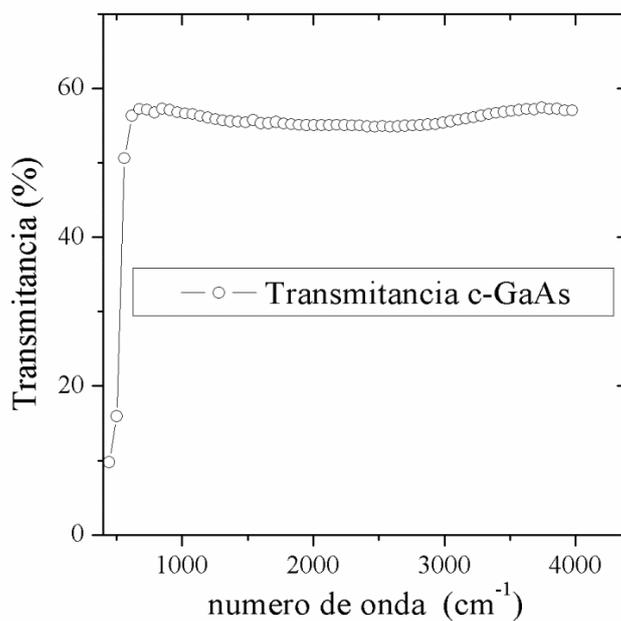


Fig. 2.2 Transmitancia de una oblea comercial de c-GaAs pulida a doble cara medida con el equipo de FTIR.

II.1.3.1. Tratamiento de las medidas ópticas

A continuación se explica brevemente el tratamiento realizado con las medidas ópticas con la finalidad de detallar los modelos utilizados y los criterios aplicados en la extracción de los parámetros ópticos.

II.1.3.2. Medidas ópticas con el espectrofotómetro

El espectrofotómetro Shimadzu 3600 UV-Vis es un equipo que permite medir la respuesta de transmitancia y reflectancia óptica de las capas. Para este tipo de medidas se ha utilizado el accesorio de la esfera integradora con la intención de recoger tanto la respuesta especular como la difusa. En la figura 2.3 se presenta un esquema de la esfera integradora y la posición de la muestra para realizar cada una de las medidas.

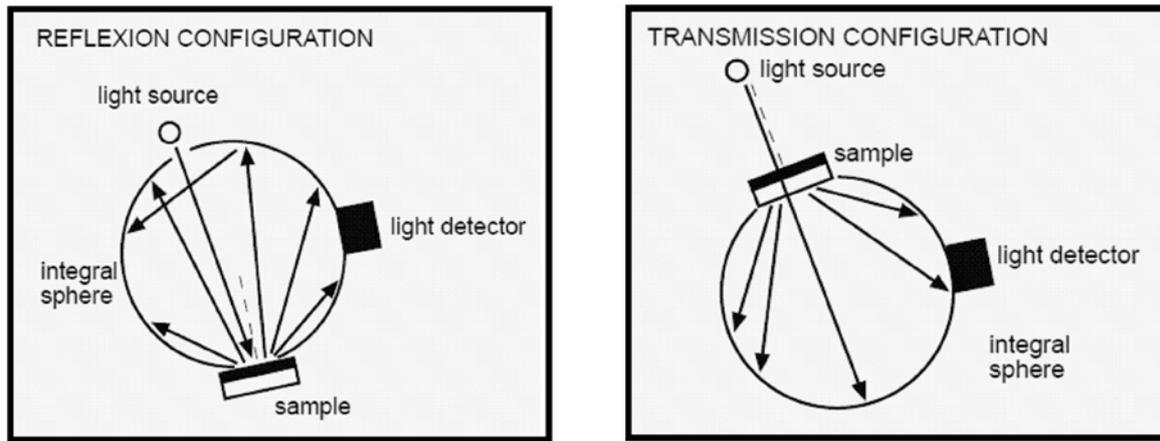


Fig. 2.3 Disposición de la muestra en las medidas ópticas con el espectrofotómetro utilizando la esfera integradora.

La motivación del uso de este equipo radica especialmente en el interés de medir la respuesta de la transmitancia de la capa. La medida de la transmitancia de una capa permite principalmente:

- Extraer el valor del índice de refracción a partir de las interferencias entre la capa y el sustrato (portaobjetos de *fused silica*).
- Suprimir las interferencias de las medidas de absorbancia obtenidas mediante el PDS.
- Obtener el espesor de la capa para contrastarlo con otro tipo de medidas (perfilómetro).

Se ha optado por trabajar con la misma muestra para las medidas PDS y el espectrofotómetro, con el fin de conservar la uniformidad y homogeneidad (muestras de 2.5x1 cm cortadas de un portaobjetos sobre el que se había depositado la capa con anterioridad).

La forma de proceder en la realización de estas medidas es la siguiente:

- Se miden las respuestas de transmitancia y reflectancia del sustrato (portaobjetos de *fused silica*) con el fin de eliminar su influencia.
- Se miden las reflectancias de las referencias (capa de aluminio de 1 μm y capa de oro de 600 nm depositadas sobre un portaobjetos) para evaluar la reflectancia del material que recubre la esfera integradora (sulfato de bario).
- Finalmente se mide la respuesta de las muestras.

En la figura 2.4 se presentan las respuestas de reflectancia de las capas consideradas como referencias (Al y Au) con las que se ha ajustado la respuesta de reflectancia medida.

Teniendo en cuenta las respuestas teóricas representadas en la figura 2.5, se considera que el Al refleja un 92% en el rango 400-700 nm y que el Au refleja un 100% entre 700-2000 nm.

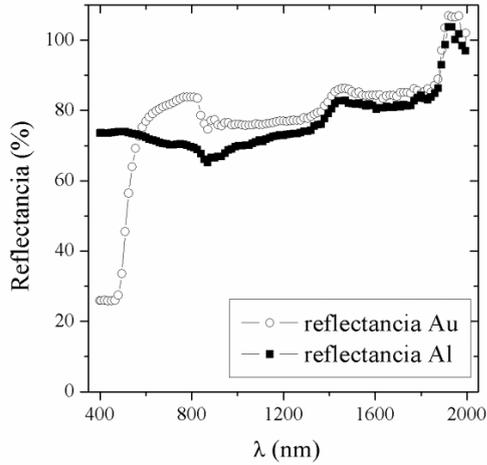


Fig. 2.4 Respuesta de reflectancia de las referencias, Au y Al, medidas con el espectrofotómetro.

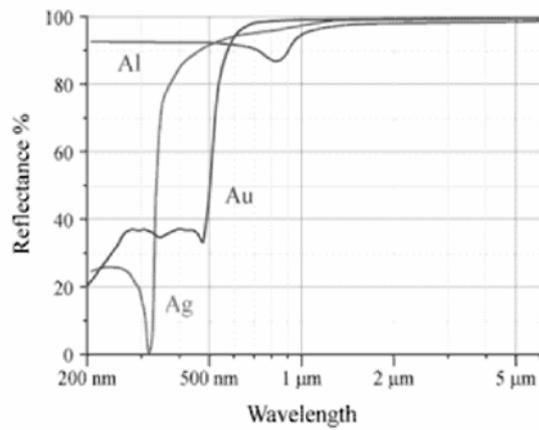


Fig. 2.5 Reflectancia teórica del oro y del aluminio.

El tratamiento de las medidas de reflectancia, obtenidas con el espectrofotómetro, se realiza a partir de las siguientes expresiones:

$$R_{m_trat} = \frac{R_m}{R_{ref_espect}} \quad (2.1)$$

Donde R_{m_trat} es la reflectancia una vez tratada, R_m es la reflectancia medida y R_{ref_espect} es la medida de reflectancia de la capa de Au o Al en función del rango espectral.

$$R_{ref_espect\ 400-700\ nm} = \frac{R_{Al_espect}}{92} \quad (2.2)$$

$$R_{ref_espect\ 700-2000\ nm} = \frac{R_{Au_espect}}{100} \quad (2.3)$$

II.1.3.3. Supresión de la influencia del sustrato

En este apartado se detalla el procedimiento para eliminar la influencia del sustrato en las respuestas de transmitancia y reflectancia de las muestras.

La presencia de la interfaz capa-sustrato da lugar a múltiples reflexiones (figura 2.6) debido al cambio en el índice de refracción, lo que provoca la aparición de interferencias. Por consiguiente las respuestas medidas contienen la aportación no sólo de la respuesta de las capas sino también la de los

sustratos. Así pues, a continuación se presentan las fórmulas aplicadas para eliminar la influencia de los sustratos en las medidas.

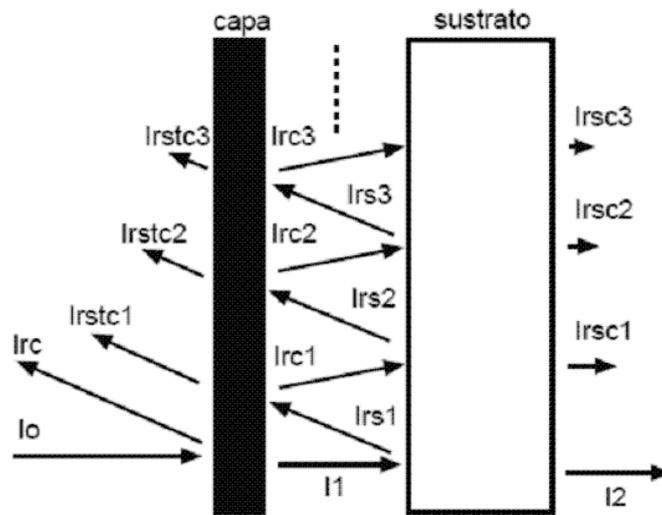


Fig. 2.6 Interacciones ópticas entre la capa delgada y el sustrato sobre el que está depositada.

$$T_C = \frac{T_m}{T_S * (1 + R_S * R_C + R_S^2 * R_C^2)} \quad (2.4)$$

$$R_C = \frac{R_{m_trat} - R_S * T_C^2}{(1 + T_C^2 * R_S^2)} \quad (2.5)$$

Donde T_m es la transmitancia medida de la estructura capa-sustrato, T_C es la transmitancia de la capa considerada, T_S es la transmitancia del sustrato medida de forma aislada, R_{m_trat} es la reflectancia medida del conjunto capa-sustrato tratada según el apartado anterior, R_C es la reflectancia de la capa que se desea extraer y R_S es la reflectancia del sustrato.

Llegados a este punto, se puede trabajar con la respuesta de transmitancia de la capa (T_C) para cumplir el resto de puntos anteriormente mencionados:

- Extraer el índice de refracción.
- Calcular el espesor de la capa.
- Utilizar la T_C para eliminar las interferencias de las medidas PDS.

II.1.3.4. *Ajuste del coeficiente de absorción*

En la zona espectral de fuerte absorción, la absorbancia se puede calcular de forma indirecta a partir de las medidas del espectrofotómetro aplicando la expresión 2.6.

$$A_{C_{espect}} (\%) = 100 - T_C(\%) - R_C(\%) \quad (2.6)$$

La expresión 2.7 permite ajustar, en el rango de bajas longitudes de onda (380 – 600 nm), las respuestas de absorbancia medidas de forma directa mediante PDS.

$$A_{C_{espect}} (\%) = A_{C_{PDS}} (\%) \quad (2.7)$$

El índice de refracción del sustrato se calcula a partir de las respuestas ópticas, medidas con el espectrofotómetro, utilizando una de las siguientes expresiones.

$$n_s = \frac{1}{T_S} + \left(\frac{1}{T_S^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

$$n_s = \left(\frac{1 + R_S^{\frac{1}{2}}}{1 - R_S^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (2.9)$$

La extracción de los parámetros ópticos que se presenta en las siguientes secciones se basa en la teoría desarrollada por Swanepoel [51]. En el trabajo [52] se hace una disección de los métodos de tratamiento donde se valora positivamente el método de Swanepoel para las respuestas ópticas de semiconductores.

II.1.3.5. *Cálculo del índice de refracción y el espesor*

El cálculo de índice de refracción y el espesor utiliza las interferencias que presentan las respuestas de transmitancia. El procedimiento se explica a partir de los resultados de una de las capas para que sea más ilustrativo.

A partir de la respuesta de transmitancia de la capa, se obtienen la curva T_{MAX} (que contiene los máximos locales) y la curva T_{min} (que contiene los mínimos locales).

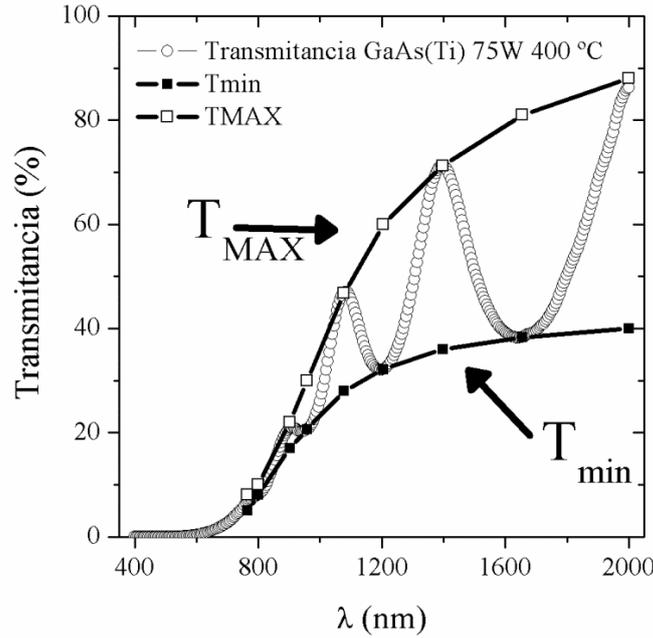


Fig. 2.7 Cálculo de las curvas T_{MAX} y T_{min} de una capa de GaAs(Ti) de un espesor aproximado de 600 nm.

Para cada una de las longitudes de onda donde se halla un máximo o un mínimo local, se calcula el valor de las curvas $T_{MAX}(\lambda)$ y $T_{min}(\lambda)$. Trabajando con estos valores se aplican las siguientes expresiones para el cálculo de $n(\lambda)$, particularizando para cada longitud de onda donde se halla un máximo o un mínimo local.

$$N(\lambda) = 2n_s \frac{T_{MAX}(\lambda) - T_{min}(\lambda)}{T_{MAX}(\lambda)T_{min}(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (2.10)$$

$$n_1(\lambda) = \left[N(\lambda) + (N(\lambda)^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

En este punto se ha calculado un valor de $n_1(\lambda)$ para cada longitud de onda donde se halla un máximo o un mínimo local. Utilizando la expresión 2.12, donde los valores λ_1 y λ_2 son longitudes donde se halla un máximo o un mínimo local y respetando $\lambda_2 > \lambda_1$, se obtiene el valor $e_c(\lambda_1)$.

$$e_c(\lambda_1) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2(\lambda_2) - \lambda_2 n_1(\lambda_1))} \quad (2.12)$$

$$2n_1(\lambda) e_c = m_i \lambda \quad (2.13)$$

Utilizando el valor medio de los valores obtenidos de $e_c(\lambda)$ y aplicando la expresión 2.13 se calcula un valor aproximado del orden de la interferencia m_i . El valor m_i debe ser un entero en el caso de los máximos y medio entero en el caso de los mínimos. Reajustando el valor de los órdenes de interferencia se obtienen nuevos valores del espesor de la capa $e_c(\lambda)$ utilizando la expresión 2.13. Se

calcula un nuevo valor medio de $e_c(\lambda)$ que se utiliza para calcular el índice de refracción $n_2(\lambda)$ utilizando nuevamente la expresión 2.13.

En la tabla II.1 se recogen los valores utilizados para el cálculo de los parámetros de la respuesta presentada en la figura 2.7. En la figura 2.8 se presentan las diferencias entre los dos índices de refracción $n_1(\lambda)$ y $n_2(\lambda)$ calculados.

longitud de onda (λ) (nm)	$T_{min}(\lambda)$	$T_{MAX}(\lambda)$	$N(\lambda)$	$n_1(\lambda)$	$n_2(\lambda)$
957	0.20	0.30	5.95	3.42	3.32
1077	0.28	0.46	5.71	3.35	3.33
1205	0.32	0.60	5.73	3.36	3.26
1398	0.36	0.71	5.54	3.3	3.24
1665	0.38	0.85	65.53	3.3	3.2

Tabla II.1 Valores extraídos de la respuesta presentada en la figura 2.7. Se trabaja con valores tanto por uno de $T_{MAX}(\lambda)$ y $T_{min}(\lambda)$.

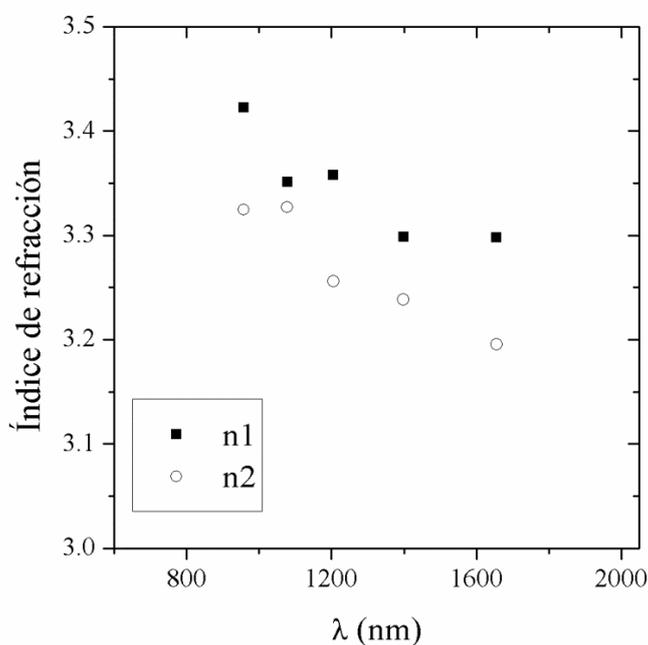


Fig. 2.8 Índices de refracción extraídos de la respuesta presentada en la figura 2.7.

II.1.3.6. Medidas ópticas PDS

La espectroscopia por deflexión fototérmica (PDS) es una técnica de medida que permite detectar coeficientes de absorción del orden de $\alpha d < 10^{-5}$ en contraposición a las técnicas convencionales de medidas ópticas cuya sensibilidad está por encima de 10^{-2} cm^{-1} .

El principio de funcionamiento de esta técnica [53] se basa en detectar la deflexión de un haz que pasa de forma rasante por la superficie de la muestra. La muestra está sumergida en un líquido cuyo índice de refracción es muy sensible a la temperatura.

Se utiliza un monocromador para iluminar la muestra en la región por la que pasa el haz rasante. La muestra absorbe parte de la luz que posteriormente se convierte en calor disipado por la recombinación no radiativa. Este calor altera el coeficiente de refracción del líquido, lo que provoca una deflexión del haz rasante.

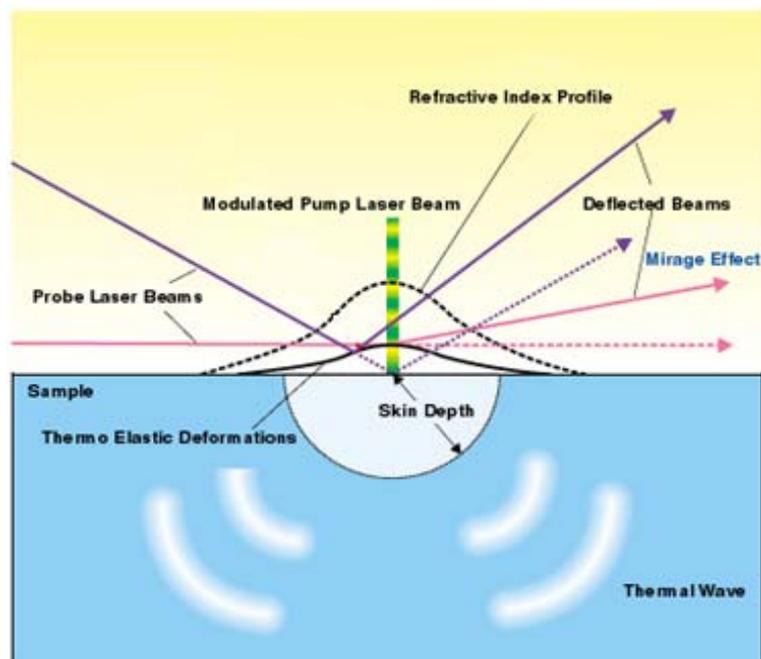


Fig. 2.9 Principio de funcionamiento de las medidas PDS.

Las medidas ópticas PDS se han realizado en la facultad de físicas de la UB. El equipo requiere de una medida de calibración realizada con una referencia. Esta referencia es una capa de carbono de unos 500 nm depositada sobre un portaobjetos [54]. La respuesta PDS de la referencia se ha ajustado con las medidas obtenidas con el espectrofotómetro aplicando las expresiones 2.6 y 2.7.

II.1.3.7. *Supresión de las interferencias*

Como se ha comentado en la sección II.1.3.3 la presencia del sustrato provoca la aparición de lo que se conoce como *interferences fringes* en las respuestas ópticas de la capa. Para poder analizar de forma cómoda el comportamiento del coeficiente de absorción es necesario eliminar estos *fringes*. En el trabajo [55] se propuso un desarrollo matemático para eliminar los *fringes* de las medidas de fotoconductividad que ha sido aplicado con éxito en medidas foto térmicas [56]. De esta forma, la eliminación de los *fringes* de las medidas PDS, para el cálculo del coeficiente de absorción, se ha realizado aplicando la expresión 2.14.

$$\alpha = \frac{1}{e_c} \ln \left\{ 0.5 \left[(1 - R_{cs}) \left(1 + \frac{A_{C_{PDS}}}{T_C} \right) + (1 - R_{cp})^2 \left(1 + \frac{A_{C_{PDS}}}{T_C} \right)^2 + 4R_{cs} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.14)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, e_c es valor medio del espesor calculado en la sección II.1.3.5 y R_{cs} es la reflexión entre la capa y el sustrato que utiliza el índice de refracción $n_2(\lambda)$. En la gráfica 2.10 se muestra un ejemplo de la eliminación de los *fringes* aplicando la expresión 2.14 con una de las muestras GaAs(Ti). Se aprecia una presencia residual de los *fringes* en la respuesta tratada.

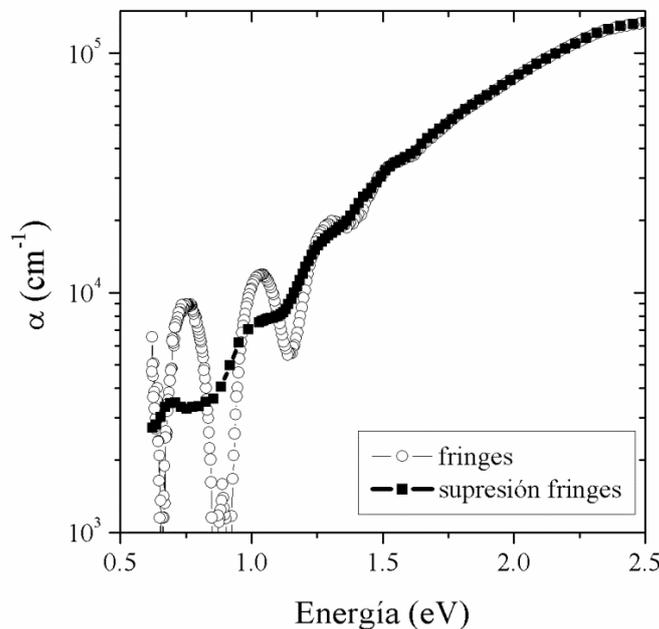


Fig. 2.10 Supresión de las interferencias de la medida del coeficiente de absorción de una capa GaAs(Ti).

El análisis del coeficiente de absorción en la región espectral de media y baja absorción se ha realizado a partir de las medidas obtenidas con el PDS, las cuales están ajustadas según se detalla en las secciones anteriores y tratadas para suprimir la interferencia de los *fringes* aplicando la expresión 2.14.

II.1.3.8. Extracción de los parámetros ópticos E_{tauc} y E_o

A diferencia de los materiales cristalinos libres de defectos que presentan un coeficiente de absorción que cae de forma abrupta para energías por debajo del *gap* óptico, los materiales amorfos presentan unas colas que invaden el *gap* como resultado de transiciones ópticas de estados presentes cerca del *gap* [57]. Se distinguen tres regiones diferenciadoras en el coeficiente de absorción α de los materiales amorfos que pueden ser modeladas de forma diferente. La zona de fuerte absorción se atribuye a los estados extendidos y es modelado por la ecuación de Tauc [58,59]:

$$(\alpha * E_{photon})^p = C_{tauc} * (E_{photon} - E_{tauc}) \quad (2.15)$$

Donde C_{tauc} es un prefactor, E_{photon} es la energía del fotón y E_{tauc} es *gap* óptico del material. Se suele trabajar con un valor de $p = 2$ para transiciones directas. Sin embargo escogiendo $p = 1/2$ permite extraer valores de E_{tauc} de forma más independiente del rango espectral considerado. Este procedimiento ha sido utilizado en trabajos previos relacionados con capas de GaAs amorfas [60-62]. El *gap* óptico del material se extrae, mediante una extrapolación lineal, de la representación $(\alpha * E_{photon})^{1/2}$ vs E_{photon} .

En la región espectral de absorción media aparece una dependencia exponencial del coeficiente de absorción con la energía:

$$\alpha = \alpha_o * \exp\left(\frac{E_{photon}}{E_o}\right) \quad (2.16)$$

Dónde α_o es un prefactor y E_o es la llamada energía de Urbach y está relacionada con el ancho de la cola de bandas. Este parámetro se asocia al grado de desorden de la muestra [63] y se puede extraer de la representación semilogarítmica de α vs E_{photon} .

Por último la zona espectral de débil absorción se asocia a la densidad de defectos en la capa.

II.1.3.9. Medidas FTIR

Las medidas FTIR se han utilizado para analizar la respuesta óptica de la muestras en el rango espectral infrarrojo medio (2000-5000 nm). En esta región espectral los portaobjetos de *fused silica* no presentan un transmitancia adecuada. Por ello se han utilizado sustratos de c-GaAs.

Las medidas de las capas depositadas sobre sustratos c-GaAs se deben tratar para eliminar la influencia del sustrato. Aplicando la expresión 2.18 se obtiene el coeficiente de absorción para esta región espectral.

$$T_{C_{FTIR}} = \frac{T_m}{T_S} \quad (2.17)$$

$$\alpha = \frac{1}{e_c} \ln\left(\frac{1}{T_{C_{FTIR}}}\right) \quad (2.18)$$

Estas medidas han permitido detectar la incorporación de H₂ en las capas desarrolladas en el apartado II.2.3.3 por medio de la detección de picos asociados a enlaces Ga-H y/o As-H.

II.1.4. Caracterización eléctrica de capas

La caracterización eléctrica ha consistido básicamente en:

- Medida de la conductividad.
- Determinación del tipo de dopado.
- Medida de la energía de activación.

Para llevar a cabo este tipo de medidas ha sido necesario, en la mayoría de casos, depositar contactos óhmicos mediante el uso de máscaras de sombra.

La medida de la energía de activación y la determinación del dopado de las capas únicamente requiere el depósito de dos contactos óhmicos. Sin embargo, las medidas de conductividad y resistividad específica de contacto requieren el diseño de diferentes estructuras para aplicar el método de transferencia de longitud (TLM) propuesto por Schokley. Estas estructuras se diseñan en función de características de las capas como el grosor o el orden de magnitud estimado de la conductividad. Teniendo en cuenta estas características se utilizarán diferentes valores de ancho de contacto o distancia entre contactos. En la figura 2.11 se representan algunos ejemplos de las máscaras de sombra diseñadas para la caracterización de distintas capas.

En los siguientes apartados se describen brevemente las técnicas utilizadas y los parámetros que se pretenden extraer de ellas.

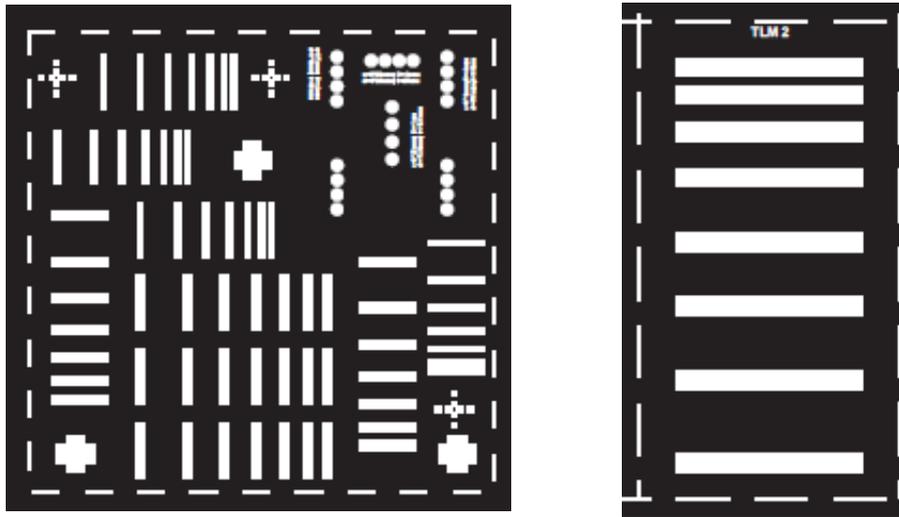


Fig. 2.11. Máscaras de sombra diseñadas para el depósito de estructuras TLM.

II.1.4.1. Medida de la resistividad

La conductividad se define como la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente J y el campo eléctrico E , y se expresa como:

$$J = \sigma * E \quad (2.19)$$

Según el modelo clásico de transporte la conductividad se puede expresar como:

$$\sigma = q * (\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.20)$$

Donde q es la carga elemental, μ_n y μ_p las movilidades de banda de los electrones y los huecos respectivamente, n es la densidad de electrones libres y p es la densidad de huecos libres.

La técnica de medida utilizada para la determinación de la conductividad de una capa delgada depende de las características de la capa. Para capas con conductividades elevadas se ha utilizado el equipo de 4 Kelvin Probe del laboratorio de la sala blanca. Esta técnica permite medir resistencias cuadro del orden de $900 \Omega \square$. En la figura 2.12 se presenta la configuración de esta técnica de medida.

Se aplica una corriente que circula desde la punta 1 a la 4 y se mide la diferencia de potencial entre las puntas 2 y 3. Con esta técnica se elimina la interferencia de las puntas y la resistencia de contacto entre la punta y la capa. Esta técnica fue adoptada para medir la resistividad de semiconductores por Valdes [64]. Las puntas son colineales y con una distancia igual entre puntas ($s_1 = s_2 = s_3 = s$), en nuestro equipo en concreto se cumple $s = 1 \text{ mm}$.

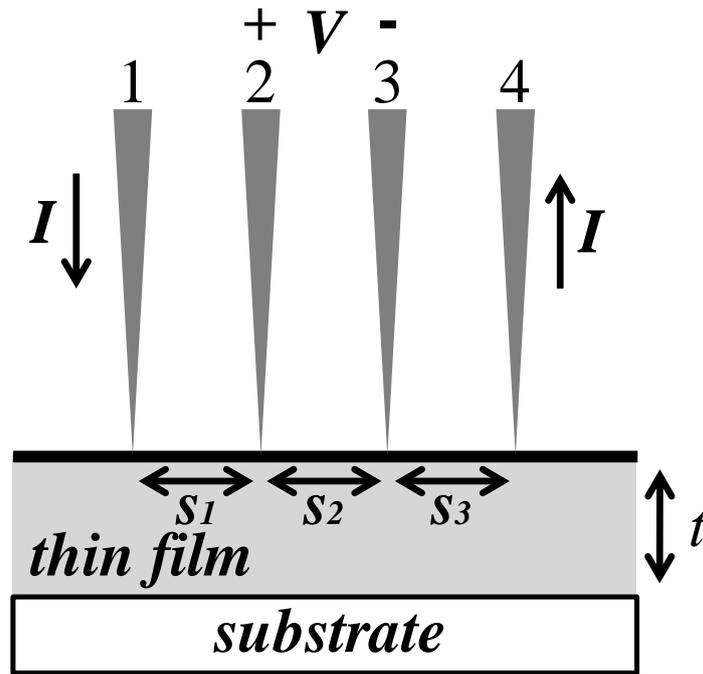


Fig. 2.12 Medidas a 4 puntas utilizando el equipo Kelvin Probe.

Cuando el grosor de la capa e cumple $e \leq s/2$ se puede aplicar la siguiente ecuación para el cálculo de la resistividad:

$$\rho = 4.532 * e * \frac{V}{I} = \frac{1}{\sigma} \quad (2.21)$$

Esta técnica ha sido utilizada exclusivamente para la medida de la resistividad de las capas de ITO.

Según las características de la muestras, el método comentado no funciona y es necesario el depósito de contactos metálicos y la formación de estructuras TLM comentadas al inicio de la sección II.1.4.

En la figura 2.13 se presenta una vista en planta de estas estructuras. Se observa la característica $R - d$ de la estructura TLM. De la pendiente se puede extraer la resistencia cuadro. Finalmente conociendo el espesor de la capa se puede calcular la resistividad de la capa:

$$slope = \frac{R_{sh}}{Z} = \frac{\rho}{eZ} \quad (2.22)$$

$$\rho = slope * e * Z \quad (2.23)$$

Donde e es el espesor de la capa y Z es el ancho de los contactos óhmicos depositados. Las dimensiones de la estructura TLM se deben diseñar en función del espesor de la capa y orden de

magnitud de la resistividad. La linealidad de la respuesta $R - d$ es un indicativo de la idoneidad del diseño de la estructura TLM.

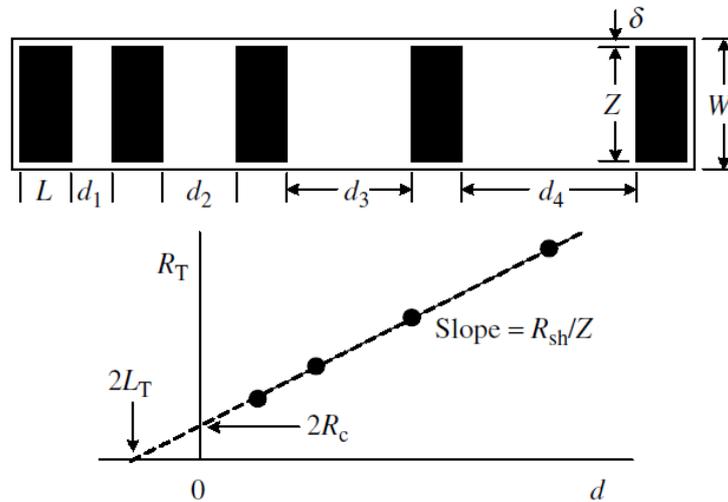


Fig. 2.13 Vista en planta de una estructura TLM para la medida de la conductividad de una capa delgada.

Estas estructuras también se han utilizado para extraer la resistividad específica de contacto. Las expresiones aplicadas para obtener este valor se detallan en el capítulo III.

En función de la información que se desee extraer se pueden realizar dos medidas relacionadas con la resistividad del material.

- Medidas de conductividad en oscuridad
- Medidas de conductividad en iluminación, fotoconductividad

Cuando el semiconductor es iluminado, este absorbe parte de la luz y se incrementa el número de portadores libres, incrementándose a la vez su conductividad. Este incremento depende del exceso de portadores generados y de la movilidad cuya relación recoge la siguiente ecuación:

$$\Delta\sigma = \sigma_{pho} - \sigma_{dark} = q * (\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (2.24)$$

El incremento en la conductividad expresado en la ecuación 2.24 es proporcional al producto del tiempo de vida por la movilidad y se considera una medida de la calidad eléctrica del material.

II.1.4.2. Determinación del tipo de dopado

La determinación del tipo de dopado es una medida que no ha recibido demasiada atención ya que en general es una característica conocida previamente. Existen diferentes técnicas para medir el tipo de dopado (n o p) de una capa: *wafer flat location*, *thermal emf*, *rectification*, *optically* y *Hall effect* [65].

En esta Tesis se ha utilizado el método de punta termo-eléctrica o caliente (*hot or thermoelectric probe method*) por la simplicidad en la implementación. El tipo de conductividad se determina por el signo de fuerza electromotriz térmica generada por un gradiente de temperatura. Se ponen en contacto con la muestra dos puntas, una caliente y otra fría, y se determina el signo del voltaje que se genera.

En la zona de la capa próxima a la punta caliente se genera un exceso de portadores mayoritarios (electrones o huecos en función del tipo de dopado n o p) que crea una corriente de difusión hacia la punta fría. Esta corriente se suma o resta (en función del tipo de material y la polarización de las puntas) a la corriente de arrastre generada por la diferencia de potencial entre las puntas. En función del resultado se determina el tipo de dopado de la capa. En la siguiente figura se representa un esquema de la configuración utilizada para realizar este tipo de medidas.

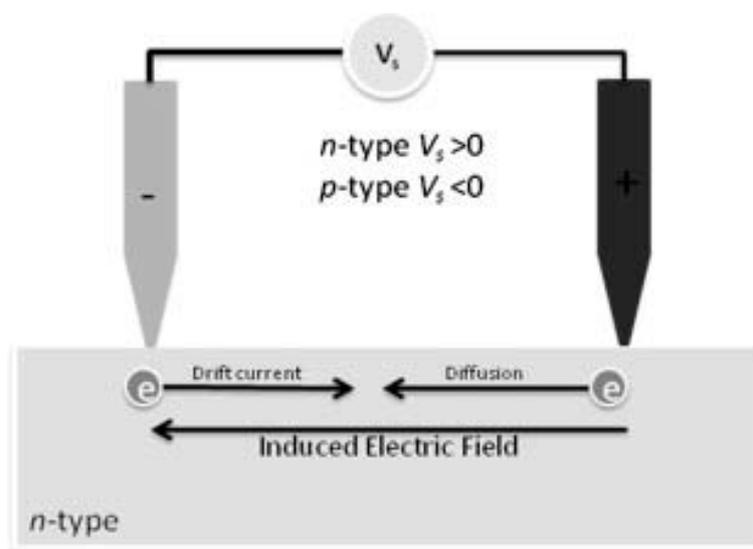


Fig. 2.14 Esquema de medida del método de punta termo-eléctrica.

II.1.4.3. Medida de la energía de activación

La medida de la conductividad en oscuridad σ_{dark} en función de la temperatura permite extraer lo que se conoce como energía de activación E_{act} a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma_{dark}(T) = \sigma_0 * e^{\left(\frac{E_{act}}{kT}\right)} \quad (2.25)$$

Donde σ_0 es un prefactor, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin. La energía de activación se define como la distancia entre el nivel de Fermi y la banda que contribuye principalmente al transporte electrónico, es decir, la BC para los materiales tipo n o la BV para los materiales tipo p .

Estas medidas se realizan colocando la muestra sobre un calefactor con una superficie igual o superior al tamaño de la muestra, para un calentamiento homogéneo, y dentro de una cámara de vacío para evitar gradientes de temperatura en la muestra.

II.1.5. Caracterización composicional de capas

En esta Tesis se ha trabajado con tres tipos de medidas relacionadas con la caracterización composicional: medidas EPMA, medidas XPS y medidas Tof-SIMS. Anecdóticamente se ha realizado alguna medida EDX con el SEM en el caso de los contactos óhmicos sobre (p) c-GaAs descritos en el capítulo III. En los siguientes apartados se explican brevemente los principios de funcionamiento de las técnicas y las características de las muestras utilizadas.

II.1.5.1. Medidas EPMA

Esta ha sido la técnica más utilizada en el estudio de la composición de las capas. EPMA es una técnica analítica que permite determinar la composición atómica de muestras sólidas [66]. La técnica consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones y analizar el espectro de los rayos X emitidos por los elementos presentes en la muestra. Se extrae la relación (K-ratio) entre la intensidad medida de rayos X respecto a un estándar conocido.

La composición de la capa delgada se obtiene ajustando los ratios k medidos con programas predictivos. La determinación de la composición también se puede llevar a cabo usando técnicas empíricas o mediante ajuste con entornos de simulación. En este caso el programa utilizado para obtener los resultados finales es el XFILM.

Las muestras utilizadas para ser analizadas han sido las mismas con las que se ha realizado la caracterización óptica, capas depositadas sobre *fused silica*. Las medidas realizadas en esta Tesis se han llevado a cabo por Xavier Llovet del *Serveis Científico-Tècnics* de la *Universitat de Barcelona* (UB).

II.1.5.2. Medidas ToF-SIMS

El ToF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) utiliza un haz de iones primario pulsado para pulverizar el material a analizar. Las especies ionizadas pulverizadas son aceleradas en el espectrómetro de masas donde su masa es analizada midiendo el tiempo de vuelo entre la muestra y el detector.

Las medidas ToF-SIMS presentadas se han realizado con un instrumento ToF-SIMS tipo IONTOF IV, equipado con una fuente de iones primaria de Bi poliatómico, con una columna doble de O₂/electrones (DSC), y una pistola de flujo de electrones de baja energía (para compensación de la carga en muestras aislantes). El ángulo de incidencia de las fuentes es de 45°.

En este caso se han utilizado muestras depositadas sobre *fused silica* y muestras depositadas sobre oblea comercial de (SI) c-GaAs. Estas medidas las ha realizado Raúl Pérez Rodríguez de la Plataforma de Nanotecnología ubicada en el *Parc Científic* de Barcelona.

II.1.5.3. Medidas XPS

En la técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra con la intención de arrancar electrones de los átomos. Los electrones arrancados tienen una energía cinética que se relaciona con la energía de los rayos X empleada. Esta técnica permite conocer los elementos presentes en la muestra e identificar el estado de oxidación de estos elementos a partir del cual se pueden extraer conclusiones sobre el tipo de enlaces presentes entre los átomos constituyentes.

Los picos presentes en las medidas se deconvolucionan y se ajustan con datos tabulados [67,68]. Como se trata de una técnica de análisis superficial se ha realizado una pulverización inicial para analizar el interior de la muestra evitando pues el análisis del posible óxido formado por la exposición

II. Depósito y caracterización de capas delgadas

al aire de la muestra. Las muestras utilizadas son aquellas que se han depositado sobre oblea comercial de (SI) c-GaAs.

Estas medidas se han realizado con un sistema SPECS equipado con un ánodo XR50 de Al/Mg como fuente y un detector Xp Phoibos 150 MCD-9. Estas medidas las ha realizado Montserrat Domínguez Escalante del Centre de Recerca en Nanoenginyeria (CRNE) de la Universidad Politècnica de Catalunya (UPC).

II.1.6. Otro tipo de medidas

Este apartado recoge otro tipo de medidas que se han realizado con algunas de las muestras y que no tienen cabida en los apartados anteriores. Son medidas que no se han realizado de forma sistemática con todas las muestras.

II.1.6.1. Medidas XRD

La Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica analítica no destructiva que permite determinar el grado de cristalinidad de muestras sólidas [69]. Con ella es posible determinar el tamaño de los cristales y los parámetros de red de la capa.

La técnica se basa en el análisis de los espectros de difracción de los rayos X como resultado de la interacción entre un haz de fotones de baja longitud de onda con los planos de los cristales presentes en la muestra. En el caso de capas delgadas la técnica convencional resulta inadecuada y se utiliza la denominada técnica de incidencia rasante (GAXRD). En ella el ángulo de incidencia se hace tan pequeño como sea posible para que la penetración de los rayos no sobrepase en la medida de lo posible el grosor de la capa.

Los picos presentes en el espectro se comparan con patrones experimentales registrados en bases de datos para identificar la orientación de los cristales. A partir del ancho de los picos se pueden determinar el tamaño de los cristales presentes en el material.

Las medidas XRD realizadas para esta Tesis se han obtenido usando un *grazing incident beam X-ray diffraction patterns* tomando un ángulo de incidencia $\alpha_0=0.4^\circ$ de 4 a 10° (2θ) por medio de un

difractómetro PANalytical X'Pert PRO MRD, equipado con un haz incidente W/Si, espejo parabólico multicapa y usando radiación Cu K α para analizar la información estructural de las capas. Estas medidas han sido realizadas e interpretadas por Josep Bassas del servicio de Difracción de Rayos X del *Parc Científico-Tècnic* de la Universidad de Barcelona.

II.2. Depósito de capas delgadas

En esta sección se detallan las condiciones de depósito y el resultado de la caracterización de las capas delgadas con las que se ha trabajado. La sección se centra en las capas de Arseniuro de Galio (GaAs) y en especial en las capas que hemos denominado GaAs(Ti), capas de Arseniuro de Galio con impurezas de Ti. Estas capas se han depositado utilizando un equipo de *RF magnetron sputtering*.

Se empieza la sección con una breve descripción de la técnica de *sputtering* y la influencia de las condiciones de depósito. Seguidamente se presentan los resultados obtenidos en el depósito de capas GaAs que han servido para establecer las condiciones iniciales de partida para el estudio de las capas GaAs(Ti). Finalmente se presenta la influencia de las condiciones de depósito en las propiedades de las capas de GaAs(Ti).

Esta sección termina con una breve exposición de las capas de a-Si:H depositadas por PECVD con las que se ha trabajado en el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos descritos en el capítulo IV.

II.2.1. Introducción a la técnica *sputtering*

La pulverización catódica, más conocida por el término en inglés *sputtering*, consiste en la evaporación por impacto del material que se desea depositar (llamado *target*). Para ello se bombardea el *target* con iones, provenientes de un plasma creado sobre la superficie del *target*, que son acelerados gracias a una diferencia de potencial que se crea entre el ánodo (sobre el que se coloca la muestra) y el cátodo (dónde se sitúa el *target*). Existen diferentes configuraciones de *sputtering* y en esta Tesis se ha trabajado con un *RF Magnetron sputtering system* [70,71].

El gas de proceso utilizado es el Argón, gas que permite ritmos de depósito elevados, es un gas químicamente inerte, no es tóxico y es relativamente barato comparado con otros gases nobles como el Kriptón o el Xenón.

En la figura 2.15 se puede observar un esquema del proceso de pulverización en una configuración *RF magnetron* en donde el campo magnético confina el plasma aumentando la densidad de éste y por tanto consiguiendo ritmos de depósito más elevados. En la figura 2.16 se presenta una fotografía del equipo utilizado en esta Tesis.

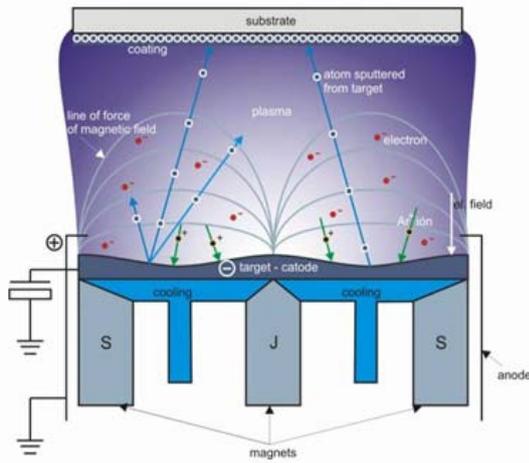


Fig. 2.15 Esquema del proceso R.F magnetron sputtering.



Fig. 2.16 Imagen del equipo utilizado en esta Tesis.

Algunas de las ventajas que ofrece la técnica de *sputtering* son:

- Permite la pulverización de cualquier material, salvando las limitaciones térmicas o de síntesis a partir de compuestos gaseosos.
- Permite un gran control del ritmo de depósito (a diferencia de la evaporación).
- Permite ritmos de depósito elevados.
- La capa depositada mantiene la estequiometría del *target*.

Los parámetros o condiciones de depósito determinan las características y propiedades de las capas. Es muy importante entender cómo influyen las condiciones de depósito para ajustar los parámetros de forma pertinente. La calidad de las capas depende especialmente de la presión residual, del ritmo de depósito, de la temperatura de depósito y de las características del sustrato.

Los principales parámetros a determinar con el uso de un equipo de *sputtering* son:

- Potencia de trabajo.
- Presión de trabajo.
- Tipo y flujo de gases.
- Tiempo de depósito.
- Temperatura del sustrato.

La potencia de trabajo determina el ritmo de pulverización de los átomos del target y la energía de las partículas que inciden en el sustrato, influyendo en las características de las capas y en las características de la interfaz. Los gases que forman la atmósfera en la cual se realiza el depósito afectan a la composición de la capa. El tiempo de depósito determina el espesor de la capa. La temperatura del sustrato afecta principalmente al grado de cristalinidad de la capa y a las relaciones estequiométricas de las capas depositadas.

Existen también otros parámetros que afectan a las características de la capa: la presión residual en la cámara, previa al inicio del depósito; la limpieza del *target* por medio de un *pre-sputtering* o el uso de este para conseguir una pulverización estable; el historial del *target*; la distancia entre el *target* y el sustrato; las propiedades del sustrato, como la conductividad térmica o la estructura cristalina.

II.2.2. Depósito de capas de GaAs por *sputtering*

Los métodos de crecimiento de capas de GaAs más habituales se pueden dividir en dos categorías: métodos de crecimiento *bulk*, como los métodos Czochralski y Bridgman, o métodos de crecimiento epitaxial como la epitaxia en fase líquida (LPE), deposición química de vapor (CVD), deposición química de vapor de moléculas orgánicas (MOCVD) o crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE).

El interés en el estudio de las características del material α -GaAs surgió hace más de 30 años [72]. Desde entonces se han desarrollado trabajos relacionados con el depósito de este material utilizando diferentes métodos de depósito como la evaporación flash [73], el *sputtering* [60], deposición por haz molecular [72] o deposición química de vapor con plasma [74].

El desarrollo de este material ha sido propuesto para diferentes aplicaciones como: capa *buffer* para unir capas epitaxiales de Si y GaAs [75]; la formación de heterouniones α -GaAs/c.Si [76]; en la fabricación de láseres emisores de cavidad vertical [77]; para realizar filtros paso-banda muy selectivos [78]; para filtros de interferencias en el infrarrojo [79].

El estudio de las capas GaAs depositadas por *sputtering* supone el primer estadio para el desarrollo de las capas GaAs(Ti). Los argumentos para el estudio de las capas de GaAs(Ti) depositadas por *sputtering* se justifican en la sección II.2.3. Así pues, en la sección II.2.2 se analizan las propiedades de las capas GaAs depositadas por *sputtering*, comparando los resultados con trabajos previos, y se acotan las condiciones de depósito como punto de partida para los posteriores experimentos realizados en el depósito de capas de GaAs(Ti).

Dos condiciones son necesarias para obtener capas de GaAs de calidad suficiente para las aplicaciones:

- Minimizar la densidad de enlaces sueltos.
- Lograr una buena estequiometría que reduzca la densidad de enlaces erróneos (As-As o Ga-Ga) y anti-sites (Ga en el lugar de un As o As en el lugar de un Ga) [80-83].

Una forma de valorar la calidad de las capas se basa en analizar el coeficiente de absorción. En concreto el trabajo desarrollado en esta Tesis ha prestado especial atención a la zona *sub-bandgap* del coeficiente de absorción, asociado a la densidad de defectos, y a la evolución de los parámetros E_{tauc} y E_o en función de las condiciones de depósito. En general se persigue obtener coeficientes de absorción que presenten un borde de absorción abrupto y un nivel *sub-bandgap* lo más bajo posible. Estas dos condiciones se asocian a una mayor calidad desde un punto de vista eléctrico en relación a la eficiencia de recolección de portadores fotogenerados [84].

El depósito de capas GaAs se ha realizado a partir de un target que es una oblea comercial de (SI) c-GaAs con orientación <100>. La distancia entre el *target* y el sustrato se ha mantenido fija a 5.5 cm.

II.2.2.1. Influencia del *pre-sputtering*

Este apartado analiza la influencia de lo que se conoce como *pre-sputtering*. El *pre-sputtering* es un proceso previo al depósito. Se establecen las condiciones de depósito: presión de trabajo, potencia, flujo de Argón y temperatura de sustrato. Entonces se realiza la pulverización durante un tiempo determinado antes de abrir el *shutter* para iniciar el depósito de la capa. Las motivaciones para realizar un *pre-sputtering* son básicamente dos:

- Limpieza del *target*, tanto por una posible oxidación al entrar en contacto con el aire, como por un cambio de la composición superficial debido al último depósito realizado con el *target*.
- Estabilización de la pulverización, factor importante cuando se trabaja con compuestos binario o ternario en los que puede existir una pulverización preferencial inicial de uno de los constituyentes del *target* [85,86].

Obviamente el objetivo final de realizar un *pre-sputtering* es garantizar una buena reproducibilidad de los experimentos facilitando la interpretación de los resultados. Teniendo en cuenta la literatura relacionada con el depósito de capas de GaAs por *sputtering* y los propios experimentos realizados se ha fijado en 1h el tiempo de *pre-sputtering* para todos los depósitos realizados.

II.2.2.2. Influencia de la presión residual

La presión residual en un proceso de *sputtering* hace referencia a la cantidad de gas residual tras realizar el vacío en la cámara y justo antes de iniciar el proceso de pulverización. La composición de este gas es el presente en la sala blanca, que está compuesto principalmente por nitrógeno y oxígeno. Esta reportada la formación de capas GaN [87] o la formación de óxidos GaO [88] en procesos de *sputtering* en ambiente de N₂ o O₂.

Por consiguiente, con la finalidad de evitar sintetizar especies no deseadas debido a la reacción de átomos pulverizados de Ga y/o As con la presencia de gases residuales remanentes después de realizar el vacío en la cámara, se ha establecido como límite superior una presión residual de 1×10^{-4} Pa. Esta presión residual es del orden de los valores utilizados en trabajos previos relacionados con el depósito de capas GaAs por *sputtering* [89].

II.2.2.3. Influencia de la presión de trabajo

El depósito de las capas GaAs con las que se ha trabajado en este apartado se ha realizado teniendo en cuenta las conclusiones de los apartados anteriores. Así pues, se han establecido dos condiciones que cumplen todos los procesos de depósito:

- Un *pre-sputtering* de 1 hora antes de iniciar el depósito.
- Una presión residual en la cámara inferior a 1×10^{-4} Pa antes de iniciar el depósito.

En la tabla II.2 se detallan las condiciones de depósito que se mantienen fijas en el análisis realizado en este apartado.

Potencia (W)	Flujo Ar (sccm)	Temp. de depósito (°C)	Tiempo de depósito (minutos)
25	10	50	60

Tabla II.2 Condiciones de depósito de las capas GaAs depositadas para analizar la influencia de la presión de trabajo.

La presión de trabajo puede estar controlada por dos parámetros: la cantidad de flujo del gas de proceso y el caudal de flujo de evacuación de la cámara de proceso, controlado generalmente por la obertura de la válvula que conecta la cámara con la bomba de alto vacío. De esta forma se puede trabajar a una misma presión de trabajo con diferentes flujos de Ar.

En el trabajo previo [90] se analiza la influencia del flujo de Ar en la composición de la capa, manteniendo la presión de trabajo constante. Se observa como la variación del flujo de Ar influye en la relación de estequiometría Ga/As, en el Ar atrapado en la capa y en el ritmo de depósito. Finalmente se concluye que el incremento del flujo evita la incorporación de Ar en la capa y que la relación de estequiometría Ga/As se ve afectada por este flujo. Finalmente resaltar que los resultados de este estudio indican que la mejor relación de estequiometría se obtiene trabajando con un flujo de Ar de 10 sccm.

En el trabajo previo [78] se analiza la influencia de la presión de trabajo en el coeficiente de absorción. Se pone de manifiesto como el aumento de la presión de trabajo de 0.3 – 2.6 Pa provoca un desplazamiento del borde del coeficiente de absorción hacia energías más altas. El comportamiento de las capas depositadas en este trabajo difiere de estos resultados para presiones de trabajo superiores a 0.5 Pa como se puede observar en la figura 2.17.

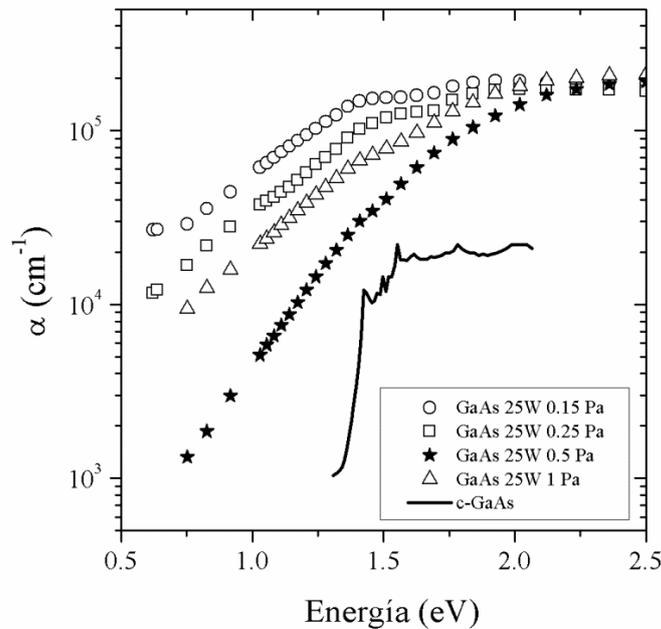


Fig. 2.17 Coeficiente de absorción de capas GaAs depositadas a diferentes presiones de trabajo.

Se observa como a medida que aumenta la presión de trabajo se reduce la densidad de defectos, se reduce el ancho de la cola de Urbach (E_0) y aumenta el E_{tauc} de la capa. Esta tendencia se cumple hasta que la presión de trabajo es superior a 0.5 Pa, presión a la cual se revierte la tendencia del coeficiente de absorción.

Por otro lado se ha observado que para presiones de trabajo superiores a 1 Pa se reduce el área de uniformidad en el espesor de la capa, lo que dificultaría la fabricación de dispositivos sobre muestras con un tamaño superior a 2cm x 2cm.

Por consiguiente, teniendo en cuenta la reducción en el nivel de defectos y el parámetro E_o , se ha decidido fijar la presión de trabajo a 0.5 Pa en las secciones siguientes.

II.2.2.4. Influencia de la potencia de trabajo

La potencia de trabajo determina básicamente la diferencia de potencial que se aplica entre el cátodo y el ánodo en el sistema *sputtering*. Esta diferencia de potencial tiene una influencia directa en la velocidad con la que impactan los átomos ionizados del gas de proceso en el *target*, lo que influye linealmente en el campo de pulverización. Esta potencia de trabajo tiene una influencia en la forma de pulverización que se produce. Potencias bajas conllevan una pulverización elemental del *target* mientras que a medida que se aumenta la potencia se aumenta la probabilidad de pulverización de estructuras de varios átomos.

En el trabajo previo [91] se concluye que la estructura cristalina de la capa depende de los parámetros que determinan la energía de las partículas depositadas a través de la relación $Vp/(d_{t-s} * P_W)$, donde Vp es la diferencia de potencial, d_{t-s} es la distancia entre el *target* y el sustrato y P_W es la presión de trabajo.

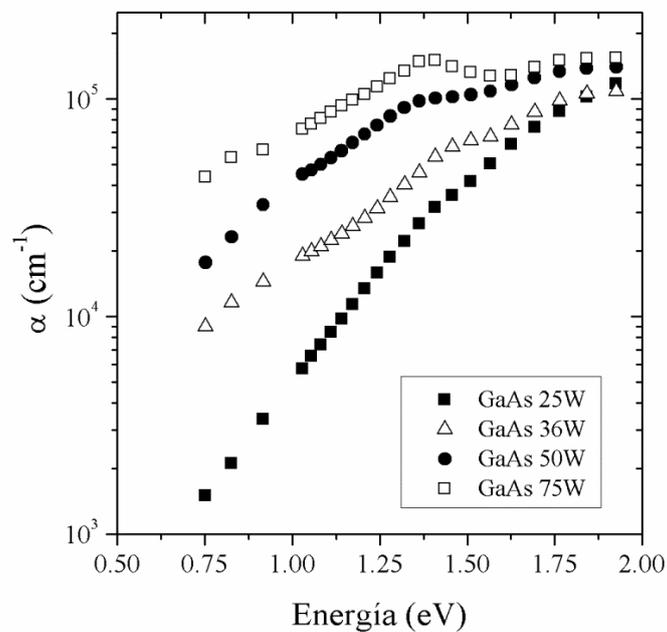


Fig. 2.18 Coeficiente de absorción de capas GaAs depositadas a diferentes potencias de trabajo.

En la figura 2.18 se puede observar el comportamiento del coeficiente de absorción en función de la potencia de depósito. La potencia de 25 W se establece como la mínima potencia que pulveriza átomos del *target* con la configuración de nuestro equipo. Se concluye que el aumento de la potencia de trabajo provoca un aumento en el parámetro E_o , un decremento del valor E_{tauc} y un nivel de absorción *sub-bandgap* más elevado. Este comportamiento es contrario al reportado en [78].

En nuestro equipo el parámetro d_{t-s} es 5.5 cm. La P_W se ha fijado a 0.5 Pa después de los resultados expuestos en la sección II.2.2.3. En el trabajo previo [92] se muestra la influencia de Vp en la composición de las capas trabajando con una temperatura de sustrato de 300 °C.

En vista de los resultados se concluye que la obtención de capas de calidad con nuestro equipo se consigue utilizando bajas potencias. Trabajar con potencias bajas resulta interesante desde el punto de vista del sustrato. De esta forma el depósito de la capa resulta menos agresivo al llegar los átomos pulverizados con menos energía cinética.

II.2.2.5. Influencia de la temperatura del sustrato

La estrategia de depositar capas de GaAs con temperaturas elevadas del sustrato persigue la reducción de la densidad de defectos. Algunos autores defienden que esta estrategia es más efectiva que la incorporación de H_2 [93,94].

La temperatura del sustrato tiene una influencia directa en la nucleación y por tanto en el grado de cristalinidad de la capa. En cuanto al coeficiente de absorción los trabajos previos [60,78,89] muestran un incremento del parámetro E_{tauc} con la temperatura. Existen discrepancias sobre el comportamiento del parámetro E_o con la temperatura. Algunos autores sugieren que el comportamiento de este parámetro no sigue una tendencia lineal con la temperatura y que la temperatura de inicio de cristalización provoca un aumento en el desorden [89].

Algunos estudios analizan la influencia de la temperatura del sustrato en la relación de estequiometría Ga/As reflejando [92,95] su gran impacto.

Las respuestas de absorción representadas en la gráfica 2.19 muestran que el incremento de la temperatura provoca un aumento del E_{tauc} .

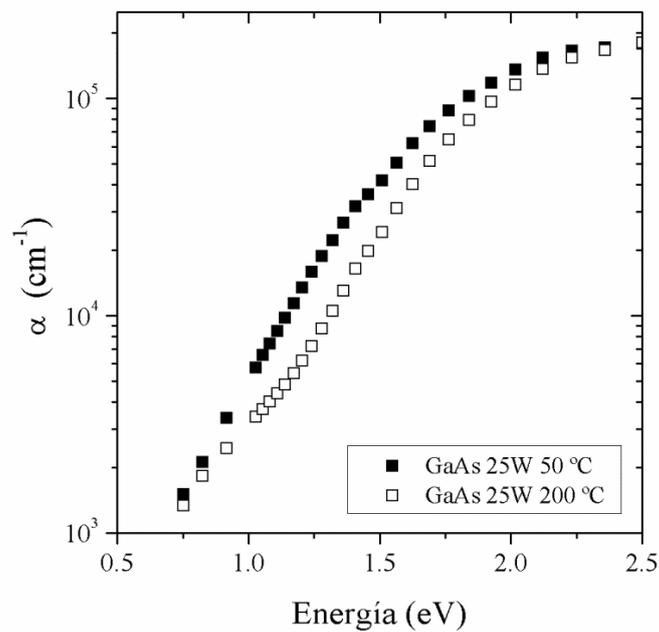


Fig. 2.19 Coeficiente de absorción de capas GaAs depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

II.2.3. Depósito de capas de GaAs(Ti) por sputtering

En este apartado se detallan los experimentos realizados en relación a las capas de Arseniuro de Galio con impurezas de titanio, referidas como capas GaAs(Ti). Los primeros experimentos relacionados con la presencia de átomos de Ti en el compuesto GaAs datan de los años 70 [96]. En [97] se realiza una revisión de los trabajos realizados hasta la época en esta línea. Estas investigaciones estaban enfocadas a estudiar la relación entre los defectos profundos, la presencia del Ti y la posibilidad de utilizar este elemento para dopar el material. Por aquel entonces se trabajaba con concentraciones del orden de $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Por otro lado hay estudios teóricos que revisan el uso de las reglas de Hume-Rothery [98] en la predicción del límite de solubilidad de compuestos intermetálicos y otros trabajos [99] que reflejan como la incorporación de elementos metálicos en el GaAs puede estar reñida con la temperatura de proceso.

En el estudio que nos atañe las motivaciones de la incorporación del Ti en el GaAs difieren de las comentadas. Trabajos previos relacionados con cálculos teóricos de mecánica cuántica [28-30] proponen diferentes materiales que pueden ser candidatos a presentar BI, entre los que destacan los

compuestos $Ga_mAs_nTi_x$. En este trabajo se ha explorado por primera vez la síntesis de estos compuestos, con la intención de obtener una BI, utilizando la técnica de *sputtering*.

En el estudio [28] se realizan predicciones sobre el ancho de la BI y su posición respecto a la BC y BV en los compuestos Ga_4As_3Ti . Los valores presentados muestran una gran variabilidad que indican una configuración como la presentada en la figura 2.20(b) donde el valor de E_{gapVI} está entorno a 1.1 eV. Por otro lado en los trabajo [100,101] se analiza el posible resultado de la presencia de la BI en el coeficiente de absorción del material y cómo influye en la eficiencia el posible solapamiento o no de la absorción de cada banda.

No es posible prever cómo se manifestará la presencia de la BI en el coeficiente de absorción del material. Si no existe solapamiento y el material es de calidad tal vez la BI de lugar a picos aislados como ocurre con el compuesto In_2S_3 con incorporación de V [41]. Se plantea también la posibilidad de que cada posible transición ($BV \rightarrow BI$, $BI \rightarrow BC$, $BV \rightarrow BC$) manifieste un coeficiente distinto presentando un coeficiente en forma de escalera (figura 2.22(a)). También es posible que todas las transiciones tengan un mismo nivel de absorción dando lugar a un coeficiente similar al de la figura 2.21(b), como parece que ocurre en el caso de las células basadas en $ZnTe:O$ [43].

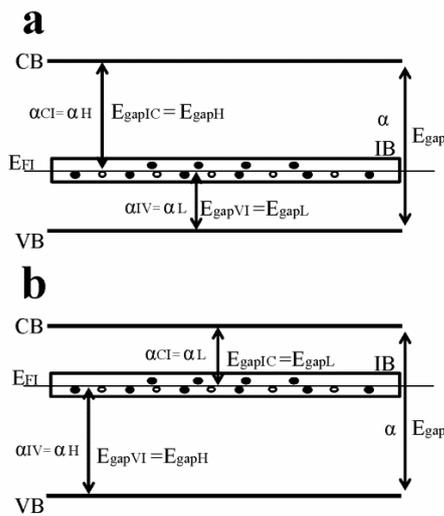


Fig. 2.20 Posible distribución de bandas en un material de BI: a) el salto energético más bajo corresponde a la transición BV-BI; b) el salto energético más bajo corresponde a la transición BI-BC.

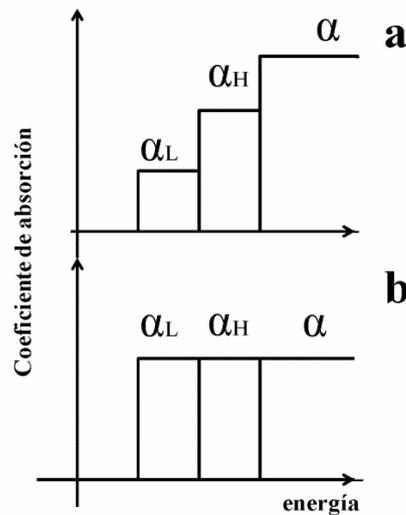


Fig. 2.21 Coeficiente de absorción de un material de BI: a) distintos coeficientes de absorción para cada una de las transiciones; b) coeficientes de absorción iguales para las distintas transiciones.

Nuestro estudio se ha centrado en analizar el coeficiente de absorción de las capas $GaAs(Ti)$ intentando detectar algún indicio de la presencia de una BI. Se ha estudiado el comportamiento del coeficiente en función de las condiciones y teniendo en cuenta los resultados obtenidos para capas $GaAs$.

El estudio desarrollado con las capas GaAs(Ti) ha aprovechado los resultados de la sección anterior relacionados con la influencia de las condiciones de depósito. De esta forma se han fijado parámetros como el *pre-sputtering*, la presión residual y la presión de trabajo. Otros parámetros, como la potencia de trabajo o la temperatura del sustrato, han sido analizados con la motivación especial de determinar su influencia en el contenido de Ti de las capas GaAs(Ti). Estas capas se han depositado a partir de un target con un contenido de GaAs (99.5%) y Ti (0.5%) en peso.

Así pues se han analizado básicamente dos aspectos de cada una de las capas depositadas:

- El coeficiente de absorción
- La composición atómica

En el caso de los depósitos en temperatura se ha estudiado la cristalinidad por medio de medidas XRD y se han realizado medidas XPS para conocer el tipo de enlaces que se forman en algunas de las capas.

Un aspecto importante a tener en cuenta en el análisis de la concentración de Ti y en relación al concepto de BI, es el límite de Mott [102]. En [103] se realiza una revisión del trabajo de Mott en relación al concepto de BI y se concluye que la formación de la BI depende de que la concentración de impurezas supere este límite. De esta forma se conseguiría que las funciones de onda asociadas a las impurezas se deslocalicen y se extiendan por todo el material formando la BI.

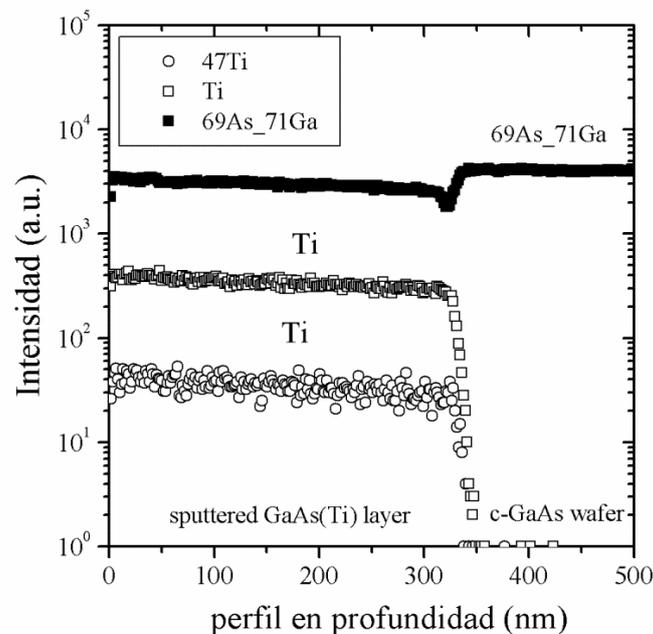


Fig. 2.22 Medida Tof-SIMS de un capa de GaAs(Ti) depositada sobre sustrato c-GaAs.

Antes de empezar con el análisis de la influencia de la condiciones de depósito en las características de las capas GaAs(Ti), se muestra el resultado de una medida Tof-SIMS (figura 2.22). Se observa una uniformidad total de la concentración de Ti en el perfil en profundidad. Este resultado se ha repetido en todas las muestras caracterizadas con esta técnica.

II.2.3.1. Influencia de la potencia de trabajo

En este apartado se investiga la influencia de la potencia de trabajo. Los resultados previos obtenidos en el caso del depósito de capas de GaAs invitarían a descartar este estudio en un principio. Sin embargo, sin olvidar la premisa de conseguir una incorporación de Ti elevada, se ha querido evaluar cómo influye este parámetro en la incorporación de Ti para averiguar si supone una condición determinante en este aspecto.

En la figura 2.23 se presenta el coeficiente de absorción de las capas de GaAs(Ti) depositadas a 50 °C variando la potencia de trabajo. La influencia de la potencia de trabajo en el coeficiente de absorción es menor que en el caso de las capas de GaAs. El pico que se intuye en torno a 1 eV, en las muestras depositadas a 50 y 75 W, se asocia a un residuo del tratamiento de supresión de interferencias.

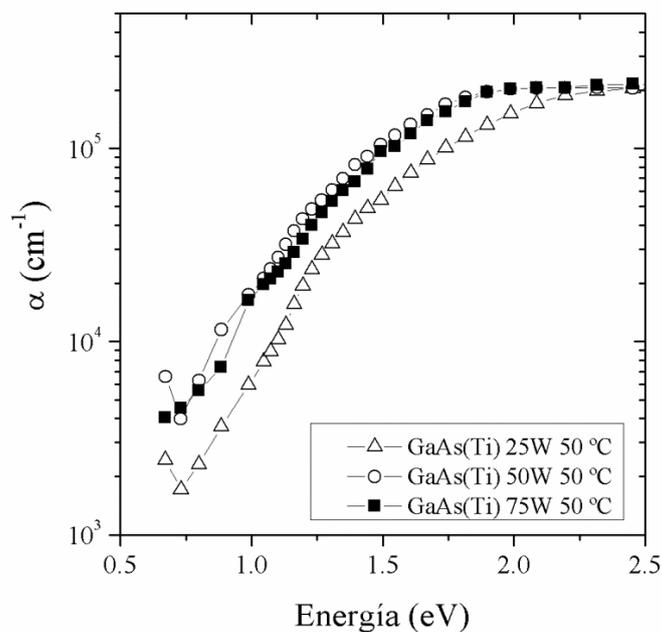


Fig. 2.23 Coeficiente de absorción de capas GaAs(Ti) depositadas a diferentes potencias.

II. Depósito y caracterización de capas delgadas

La tabla II.3 recoge los parámetros ópticos extraídos y los resultados del análisis composicional por EPMA, donde la tercera columna representa el valor del parámetro Ga_{exces} , definido en la ecuación 2.26 para estudiar la relación estequiométrica entre el Ga y el As. La cuarta columna representa el porcentaje de contenido atómico de Ti.

$$Ga_{exces} = \text{Relación Ga/As} = \frac{(\%) \text{ contenido atómico Ga}}{(\%) \text{ contenido atómico As}} \quad (2.26)$$

Muestra	Temp. sustrato (°C)	Potencia (W)	Relación Ga/As	Cont. at. Ti (%)	E_{tauc} (eV)	E_o (meV)
GaAs(Ti)_A	50	25	1.038	0.253	0.87	208
GaAs(Ti)_B	50	50	1.084	0.262	0.78	263
GaAs(Ti)_C	50	75	1.050	0.308	0.78	207

Tabla II.3 Valores característicos de las capas de GaAs(Ti) depositadas a distintas potencias.

A partir de los valores recogidos en la tabla II.3 se concluye que el parámetro E_{tauc} parece que disminuye con el aumento de la potencia de depósito, siendo la capa depositada a 25W la que presenta un mayor valor de E_{tauc} . Esta tendencia es la presentada por las capas GaAs. El parámetro E_o no presenta una tendencia clara aunque la muestra que presenta un mayor valor es la que tiene una relación Ga/As más lejana de la unidad.

La primera observación, en relación a los resultados EPMA, es que las concentraciones de Ti de las muestras, teniendo en cuenta la densidad atómica, es superior a 10^{20} impurezas/cm³. Por otro lado todas las capas contienen un exceso de Ga. Se observan dos tendencias: a medida que aumenta la potencia de trabajo aumenta el contenido atómico de Ti en un 20 %, siendo la variación absoluta de 0.055%; el parámetro Ga_{exces} presenta una tendencia no lineal con la potencia de depósito siendo la capa depositada a 25 W la que presenta una relación de estequiometría más cercana a la unidad.

Es difícil determinar cuál es la potencia de trabajo óptima, las concentraciones de Ti son elevadas en todas las muestras y el coeficiente de absorción no revela ninguna anomalía interesante. Basándonos en el parámetro Ga_{exces} y E_o se podría escoger la muestra depositada a 25 W. Sin embargo, se decidió trabajar con estas tres potencias en el siguiente apartado y realizar un análisis más profundo incluyendo las condiciones de este apartado.

II.2.3.2. Influencia de la temperatura del sustrato

A continuación se presenta los resultados de variar la temperatura del sustrato para las distintas potencias de trabajo. Se ha trabajado con tres temperaturas de sustrato 50°C, 200 °C y 400 °C.

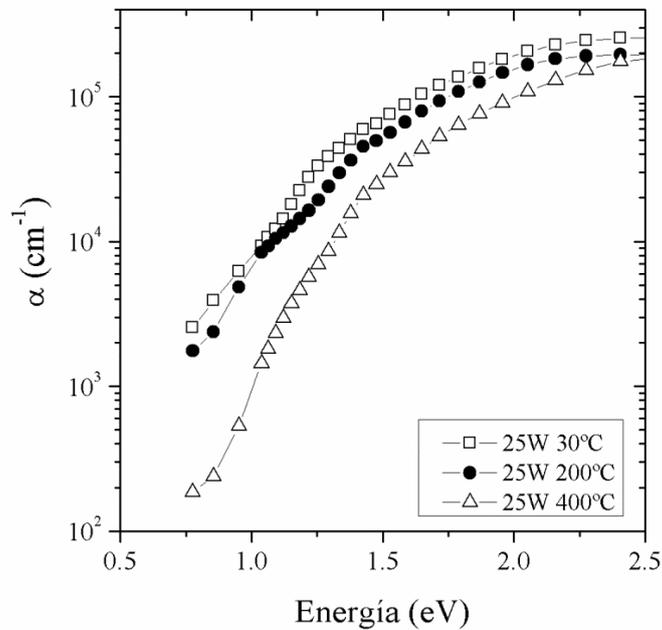


Fig. 2.24 Coeficiente de absorción de capas de GaAs(Ti) depositadas a 25W a distintas temperaturas.

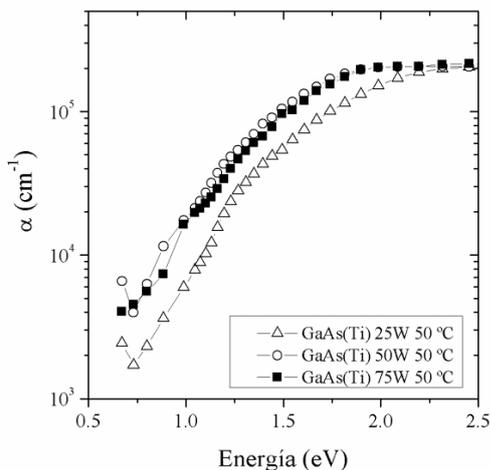


Fig. 2.25 Coeficiente de absorción de capas GaAs(Ti) depositadas a 50W a distintas temperaturas de sustrato.

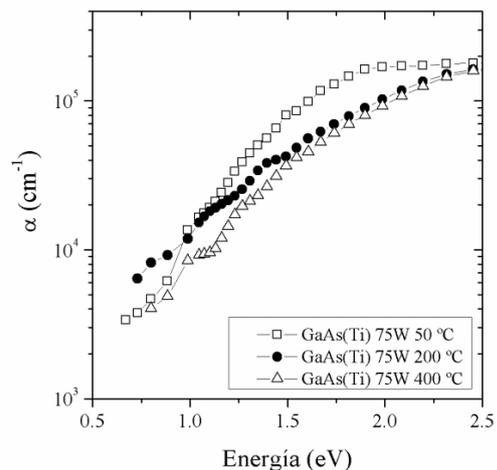


Fig. 2.26 Coeficiente de absorción de capas GaAs(Ti) depositadas a 75W a distintas temperaturas de sustrato.

En la figura 2.24 se presenta el coeficiente de absorción de capas de GaAs(Ti) depositadas a 25 W y a distintas temperaturas de sustrato. Se observa una gran influencia de la temperatura de sustrato en el coeficiente de absorción para la muestra depositada a 400 °C. Esta tendencia es parecida a la de las

II. Depósito y caracterización de capas delgadas

capas de GaAs. A medida que aumenta la temperatura el borde del coeficiente de absorción se desplaza hacia energías más altas.

Este comportamiento se repite para cada una de las otras dos potencias como se puede apreciar en las figura 2.25 y 2.26. Sin embargo se determina que la influencia de la temperatura del sustrato en el coeficiente de absorción es menor a medida que aumenta la potencia de depósito.

Parece que existe un consenso generalizado sobre la influencia de la potencia de depósito [91] y la temperatura del sustrato [95,104] en la cristalinidad. Estos trabajos previos muestran como el grado de cristalinidad aumenta a medida que aumenta la potencia y/o la temperatura del sustrato.

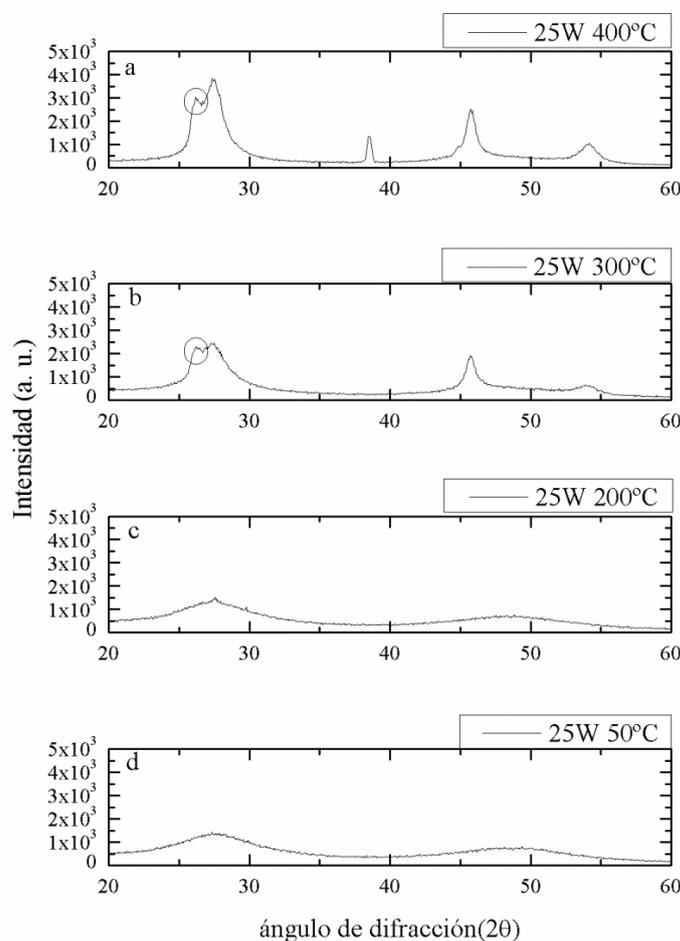


Fig. 2.27 Medidas XRD de capas GaAs(Ti) depositadas a 25W a distintas temperaturas.

Algunas de las observaciones en la variación del coeficiente de absorción en función de la temperatura se pueden explicar a partir de los resultados de las medidas XRD. En la figura 2.27 se observan los XRD para las capas depositadas a 25 W que revelan la presencia de una estructura en fase cúbica típica del GaAs. Lo primero que se concluye es que los picos asociados a distintas fases cristalinas del GaAs no aparecen hasta que la temperatura del sustrato es superior a 200 °C, lo que

explicaría porque las muestras depositadas a 50 °C y 200 °C tienen un coeficiente de absorción muy similar para esta potencia. Este hecho demuestra una influencia directa del nivel de cristalinidad en el coeficiente de absorción.

El comportamiento del coeficiente de absorción es ligeramente diferente para las muestras depositadas a 75W, observándose una variación más significativa del coeficiente de absorción entre las muestras depositadas a 50 y 200 °C. Este resultado podría indicar el papel que juega la potencia de depósito en la temperatura de sustrato a la que empieza la cristalización de la muestra. Esta afirmación se confirma observando los resultados de las medidas XRD de las muestras depositadas a 400 °C a distintas potencias representados en la figura 2.28, donde se aprecia un aumento del nivel de cristalinidad de las capas a medida que aumenta la potencia de depósito.

Un hecho interesante es la aparición de un nuevo pico que se destaca con un círculo en las figuras 2.27 y 2.28. Este pico se asocia a una segunda fase estructural probablemente debido a la presencia de compuestos distintos al GaAs. El hecho de que este pico no se pueda asociar al Ti metálico sostiene la hipótesis de que el Ti está enlazado con el Ga y/o As, en lugar de incorporarse en forma intersticial.

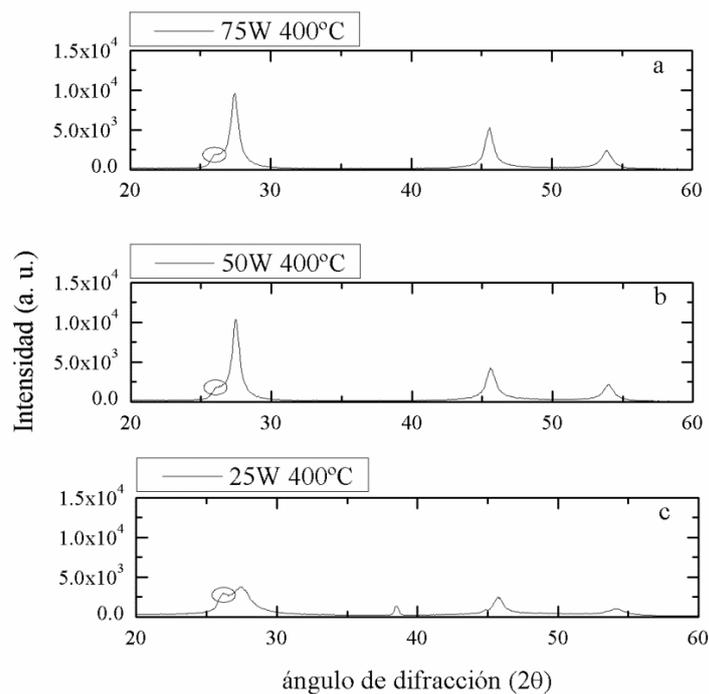


Fig. 2.28 Medidas XRD de capas GaAs(Ti) depositadas a 400 °C a distintas potencias.

En la tabla II.4 se recogen los resultados de las medidas EPMA para las capas desarrolladas en este apartado y el valor de los parámetros ópticos extraídos.

A partir de estos resultados se pueden hacer distintos análisis para intentar establecer relaciones entre la composición atómica, el comportamiento del coeficiente de absorción y el parámetro Ga_{exces} .

II. Depósito y caracterización de capas delgadas

En las figuras 2.29 y 2.30 se representa la concentración atómica de Ti de las capas desde el punto de vista de la evolución de la potencia de depósito y de la evolución de la temperatura de sustrato. Las barras de error representadas suponen una desviación menor del 5%, lo que refleja la gran uniformidad en la composición de la capa (no hay que olvidar que las medidas EPMA se toman en 5 puntos distintos de la misma muestra). Estos resultados demuestran una concentración de Ti superior a 10^{20} impurezas/cm³ en todas las muestras. Este hecho indica que se puede trabajar con un rango amplio en la potencia y la temperatura de depósito manteniendo una concentración elevada de Ti incorporado.

Muestra	Temp. sustrato (°C)	Potencia (W)	Relación Ga/As	Cont. at. Ti (%)	E_{tauc} (eV)	E_o (meV)
GaAs(Ti)_A	50	25	1.038	0.253	0.89	208
GaAs(Ti)_B	50	50	1.084	0.262	0.80	263
GaAs(Ti)_C	50	75	1.050	0.308	0.85	207
GaAs(Ti)_D	200	25	1.026	0.27	0.93	176
GaAs(Ti)_E	200	50	1.068	0.374	0.75	369
GaAs(Ti)_F	200	75	1.039	0.376	0.73	311
GaAs(Ti)_G	400	25	1.048	0.243	1.02	101
GaAs(Ti)_H	400	50	1.095	0.275	0.85	407
GaAs(Ti)_I	400	75	1.069	0.305	0.85	330

Tabla II.4. Resultados de las medidas EPMA y parámetros ópticos de las capas GaAs(Ti) depositadas a distintas potencias y temperaturas de sustrato.

La evolución de la concentración de Ti en función de la potencia presenta un comportamiento monótonamente creciente (figura 2.29). Esta gráfica también revela que la evolución de las muestras depositadas a 200 °C parece presentar un límite de saturación que se podría deber a la fuente limitada de Ti que es el contenido de Ti del *target*. Esta cuestión se resolverá en la sección II.2.3.4.

El estudio de la estequiometría de las capas es un aspecto importante ya que las desviaciones se asocian a la presencia de enlaces erróneos o anti-sites [80,82] que son asociados con una degradación en el comportamiento eléctrico del compuesto. La presencia de altas concentraciones de Ti puede jugar un papel importante en esta cuestión al enlazarse con el Ga y/o el As.

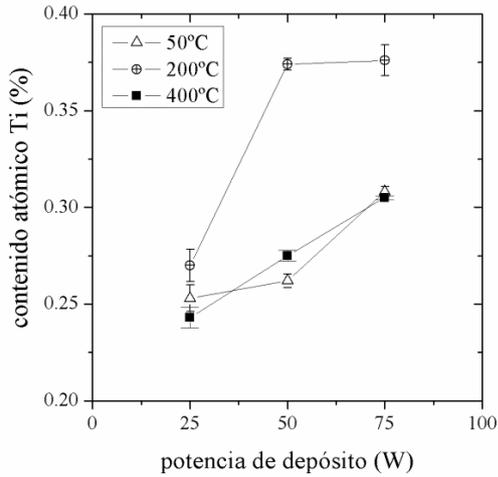


Fig. 2.29 Evolución del contenido de Titanio en función de la potencia de depósito.

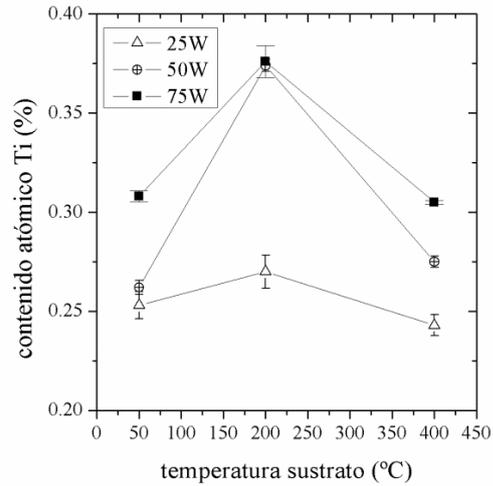


Fig. 2.30 Evolución del contenido de Titanio en función de la temperatura del sustrato.

Se han analizado las tendencias del parámetro Ga_{exces} presentadas en las figuras 2.31 y 2.32 y teniendo en cuenta los trabajos previos relacionados con esta cuestión [90,92,95], difícilmente se puede explicar la desviación estequiométrica únicamente por la incorporación del Ti.

Comparando las gráfica 2.30 y 2.32 se establece una relación entre el contenido de Ti y la evolución de parámetro Ga_{exces} . Se observa que una mayor concentración de Ti implica una reducción en el contenido de Ga. Este resultado significaría que el Ga y el Ti compiten por enlazarse con el As, sugiriendo una posible sustitución del Ga por el Ti.

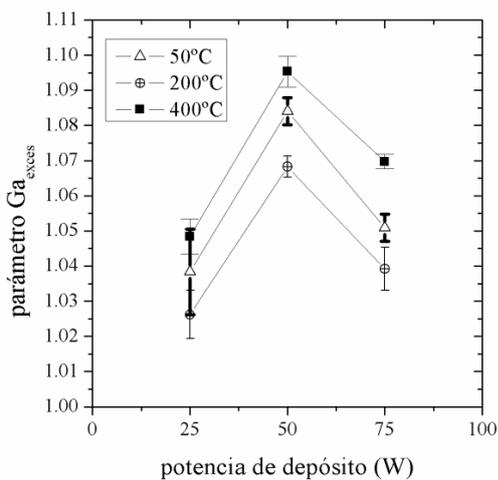


Fig. 2.31 Evolución del parámetro Ga_{exces} en función de la potencia de depósito.

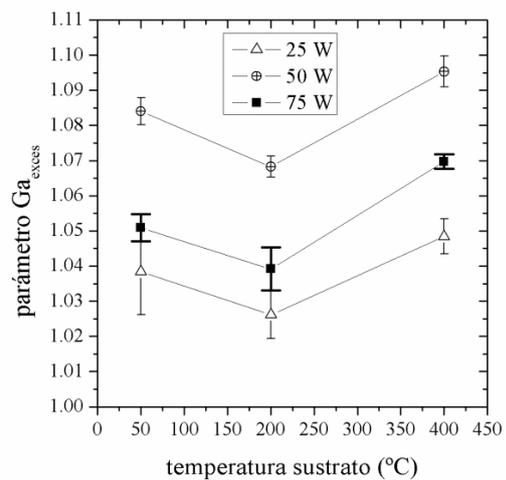


Fig. 2.32 Evolución del parámetro Ga_{exces} en función de la temperatura del sustrato.

En la figura 2.33 se presenta la evolución del parámetro E_{tauc} en función de la temperatura del sustrato. Se observa un incremento de este parámetro para temperaturas superiores a 200 °C. Este

resultado coincide con los resultados de la sección anterior y la literatura relacionada [89]. Sin embargo para potencias superiores a 25 W el esperado decremento del parámetro E_{tauc} no se cumple para temperaturas inferiores a 200 °C.

Una posible explicación de este comportamiento de E_{tauc} es la presencia del Ti. La tendencia de E_{tauc} parece estar relacionada de una forma inversa con el contenido de Ti de la capa, lo que implicaría que la incorporación de Ti provoca un decremento en el *gap* del material.

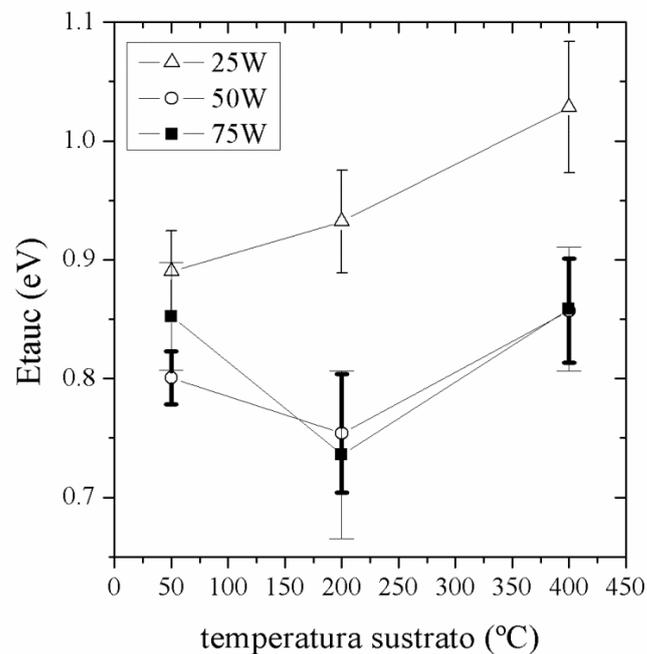


Fig. 2.33 Evolución del parámetro E_{tauc} en función de la temperatura del sustrato.

Por último se reflejan en la figura 2.34 los resultados obtenidos de las medidas XPS de la muestra depositada a 25W y a 400 °C de temperatura de sustrato. Estas medidas revelan la presencia de especies $Ti\delta^+$ que por su estado de oxidación indican que los átomos de Ti están enlazados con átomos de As. Esto confirmaría las hipótesis propuestas en el análisis de la evolución del parámetro Ga_{exces} en función del contenido de Ti y podría explicar el pico que aparece en las medidas XRD.

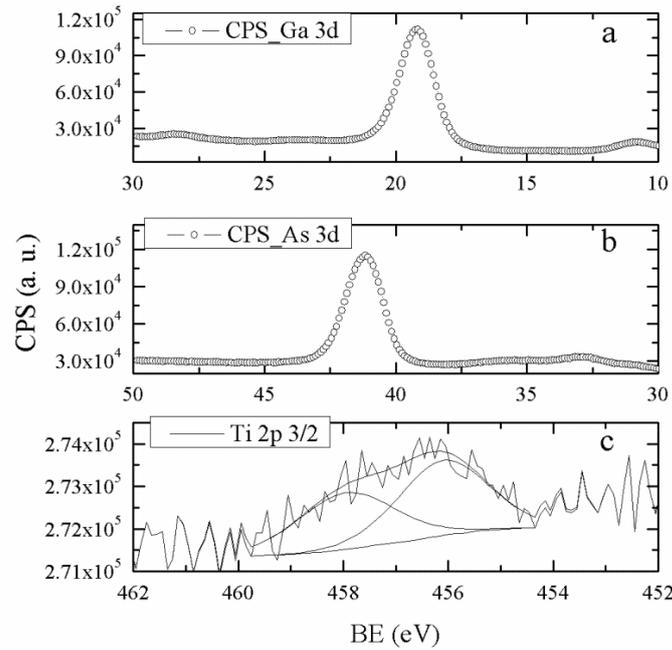


Fig. 2.34 Medidas XPS de la capa GaAs(Ti) depositadas a 25W y a 400 °C de temperatura de sustrato.

II.2.3.3. Influencia de la incorporación de H_2

En este apartado se ha explorado la estrategia de utilizar el H_2 como gas de proceso, además del Ar, durante el depósito de las capas GaAs(Ti). La motivación de abordar esta estrategia se basa en los resultados obtenidos en el depósito de capas de a-Si, en las que la incorporación de hidrógeno durante el proceso de depósito da lugar a capas hidrogenadas a-Si:H. El hidrógeno de estas capas se incorpora saturando enlaces sueltos lo que reduce significativamente la densidad de defectos y mejora considerablemente las propiedades eléctricas del material [63] consiguiendo que sea útil para aplicaciones fotovoltaicas.

El depósito de capas de GaAs por *sputtering* utilizando diferentes presiones parciales de H_2 ya ha sido reportado anteriormente [105-110]. Es bien sabido que la presencia de H_2 puede mejorar considerablemente las propiedades electrónicas [111] y provocar un desplazamiento del E_{tauc} hacia energías más altas, una reducción de la cola de Urbach, alivio de estrés en la red y una estructura local más ordenada [112].

Los resultados de la caracterización óptica de las capas obtenidas hasta este punto hacen sospechar que los bajos valores de E_{tauc} junto con la presencia de colas de Urbach anchas pueden tener su origen en las desviaciones de la relación Ga/As favoreciendo la presencia de enlaces erróneos o anti-

sites. Este hecho podría estar enmascarando un posible pico de absorción que se pudiese relacionar directamente con la presencia de la BI.

Así pues se plantea la incorporación de H_2 en las capas GaAs(Ti) como estrategia para conseguir aumentar el gap del material y reducir las colas de Urbach a la expectativa de lo que se visualizará entre 1 – 1.4 eV. Se ha trabajado con dos presiones parciales de hidrógeno, manteniendo la presión de trabajo fijada en apartados anteriores a 0.5 Pa.

En la gráfica 2.35 se observa la fuerte influencia de la incorporación de H_2 , como gas de proceso, en el coeficiente de absorción óptica de las capas depositadas a temperatura ambiente. Se produce un desplazamiento del borde del coeficiente de absorción hacia energías más elevadas, hecho observado en trabajos previos [108,110]. Sin embargo esta tendencia no es lineal con la presión parcial de H_2 .

Observando el comportamiento de las muestras depositadas a temperaturas de sustrato más elevadas representado en las figuras 2.36 y 2.37, se puede concluir que la influencia del H_2 en el coeficiente de absorción se reduce a medida que aumenta la temperatura del sustrato. En el caso de las capas depositadas a 200 °C el desplazamiento de la curva de absorción sigue una tendencia lineal con el incremento de la presión parcial de H_2 . La influencia de la incorporación de H_2 en el caso de las capas depositadas a 400 °C es mucho menor y resulta complicado detectar la tendencia.

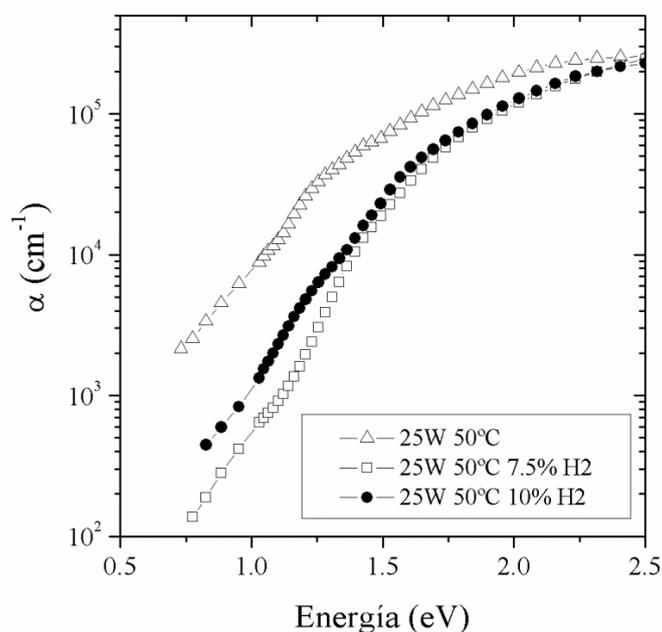


Fig. 2.35 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a temperatura ambiente, a 25 W y a diferente presiones parciales de H_2 .

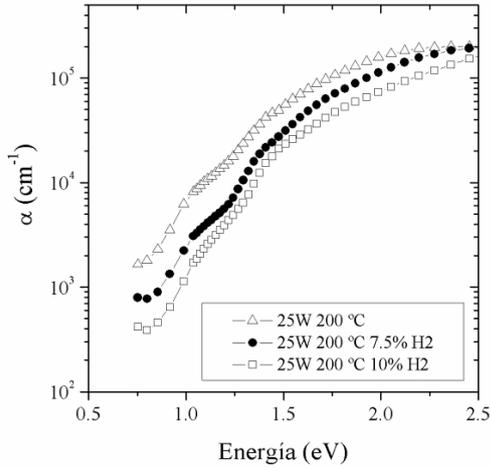


Fig. 2.36 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a 25 W, a 200 °C y a diferentes presiones parciales de H₂.

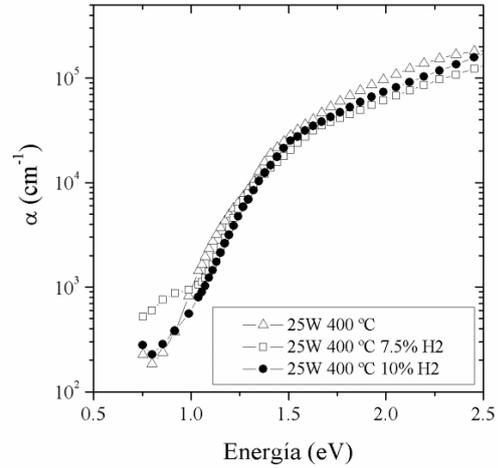


Fig. 2.37 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a 25 W, a 400 °C y a diferentes presiones parciales de H₂.

En la tabla II.5 se recogen los valores calculados del parámetro E_{tauc} y la cola de Urbach para los diferentes lotes de muestras. Las únicas muestras con valores E_{tauc} superiores a 1.1 eV son las depositadas a 50 °C.

Muestra	Temp. sustrato (°C)	Potencia (W)	H ₂ (%)	E_{tauc} (eV)	E_o (meV)
GaAs(Ti):H_A	50	25	0	0.85	185
GaAs(Ti):H_B	50	25	7.5	1.26	123
GaAs(Ti):H_C	50	25	10	1.15	158
GaAs(Ti):H_D	200	25	0	0.97	230
GaAs(Ti):H_E	200	25	7.5	1.03	202
GaAs(Ti):H_F	200	25	10	1.05	190
GaAs(Ti):H_G	400	25	0	1.05	150.77
GaAs(Ti):H_H	400	25	7.5	0.85	122.75
GaAs(Ti):H_I	400	25	10	0.95	118.1

Tabla. II.5 Valores E_{tauc} y E_o de las capas depositadas a 25 W, a distintas temperaturas y distintas presiones parciales de H₂.

Los valores calculados de E_o confirman lo que se intuye de las gráficas. Excepto las muestras depositadas a 50 °C, el parámetro E_o disminuye a medida que aumenta la presión parcial de H₂. En

II. Depósito y caracterización de capas delgadas

cuanto al comportamiento de E_{tauc} se aprecia un incremento de este valor con el incremento de la presión parcial de H_2 para las muestras depositadas a 200 °C. La tendencia del parámetro E_{tauc} en las muestras depositadas a 400 °C es inversa a la tendencia de las muestras depositadas a 50 °C. Para entender las diferencias en las tendencias según la potencia de depósito se analiza más adelante la incorporación de H_2 a través de las medidas FTIR y los resultados EPMA de la composición atómica.

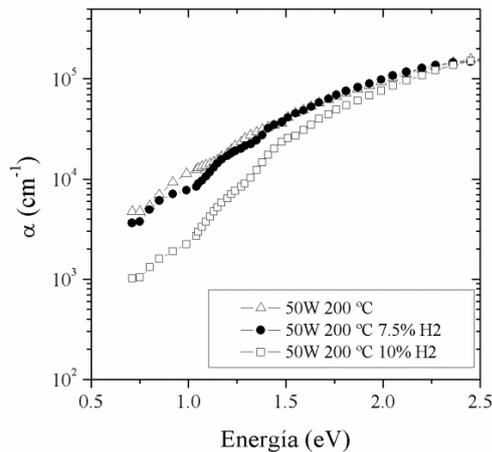


Fig. 2.38 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a 50 W, a 200 °C y a diferentes presiones parciales de H_2 .

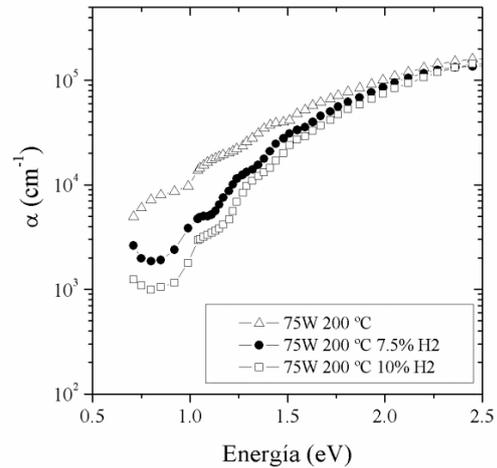


Fig. 2.39 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a 75 W, a 200 °C y a diferentes presiones parciales de H_2 .

Por último se ha analizado la influencia de la incorporación de H_2 en capas depositadas a 200°C y a distintas potencias de depósito (figuras 2.38 y 2.39). Este análisis está motivado por el hecho de fijar a 200 °C la temperatura máxima de proceso para el desarrollo de los dispositivos finales del capítulo IV.

Se observa como la influencia de la incorporación de H_2 varía en función de la potencia de depósito y el desplazamiento de la curva de absorción es lineal con la presión parcial de H_2 . Los picos detectados en las muestras depositadas a 75 W alrededor de 1.1 eV se sospecha que son un residuo de la supresión de *fringes*.

En la tabla II.6 se observa como el impacto de la incorporación de H_2 es mayor en las capas depositadas a 75 W, obteniéndose valores de E_o más pequeños. La variación del parámetro E_{tauc} es muy similar para las dos potencias de trabajo utilizadas. Ninguna de estas muestras presenta un E_{tauc} superior a 1.1 eV.

Muestra	Temp. sustrato (°C)	Potencia (W)	H ₂ (%)	E_{tauc} (eV)	E_o (meV)
GaAs(Ti):H_J	200	50	0	0.72	322
GaAs(Ti):H_K	200	50	7.5	0.87	297
GaAs(Ti):H_L	200	50	10	1.03	226
GaAs(Ti):H_M	200	75	0	0.76	396
GaAs(Ti):H_N	200	75	7.5	0.99	218
GaAs(Ti):H_O	200	75	10	1.02	180

Tabla. II.6 Valores E_{tauc} y E_o de las capas depositadas a 200 °C a distintas potencias y distintas presiones parciales de H₂.

Para entender la evolución de los parámetros E_o y E_{tauc} con la presión parcial de H₂, a continuación se presentan las medidas FTIR.

Las medidas FTIR de la figura 2.40 presentan dos picos pronunciados en 530 cm⁻¹ y 1460 cm⁻¹. Wang et al. [105] asocia estos picos con puentes de Ga-H-Ga y modos *wagging* respectivamente. Además Wang identifica una serie de picos relacionados con diferentes modos de vibración y enlaces Ga-H y As-H que pueden ser intuidos en las medidas alrededor de 700 cm⁻¹, 990 cm⁻¹, 1760 cm⁻¹ and 2040 cm⁻¹.

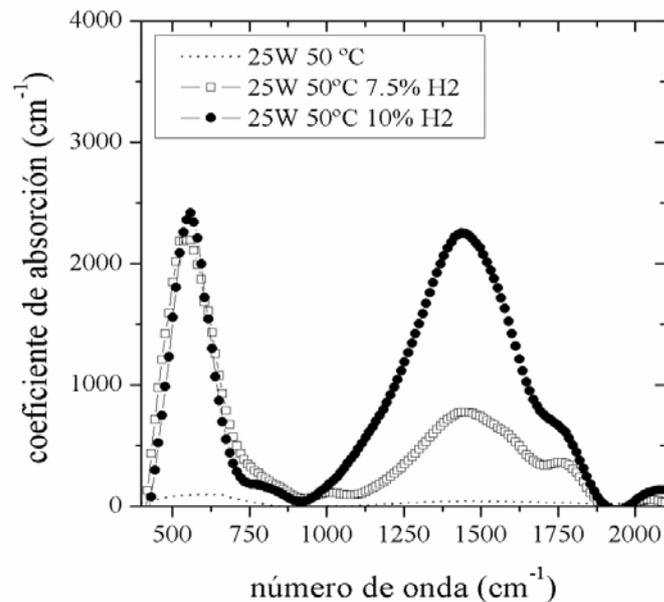


Fig. 2.40 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a temperatura ambiente, a 25 W y a diferente presiones parciales de H₂.

La cantidad de H_2 incorporado en la capa se puede extraer integrando todos estos picos. Por consiguiente a partir de la gráfica 2.40 se concluye que la incorporación de H_2 aumenta a medida que aumenta la presión parcial.

Las medidas representadas en la figura 2.41 ponen de manifiesto que la incorporación de H_2 disminuye a medida que aumenta la temperatura de sustrato.

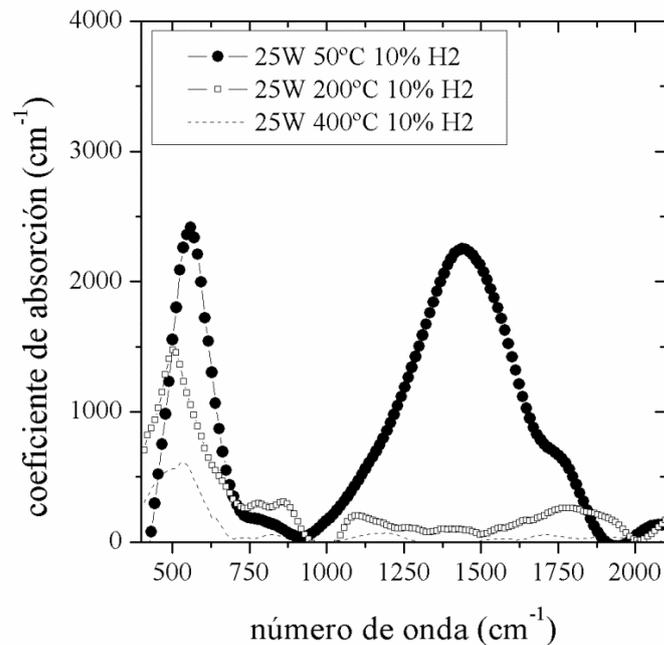


Fig. 2.41 Coeficiente de absorción óptica de capas GaAs(Ti):H depositadas a temperatura ambiente, con un 10% de presión parcial de H_2 y a diferente temperaturas de sustrato.

Llegados a este punto se concluye que las muestras depositadas a 50 °C con diferentes presiones parciales presentan una incorporación de H_2 que aumenta con la presión parcial. Sin embargo el comportamiento de los parámetros E_{tauc} y E_o no se puede asociar a la incorporación de H_2 .

La caracterización composicional de estas capas se ha basado en medidas EPMA. Se han seleccionado algunas muestras que se han considerado representativas del análisis de la influencia de la incorporación de hidrógeno como gas de proceso.

Muestra	Temp. sustrato (°C)	Potencia (W)	H ₂ (%)	Ga _{exces}	Cont. at. Ti (%)
GaAs(Ti):H_A	50	25	0	1.0384	0.2530
GaAs(Ti):H_B	50	25	7.5	1.0017	0.0030
GaAs(Ti):H_C	50	25	10	1.0710	0.2410
GaAs(Ti):H_G	400	25	0	1.0496	0.2180
GaAs(Ti):H_H	400	25	7.5	1.0002	0.1620
GaAs(Ti):H_I	400	25	10	1.1934	0.0430

Tabla. II.7 Composición atómica de las capas depositadas a 25W, a 200 y 400 °C y distintas presiones parciales de H₂.

En la tabla anterior se puede apreciar como la presión parcial de H₂ influye significativamente en el parámetro Ga_{exces} y tiene un gran impacto en el contenido de Ti de la capa.

En las gráficas 2.42 y 2.43 se representa la evolución de los parámetros E_{tauc} (eV), E_o (eV), Ga_{exces} y contenido atómico de Ti (%) en función de la presión parcial de H₂.

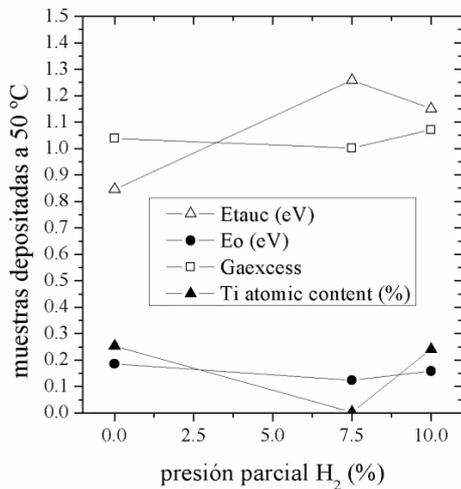


Fig. 2.42 Evolución parámetros en función de la presión parcial de H₂ para las muestras depositadas a 25W y 50 °C de temperatura de sustrato.

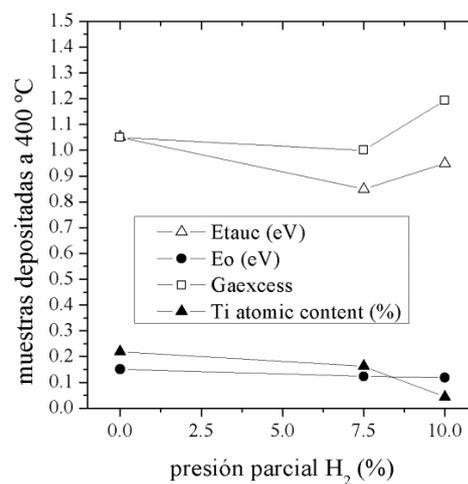


Fig. 2.43 Evolución parámetros en función de la presión parcial de H₂ para las muestras depositadas a 25W y 400 °C de temperatura de sustrato.

En la figura 2.42 el comportamiento de E_{tauc} sigue una tendencia inversa al incremento de contenido de Ti, lo que confirmaría la hipótesis de que la incorporación de Ti reduce el *gap* del material. Se observa por otro lado como el parámetro E_o sigue la misma tendencia que Ga_{exces} ,

apoyando la teoría de que la relación de estequiometría Ga/As juega un papel importante en el ancho de la cola de Urbach.

En cuanto a las muestras depositadas a 400 °C, se observa que el parámetro de E_{tauc} presenta también una tendencia inversa a la del contenido de Ti. La reducción del contenido de Ti es mucho menor aunque también cabe recordar que las medidas FTIR reflejaban una baja incorporación de H₂ a estas temperaturas.

En ambos análisis se concluye que con una presión parcial de 7.5% se obtiene un valor del parámetro $G_{a_{exces}}$ más cercano a la unidad. Excluyendo el resultado de la muestra GaAsTi:H_B, se podría concluir que el H₂ y el Ti compiten por incorporarse a la capa.

II.2.3.4. Influencia del co-sputtering

En esta sección se explora la posibilidad de incrementar el contenido de Ti en las capas. En uno de los análisis anteriores se especulaba sobre un límite de incorporación de Ti para las muestras depositadas a 200 °C, siendo las muestras depositadas a 50 W y 75 W a esta temperatura las que presentan mayor contenido de Ti. La finalidad de este estudio es determinar si este límite se debe a la fuente limitada de Ti que es el contenido del *target*, o se debe a que las condiciones de depósito o la técnica no permiten una mayor incorporación.

Para llevar a cabo estos experimentos se ha realizado un “*co-sputtering*”, término que implica la pulverización simultánea de dos *targets* diferentes. Para conseguir esto en nuestro equipo se ha colocado sobre la superficie del *target* de GaAsTi unos pellets circulares de Ti puro distribuidos de forma homogénea por la superficie del *target*. El *target* tiene un diámetro de 10 cm mientras que los *pellets* tienen un diámetro de 1.5 cm. Se han depositado muestras con 3 y 6 *pellets*, lo que supone una área de cobertura del 2.25% y 4.5 % respectivamente.

Se ha trabajado con dos potencias 25 W y 50 W. La potencia de 25 W es la mínima potencia que pulveriza átomos de un *target* de Ti puro. Sin embargo las muestras depositadas con *pellets* a 25 W no han mostrado un incremento del contenido de Ti. Se sospecha que se debe a que a pesar de trabajar a la misma potencia la tensión de polarización en la pulverización del *target* GaAsTi con *pellets* es más baja que la tensión de polarización para el *target* de Ti puro.

En la tabla II.8 se muestra la composición de las muestras depositadas a 50W. Se observa como el incremento del contenido de Ti se manifiesta para una cobertura de área de pellets de Ti superior a 2.25%. El incremento es de más del doble y es la muestra con mayor contenido atómico de Ti. Esta

incorporación supone una concentración superior a $2.5 * 10^{20}$ átomos Ti/cm³. Esto demuestra que mediante un *co-sputtering* se puede aumentar significativamente el contenido de Ti en las capas GaAs(Ti).

Muestra	Temp. sustrato (°C)	Potencia (W)	área pellets (%)	Ga_{exces}	Cont. at. Ti (%)
GaAs(Ti)_pellet_A	400	50	0	1.095	0.275
GaAs(Ti)_pellet_B	400	50	2.25	1.047	0.273
GaAs(Ti)_pellet_D	400	50	4.5	1.107	0.609

Tabla. II.8 Composición atómica de las capas depositadas a con pellets de Ti.

Comparando las muestras A y B se concluye que la desviación de la relación de estequiometría Ga_{exces} no se puede explicar únicamente por la incorporación de Ti.

II.2.4. Depósito de capas a-Si:H por PECVD

En este apartado se recogen las condiciones de depósito y la caracterización de las capas a-Si:H depositadas por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) con las que se ha trabajado. Todas las estructuras fotovoltaicas HIT desarrolladas en el capítulo IV incorporan alguna de estas capas. La necesidad de trabajar a temperaturas moderadamente bajas ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) ha obligado a reducir la temperatura de depósito típica de las capas fabricadas en nuestro laboratorio cuya funcionalidad ha sido más que probada en dispositivos finales [113].

El estudio de las características de estas capas no forma parte de los principales objetivos de esta Tesis, por lo que no se pretende hacer un análisis exhaustivo de sus propiedades. Sin embargo, la adaptación de la temperatura de proceso ha motivado desarrollar este apartado. Se realiza un análisis comparativo de la influencia del decremento de la temperatura en el coeficiente de absorción, centrándose esencialmente en la densidad de defecto extraída de la absorción *sub-bandgap*. También se estudia la influencia del decremento de la temperatura en la conductividad y la energía de activación.

II.2.4.1. Depósito de capas (i) a-SiC_x:H

Las capas (i) a-SiC_x:H representan las capas intrínsecas de silicio amorfo hidrogenado que incorporan nuestros dispositivos HIT. Esta capa cumplen la función de pasivación y de adaptación entre el sustrato (p) c-Si y el emisor (n) a-Si:H con el objetivo de reducir la recombinación en la unión.

Las capas de a-SiC_x:H se sintetizan a partir de la reacción, en la cámara del sistema PECVD, del silano (SiH₄) y el metano (CH₄). El efecto pasivante de estas capas ha sido extensamente desarrollado por nuestro grupo presentando excelentes resultados [114-116]. Los parámetros de depósito se presentan en la tabla II.10. A partir de estas condiciones se ha trabajado con tres temperaturas de comando: 175, 225 y 300 °C.

Potencia (W)	Flujo de SiH ₄ (sccm)	Flujo de CH ₄ (sccm)	Presión (Pa)
6	30	10	50

Tabla II.9 Condiciones de depósito por PECVD de capas a-SiC_x:H.

En la gráfica 2.44 se representa el coeficiente de absorción de las capas (i) a-SiCx:H en función de la temperatura del depósito. El grupo dedicado al desarrollo de las HIT de nuestro laboratorio utiliza las capas depositadas entre 200 - 300 °C. En esta Tesis se han utilizado las capas depositadas a 175 °C.

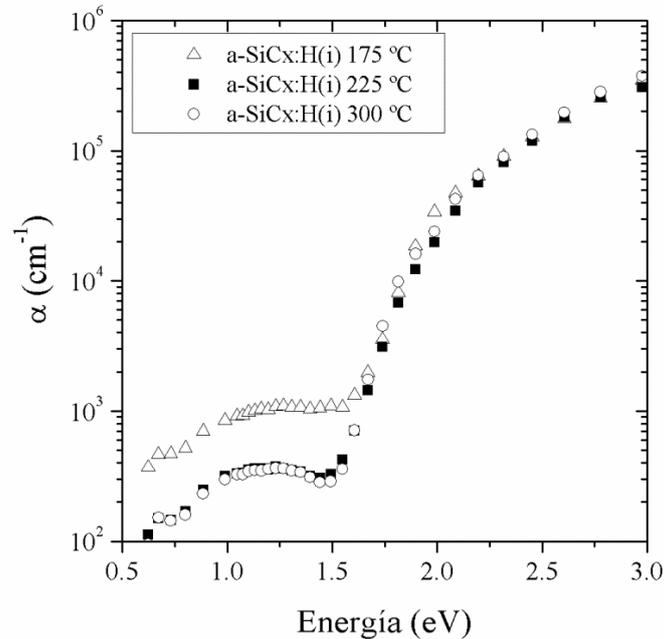


Fig. 2.44 Coeficiente de absorción de capas a-SiCx:H(i) de ~ 250 nm depositadas a diferentes temperaturas.

Se observa como la capa depositada a menor temperatura presenta un nivel de absorción *sub-bandgap* (energía < 1.5 eV) superior. Esta región del coeficiente de absorción se asocia a la densidad de defectos. Por consiguiente se puede concluir que las capas depositadas a temperatura de depósito inferior a 225 °C presentan un incremento significativo en la densidad de defectos.

De los valores extraídos de E_{tauc} se concluye que la temperatura del sustrato tiene una influencia insignificante en este parámetro. En cuanto a la energía de activación (E_{act}) extraída de la variación de la conductividad en función de la temperatura se observa que E_{act} sufre una variación de 0.78-0.6 eV a medida que aumenta la temperatura del sustrato. Teniendo en cuenta que los valores de E_{tauc} oscilan alrededor de 1.8 ± 0.05 eV, se concluye que las capas son menos intrínsecas a medida que se aumenta la temperatura de depósito. Estos valores coinciden con los típicos que se pueden encontrar en la literatura [117].

Según los valores de la tabla II.11, la conductividad de la capa presenta un mínimo para la temperatura de 225 °C. Esta muestra es la que presenta una mayor diferencia entre la conductividad en oscuridad y la fotoconductividad, lo que refleja su mejor calidad desde un punto de vista eléctrico.

Temp. sustrato (°C)	E_{act} (eV)	Conductividad oscuridad (S/cm)	Foto conductividad (S/cm)
175	0.78	1.24 e-8	3.33 e-7
225	0.72	3.54 e-9	1.53 e-6
300	0.6	8.42 e-8	6.54 e-6

Tabla II.10 Valores extraídos de las medidas eléctricas de las capas (i) a-SiCx:H a distintas temperaturas.

En cuanto a la pasivación, no se ha realizado ningún experimento en esta Tesis para valorarla pero el estudio [118] realizado por nuestro grupo analiza la influencia de la temperatura de depósito del sustrato en el efecto pasivante de estas capas.

II.2.4.2. Depósito de capas (n) a-Si:H

En el estudio de las capas (n) a-Si:H se ha evaluado la influencia de dos parámetros de depósito: la temperatura y el flujo de gas dopante, fosfina diluida en silano al 5% ($\text{SiH}_4\text{:PH}_3(5\%)$). En este caso las propiedades que han centrado el estudio comparativo son de carácter eléctrico. La determinación de la conductividad y la energía de activación como reflejo del comportamiento tipo *n* de las capas, han centrado el estudio de la influencia de la temperatura.

En la tabla II.12 se presentan las condiciones de depósito que se han mantenido constantes.

Potencia (W)	Flujo total de gases (sccm)	Presión (Pa)
6	40	50

Tabla II.11 Parámetros de depósito de capas (n) a-Si:H por PECVD.

Los resultados de la caracterización eléctrica en función del flujo del gas dopante, para dos temperaturas de depósito distintas, se presentan en la tabla II.13. El comportamiento de la conductividad y la energía de activación es el mismo para ambas temperaturas, presentando un máximo de conductividad para un porcentaje de flujo del 1%. Para este flujo ambas temperaturas presentan un mínimo del valor E_{act} . El decremento de la temperatura disminuye en un factor 2 la conductividad de las muestras. Se ha decidido trabajar con un flujo de fosfina del 1%.

Temp sustrato °C	Flujo gas dopante (%)	Conductividad (S/cm)	E_{act} (eV)
175	0.5	1.88 e-2	0.25
175	1	2.28 e-2	0.24
175	2	1.73 e-2	0.26
300	0.5	3.17 e-2	0.24
300	1	5.58 e-2	0.23
300	2	5.36 e-3	0.24

Tabla II.12 Variación de los parámetros eléctricos de capas (n) a-Si:H depositadas a 175 °C y 300 °C en función del flujo de gas dopante.

La figura 2.45 muestra los coeficientes de absorción de las muestras depositadas a 175 °C. Se observa como la densidad de defectos aumenta ligeramente con el aumento del flujo del gas dopante. También se pone de manifiesto una densidad de defectos superior al de las capas intrínseca (i) a-SiC_x:H.

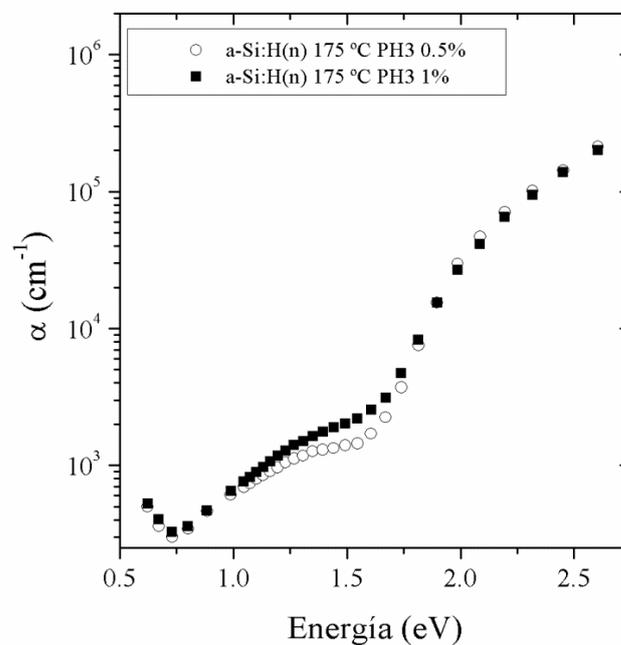


Fig 2.45 Coeficiente de absorción de capas a-Si:H(n) depositadas a 175 °C en función del porcentaje de gas dopante.

En la figura 2.46 se muestra la característica I-V de una de las células solares fabricadas que incluye capas de a-Si:H depositadas a 175 °C.

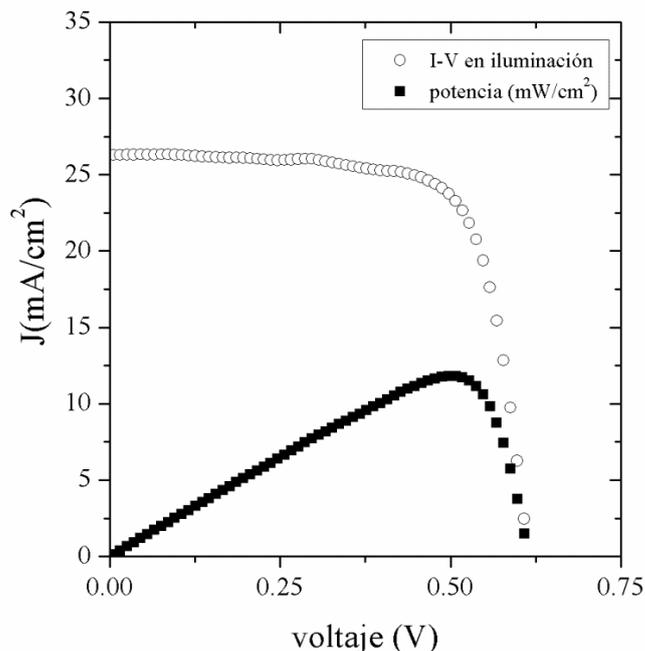


Fig. 2.46 Respuesta I-V de una célula solar con estructura HIT fabricada con las capas desarrolladas en el apartado II.2.4.

En la siguiente tabla se presentan los parámetros característicos de la respuesta en iluminación de la célula solar.

Jsc	Voc	FF	η
(mA/cm ²)	(mV)	(%)	(%)
26.28	610	73.3	11.81

Tabla II.13 Parámetros característicos de las curvas presentadas en la gráfica 2.46.

Es obvio que la respuesta presentada está muy alejada de la respuesta de células de alta eficiencia. Los resultados finales de eficiencia de nuestros dispositivos se podrían mejorar con soluciones como la reducción del sombreado del 13.5 al 5% que permitiría un aumento de 1.3% en la eficiencia total, o mediante un texturizado que aumentaría un 1.5% la eficiencia total, o mediante un recocido después del depósito de la capa de ITO incompatible con nuestro requerimiento de trabajar < 200°C.

A pesar de todo, se considera que la respuesta de estos dispositivos es más que aceptable para desarrollar el capítulo IV de esta Tesis en relación a la incorporación de materiales o sustratos candidatos a presentar la BI. Los valores de *FF*, de tensión de circuito abierto V_{oc} y corriente de I_{sc} son suficientemente significativos como para evaluar la influencia de la incorporación de nuevas capas o el uso de nuevos sustratos.

III. CAPA ANTI-REFLEJO Y CONTACTOS ÓHMICOS

En el primer apartado de este capítulo se describe todo lo referente a la capa anti-reflejo utilizada para reducir la reflectancia de los dispositivos fotovoltaicos. Se presenta la caracterización óptica y eléctrica de la capa de forma aislada. Por último se evalúa su influencia en la reflexión total del dispositivo en donde se ha incorporado tras optimizar su espesor.

En el segundo apartado se detalla todo lo referente a los contactos metálicos con los que se ha trabajado en esta Tesis. Se han utilizado dos tipos de contactos en función de su finalidad: contactos óhmicos para la caracterización eléctrica de las capas depositadas en el capítulo II; contactos óhmicos que forman parte de las estructuras fotovoltaicas desarrolladas en el capítulo IV. Dentro de este último grupo se presenta un nuevo contacto sobre sustratos p-GaAs desarrollado para esta Tesis.

III.1. Depósito de la capa anti-reflejo (ARC)

Con el fin de mejorar la respuesta del dispositivo fotovoltaico, sin complicar excesivamente el proceso de fabricación, se ha decidido incorporar una única capa anti-reflectante (ARC) que permite reducir las pérdidas por reflexión. El valor medio de reflectancia de una capa de (n) a-Si:H depositada por PECVD es del 32% en el rango representado en la figura 3.1. Esto implica una seria disminución de la corriente fotogenerada y por consiguiente una disminución de la eficiencia cuántica externa (EQE).

Con una sola capa de ARC se puede reducir la reflectancia media del 32% al 10%, lo que representa una mejora significativa. Para que un material cumpla la función de ARC en un dispositivo fotovoltaico debe cumplir dos condiciones:

- Presentar una gran transparencia en el rango espectral de respuesta del dispositivo.
- Tener un índice de refracción adecuado, teniendo en cuenta el índice del material sobre el que se deposita, para conseguir un mínimo de reflectancia.

Si además de estas dos condiciones presenta una conductividad eléctrica elevada puede simplificar significativamente el proceso de fabricación del dispositivo fotovoltaico.

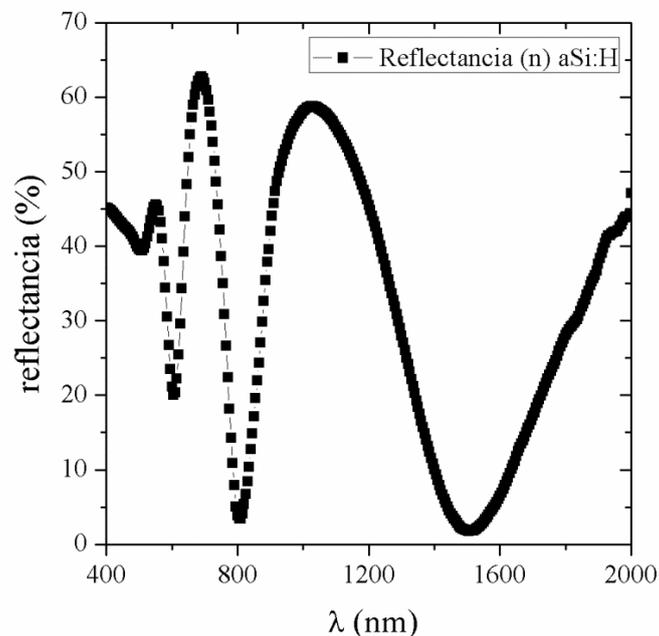


Fig. 3.1 Reflectancia de una capa (n) a-Si:H de 230 nm depositada por PECVD sobre un portaobjetos.

En el caso de las estructuras *Heterojunction with intrinsic thin layer* (HIT) resulta muy ventajoso que este material sea muy conductivo para que la recolección de la corriente fotogenerada se realice a través de él, en lugar de a través del emisor (n) a-Si:H.

El primer óxido conductivo transparente (TCO) fue reportado por Baedeker describiendo las características ópticas y electrónicas del óxido de cadmio [119]. Actualmente los TCO se han convertido en elementos clave en el desarrollo de los dispositivos óptico-electrónicos debido a sus particulares cualidades de transparencia óptica en el rango visible y su alta conductividad. Entre la gran variedad de TCO que se conocen, el óxido de indio dopado con estaño (ITO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{S}$, es comúnmente usado en la fabricación de células fotovoltaicas de laboratorio de estructura HIT [120-122].

En este trabajo se ha optado por utilizar una capa de ITO como ARC debido básicamente a su disponibilidad, a su compatibilidad con el Si y el GaAs [123] y a las numerosas referencias que se pueden encontrar en la literatura sobre el depósito de ITO por *RF Magnetron Sputtering*. Este bagaje ha permitido establecer objetivos de referencia y ha facilitado la determinación de las condiciones óptimas para el depósito de una capa de ITO con una calidad suficiente como para cumplir la función de ARC.

El gran atractivo del ITO son sus excelentes cualidades, presentando una gran transparencia en el rango visible (> 90%) y una resistividad del orden de $10^{-4}\Omega\text{cm}$. La incorporación de una capa de ITO como ARC en estructuras HIT aporta dos beneficios importantes:

- Permite reducir significativamente las pérdidas por reflectancia.
- Facilita la recolección de la corriente fotogenerada.

Por otro lado hay estudios que aseguran que la función de trabajo del ITO juega un papel importante en la tensión de circuito abierto del dispositivo, tanto en estructuras HIT de silicio de emisor (n) a-Si:H [124] como de emisor (p) a-Si:H [125].

Las condiciones óptimas de depósito implican en muchos casos algún paso térmico o el depósito con temperatura. Sin embargo la intención es obtener unas cualidades aceptables de esta capa intentando evitar cualquier tipo de incremento de la temperatura por encima de los 100 °C, que es la propia de los procesos litográficos utilizados. Esta condición se justifica en el capítulo IV.

III.1.1. Optimización de las condiciones de depósito

En este apartado se ha trabajado con las condiciones de depósito de ITO por *RF sputtering*. Se han optimizado sus propiedades sin perder de vista la premisa de no superar los 100 °C. Teniendo en cuenta la funcionalidad de esta capa se debe llegar a un compromiso entre la transmitancia óptica y la resistividad de la capa.

Por otro lado se ha contemplado el posible daño que provoca el depósito de esta capa sobre el emisor de los dispositivos fotovoltaicos, en nuestro caso capas (n) a-Si:H. No hay que olvidar que la técnica de depósito por *sputtering* puede considerarse agresiva, ya que la energía de los átomos pulverizados que impactan en el sustrato puede llegar a ser 100 veces superior a la de los átomos evaporados térmicamente.

La gran variedad de referencias que se pueden encontrar sobre el depósito de capas de ITO por *RF sputtering* permiten establecer un punto de referencia en cuanto a los objetivos a alcanzar. Sin embargo no hay que olvidar que cada equipo tiene sus particularidades y las condiciones de depósito ideales dependerán de la configuración del equipo y las características del *target* utilizado en cada caso.

En relación a las propiedades ópticas y eléctricas de las capas se pueden encontrar numerosos trabajos que analizan la influencia de los parámetros de depósito: la potencia RF de depósito [126,127]; la temperatura del sustrato [128-130]; tratamientos térmicos posteriores [131]; la presión total de trabajo [132]; la distancia entre el *target* y la muestra [133]; la presión parcial de oxígeno [134,135].

En nuestro laboratorio se posee un bagaje considerable en el depósito de capas de ITO por *sputtering*, lo que ha facilitado partir de unas condiciones iniciales de depósito que dan lugar a capas de ITO con propiedades aceptables. Los mejores resultados reportados en la literatura son:

- Resistividad eléctrica de $1.3 * 10^{-4} \Omega cm$ con una transmitancia media en el rango visible (380 -780 nm) de 80% - 85%.
- Valores de transmitancia media en el rango visible superior al 90 %.

Con la intención de valorar la calidad de las propiedades de las capas de ITO para aplicaciones fotovoltaicas, Haake [136] definió una figura de mérito a partir de la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{T_a^{10}}{R_{sh}} \quad (3.1)$$

Donde T_a es la transmitancia media en el rango visible y R_{sh} es la resistencia cuadro

Teniendo presente la premisa de evitar procesos con temperatura, los parámetros con los que se ha trabajado para determinar las condiciones óptimas de depósito han sido la potencia R.F. y la presión residual de la cámara. El resto de parámetros se han mantenido constantes.

Los depósitos se han realizado a partir de una *target* de $In_2O_3:SnO_2$ de 90:10 wt % de composición; a una distancia de 5.5 cm del sustrato; a una presión de trabajo de 0.4 Pa; con 10 sccm de flujo de Ar como gas de proceso y se ha decidido trabajar sin incorporación de oxígeno como gas de proceso, lo que se justifica posteriormente en el apartado del estudio de la presión residual. Estas condiciones de partida no se han escogido de forma aleatoria sino que son el resultado del bagaje de nuestro grupo de laboratorio.

Las capas se han depositado sobre sustrato de vidrio de borosilicato porque poseen una transmitancia superior al 85% en todo el espectro de interés. Las respuestas ópticas de estos sustratos se presentan en la figura 3.2.

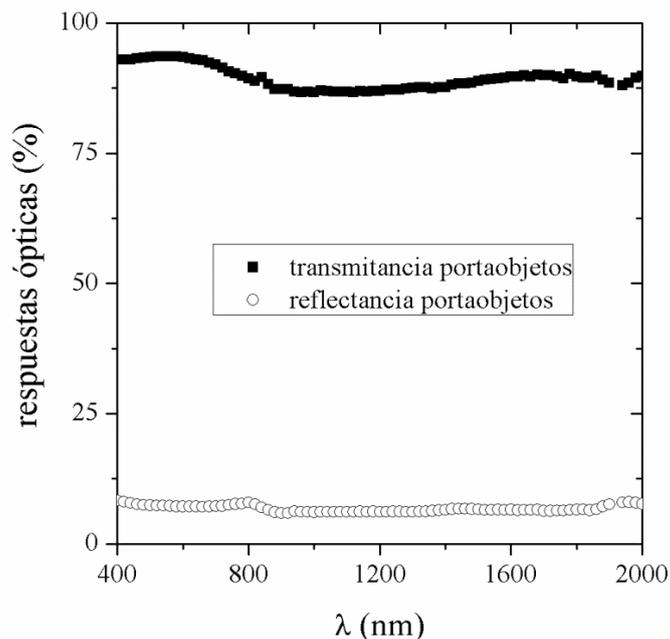


Fig. 3.2 Respuestas ópticas de los portaobjetos medidas con el espectrofotómetro.

Las medidas de resistividad de estas capas se han realizado con el equipo de 4 kelvin probe del laboratorio. Se ha realizado la medida en 10 puntos distintos de las muestras y se ha calculado el valor medio.

III.1.1.1. Influencia de la potencia de depósito

El estudio de la influencia de la potencia de depósito de la capa de ITO ha estado motivado por dos cuestiones

- Analizar la potencia óptima en nuestro equipo en particular.
- Trabajar a bajas potencias para reducir el daño en el sustrato.

Se ha trabajado con tres potencias de depósito distintas 30W, 50W y 75 W. La potencia de 30 W se ha fijado como la mínima potencia que ofrece una reproducibilidad aceptable, mientras que la potencia máxima de 75W se ha fijado con la intención de evitar problemas con la potencia reflejada.

Los depósitos realizados para determinar la reproducibilidad de las capas han revelado que en general se pueden obtener capas con propiedades ópticas similares independientemente de la potencia de depósito (figura 3.3). Sin embargo se ha observado que las propiedades eléctricas de las capas están

significativamente influenciadas por la presión residual antes del depósito, parámetro que se analiza en el siguiente apartado.

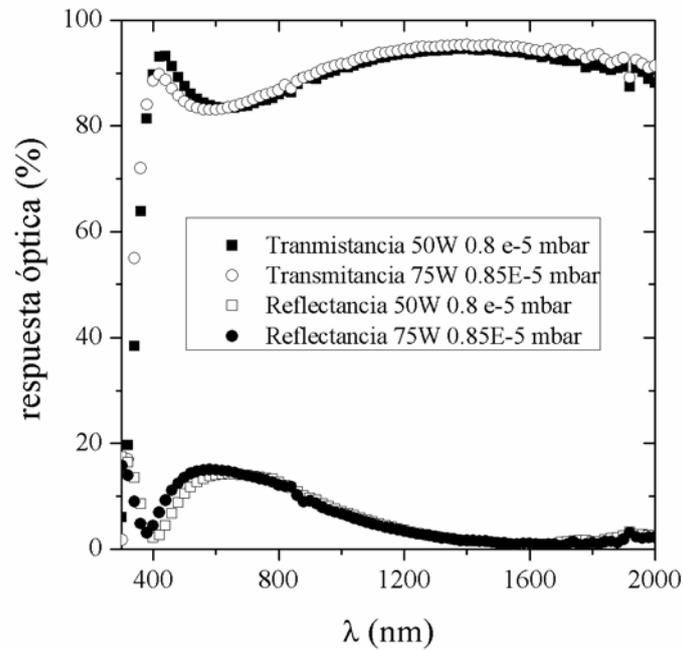


Fig. 3.3 Respuestas ópticas de las capas de ITO depositadas a distintas potencias.

Otro aspecto destacable que ha revelado este estudio es la importancia de un *pre-sputtering* previo a cada depósito, estableciéndose 25 minutos de *pre-sputtering* para las potencias de 50W y 75W y 45 minutos para las capas depositadas a 30W. Este paso de *pre-sputtering* está asociado a una limpieza del *target* y a una estabilidad en la estequiometría de los átomos pulverizados. Algunos sugieren que el *pre-sputtering* ofrece tres beneficios importantes [137]:

- Mejora la estabilidad del plasma.
- Elimina las primeras capas del *target*, que pueden estar contaminadas o poseer una composición diferente debido a una posible oxidación.
- Recubre las paredes de la cámara de depósito favoreciendo la reproducibilidad de los procesos.

Ninguna de las tres potencias utilizadas provoca un aumento de la temperatura de la superficie del sustrato por encima de los 70 °C.

III.1.1.2. *Influencia de la presión residual*

Entre las diferentes estrategias propuestas en la literatura para obtener capas de ITO de calidad, hay un gran número que están enfocadas al control del contenido de O_2 de la capa. Incorporando el O_2 como gas de proceso se puede modificar la concentración de vacantes de O_2 y consecuentemente la densidad de portadores. Este parámetro tiene una gran influencia en las propiedades ópticas y eléctricas del material [138]. También se discute la influencia del contenido de O_2 en la función de trabajo del material, cuyo valor puede variar de 4.3 a 5.1 eV en función de la estequiometría [139,140].

No hay un consenso en la literatura sobre la relación de O_2 -Ar óptima y se encuentran valores que oscilan entre el 0.1-10%. Por otro lado hay autores que han reportado la deposición de capas de ITO de calidad utilizando únicamente el Ar como gas de proceso [141,142]. Estos resultados contradictorios se pueden entender si se tiene en cuenta que la concentración de O_2 con la que se trabaja es muy baja. Esta concentración es comparable con la posible concentración asociada al vapor de agua presente en función de la presión residual con la que se trabaja [135,143,144]. Así pues, y tomando como referencia [142], hemos trabajado con el parámetro de presión residual como control del contenido de O_2 para optimizar las propiedades de las capas de ITO.

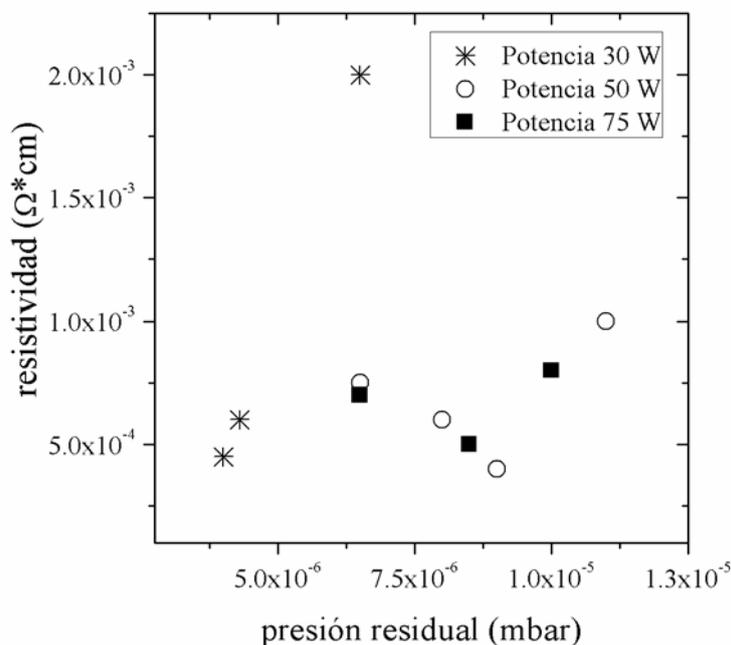


Fig. 3.4 Resistividades de capas de ITO de 80 nm a distintas potencias y distintas presiones residuales.

En la figura 3.4 se presentan los resultados de resistividad obtenidos a diferentes presiones residuales. Las medidas de resistividades se han realizado con un equipo 4 kelvin probe del laboratorio de sala blanca y los espesores se han medido con el perfilómetro KLA Tencor d-120. El espesor de

todas las capas es de 80 +/- 5 nm, que será aproximadamente el espesor óptimo para funcionar como capa ARC en las estructuras fotovoltaicas desarrolladas en el capítulo IV.

Se observa como varia la resistividad de las capas en función de la presión residual. Para las potencias de 50W y 75W parece ser que existe un mínimo de resistividad para presiones residuales diferentes. Las muestras depositadas a 30W presentan una resistividad que decrece a medida que disminuye la presión residual. Sin embargo los experimentos realizados a esta potencia no ofrecen resultados repetitivos por lo que se descarta utilizar esta potencia.

Una vez analizada la resistividad se midieron las repuestas ópticas de las capas depositadas a 50W y 75W con diferentes presiones residuales. Los resultados se presentan en la figura 3.5.

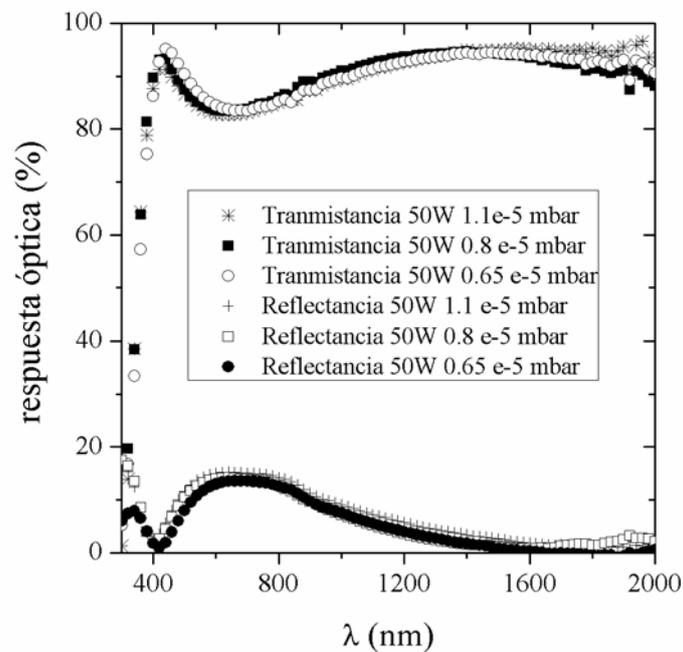


Fig. 3.5 Respuestas ópticas de las capas de ITO depositadas a 50W a distintas presiones residuales.

La transmitancia media de todas las muestras es del 90 % en el rango espectral de 400- 2000 nm. De la gráfica anterior se concluye pues que en nuestro equipo la influencia de la presión residual en las respuestas de transmisión de las capas es prácticamente nula. Los resultados de las capas depositadas a 75 W son muy similares.

Con lo expuesto hasta este punto se ha decidido trabajar con una potencia de 50W y una presión residual entorno a $8.5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Estas condiciones dan lugar a una transmitancia media del 90% y una resistividad de $4.5 \cdot 10^{-4}$ Ω cm, lo que supone un factor de mérito de $\Phi = 2.19 \cdot 10^{-3}$.

El valor del índice de refracción, extraído de las respuestas de reflectancia utilizando la ecuación 3.2, es aproximadamente 2.

$$n_{ITO} = \frac{n_o + R_{350-750nm}^{\frac{1}{2}}}{n_o - R_{350-750nm}^{\frac{1}{2}}} \quad (3.2)$$

Donde n_o es el índice de refracción del aire, $R_{350-750nm}$ es la reflexión del ITO en el rango visible.

III.1.2. Optimización del espesor

Una vez se han determinado las condiciones óptimas de depósito el siguiente paso consiste en concretar el espesor de la capa teniendo en cuenta su funcionalidad en el dispositivo fotovoltaico final. La determinación del espesor de la capa debe cumplir un compromiso entre reducir al máximo las pérdidas por reflexión de los dispositivos, sin perder de vista su contribución a la resistencia serie total del dispositivo.

Teniendo en cuenta el espectro solar y la Eficiencia Cuántica Externa (EQE), el espesor de la capa ARC debe ser aquel que provoque un mínimo de reflectancia alrededor de los 650 nm para el silicio cristalino. Al mismo tiempo este espesor de capa debe representar un resistencia cuadro inferior a un determinado valor para que su contribución a la resistencia serie sea aceptable.

La determinación del espesor de esta capa en un principio depende del índice de refracción de la capa ARC, el índice de refracción de la superficie sobre la que se depositada la capa ARC y la longitud de onda donde se desea conseguir un mínimo de reflectancia. Así pues, con la ayuda de PC1D [145] se ha realizado un estudio variando el espesor de la capa ARC y observando la potencia máxima de salida con el fin de determinar el espesor óptimo.

Para simular las estructuras HIT se ha partido de los parámetros utilizados por Tuccia [146] tanto en las estructuras con sustrato de (p) c-Si como en las de sustrato de (p) c-GaAs en las que el único aspecto que ha cambiado ha sido el tipo de material del sustrato. El resultado de las simulaciones predice un espesor óptimo de la capa de ITO para las HIT de Si de 85 nm mientras que para las HIT sobre sustrato de (p) c-GaAs este espesor resulta ser de 75 nm.

En la figura 3.6 se observa la reflexión de dispositivos fotovoltaicos de estructura HIT con diferentes espesores de capa de ITO incorporada.

Con el fin de representar la influencia del espesor de esta capa en el dispositivo final se presenta en la figura 3.7 la respuesta I-V de las células HIT sobre sustratos (p) c-Si fabricadas con cada uno de

los espesores. En la gráfica se aprecia como el espesor de 85 nm da lugar a la respuesta J-V con una J_{sc} mayor, lo que representa mayor corriente fotogenerada.

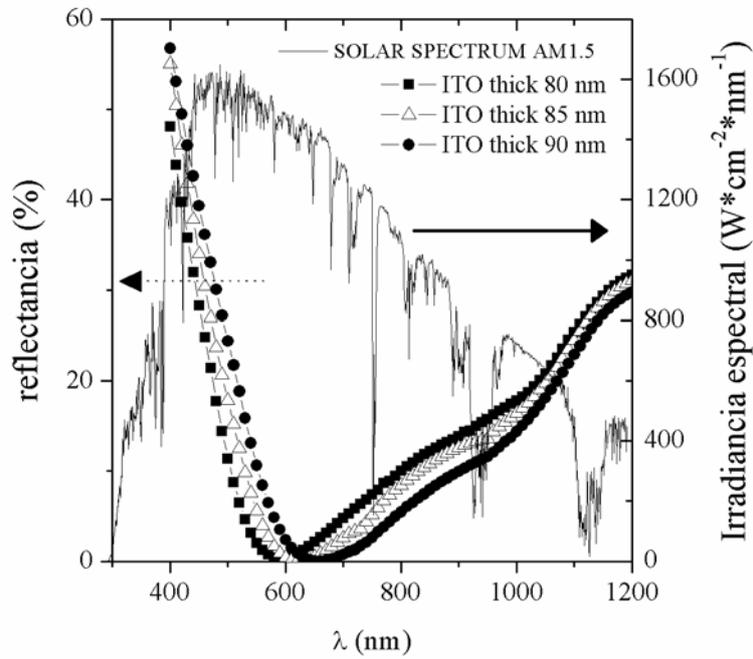


Fig. 3.6 Reflectancia de una estructura HIT para tres espesores distintos de la capa ARC de ITO.

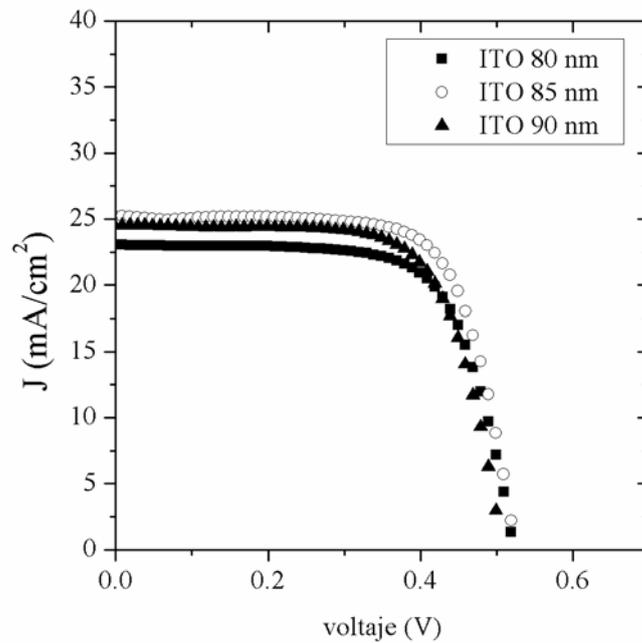


Fig. 3.7 Respuestas I-V de las estructuras HIT sobre c-Si(p) con 3 espesores de capa de ITO.

III.2. Depósito de contactos metálicos

En este capítulo se describen los contactos metálicos utilizados en el desarrollo de esta Tesis. Todos los contactos implicados cumplen una funcionalidad óhmica. Teniendo en cuenta su aplicación se clasifican en dos categorías:

- Contactos metálicos utilizados para la caracterización eléctrica de las capas depositadas.
- Contactos metálicos que forman parte de la estructura final de los dispositivos fotovoltaicos fabricados.

En la primera categoría se incluyen los contactos óhmicos para la caracterización de las capas de GaAs, depositadas por *sputtering*, y las capas de a-Si depositadas por PECVD. En este tipo de contactos los requisitos de resistividad de contacto específica no son especialmente exigentes ni críticos mientras no dificulten la extracción de los parámetros eléctricos que se pretenden obtener. Por consiguiente la elección del material, la técnica de depósito y los pasos del proceso de fabricación utilizados han respondido a criterios como la facilidad del proceso o la disponibilidad de materiales. El parámetro con el que se ha trabajado ha sido directamente la resistencia de contacto R_C .

Los contactos óhmicos incluidos en la segunda categoría imponen unos requisitos más exigentes. Una célula solar, como dispositivo de dos terminales, requiere de dos contactos óhmicos, en este caso y siguiendo una estructura convencional, conocidos como contacto de emisor (*front contact*) y de base (*rear or back contact*).

La resistencia serie (R_S) de una célula solar es un parámetro importante ya que un valor elevado se traduce en un decremento considerable del Factor de Forma (FF) y por consiguiente una reducción significativa de la eficiencia del dispositivo. Las contribuciones a la resistencia serie de cada una de las partes del dispositivo, tal como muestra la figura 3.8, se recogen en la siguiente ecuación:

$$R_S = R_B + R_f + R_{ce} + R_{cb} + R_{ARC} + R_{bulk} + R_e \quad (3.3)$$

Donde R_B es la resistencia del Bus-bar, R_f es la resistencia de los dedos metálicos, R_{ce} y R_{cb} es la resistencia de contacto, R_{ARC} es la resistencia de la capa ARC, R_{bulk} es la resistencia asociada al sustrato y R_e es la resistencia asociada al emisor.

Este capítulo se ha centrado en analizar los componentes de la resistencia serie asociados al diseño de los contactos metálicos del dispositivo y a la capa ARC. Por consiguiente se han analizado el valor de los parámetros R_B , R_f , R_{arc} . La contribución del contacto trasero es mínimo debido a la gran superficie de contacto.

El diseño del contacto frontal debe cumplir un compromiso entre el área de metalización (que se debe reducir al máximo para conseguir el menor factor de sombreado posible) y el espesor del

contacto que está reñido principalmente con problemas de adherencia. En general, cuanto menor área de sombreado, mayor es el espesor requerido para que su contribución a la resistencia serie sea aceptable.

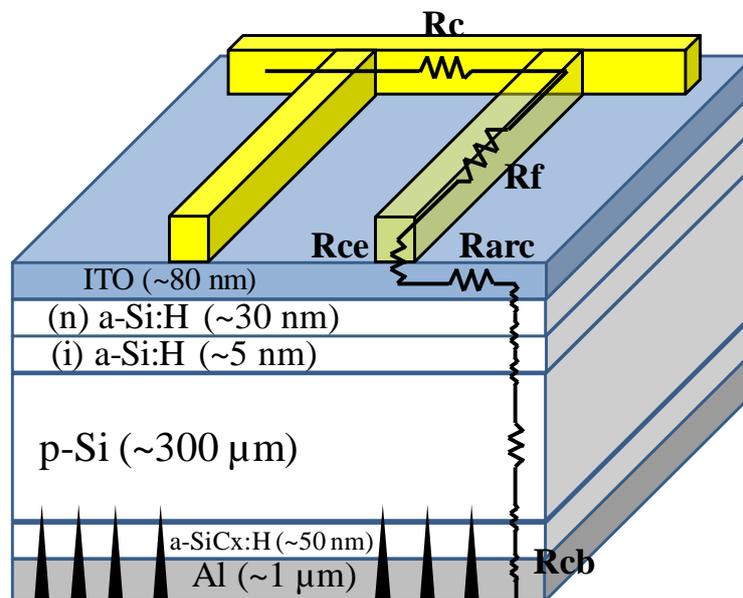


Fig. 3.8 Contribución a la resistencia serie de las distintas partes de una célula fotovoltaica de estructura HIT.

En la formación de cualquier contacto óhmico se deben tener dos aspectos presentes a la hora de elegir la estructura metálica que cumplirá la función de contacto óhmico:

- El material sobre el que se va a realizar el contacto. En este trabajo: (p) c-Si, (p) c-GaAs e ITO.
- La técnica de depósito (en este trabajo el *RF Magnetron Sputtering* o la Evaporación térmica).

En función de estos dos aspectos se conseguirá un contacto óhmico (cuya calidad se valorará en función de la aplicación para la que esté diseñado) o un contacto schottky.

En muchas ocasiones los contactos óhmicos requieren de un paso térmico después del depósito de la estructura metálica. La premisa que se ha seguido es evitar cualquier paso térmico con el fin de evitar alterar el resto de la estructura fotovoltaica donde se incorporan los contactos. Por ello se ha recurrido a otras técnicas como el *laser firing* para evitar el estrés térmico de toda la estructura.

III.2.1. Contacto óhmico para la caracterización eléctrica de capas

La caracterización eléctrica de capas depositadas requiere o no del depósito de contactos óhmicos, en función del tipo de medidas eléctricas que se desean realizar y de las características del material depositado: conductividad, espesor y área.

Este trabajo ha requerido el depósito de contactos óhmicos para la caracterización de las capas de a-Si:H y capas de GaAs. Se ha optado por el depósito de Al por evaporación térmica como alternativa al *sputtering* por ser una técnica menos agresiva con la capa.

El depósito de estos contactos se ha realizado utilizando diferentes máscaras de sombra diseñadas en el laboratorio, compuestas de una base de níquel con un recubrimiento de cobre. De esta forma se ha descartado utilizar procesos litográficos por motivos comentados anteriormente.

A continuación se muestra un ejemplo (figura 3.9) de una de las máscaras utilizadas en el depósito de los contactos óhmicos para la caracterización eléctrica de las capas.

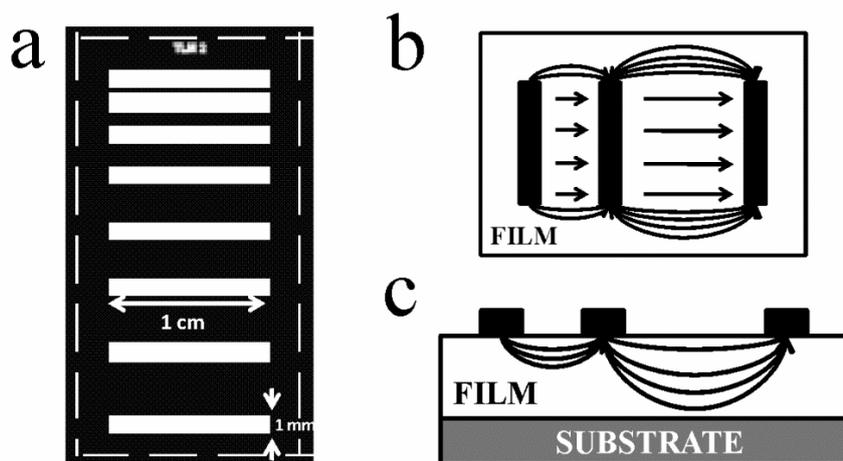


Fig. 3.9 a) Máscara de sombra utilizada para la caracterización eléctrica de las capas. Distribuciones de corriente entre contactos b) vista planta superior c) vista plano transversal.

El diseño de estas máscaras no es una cuestión trivial y tanto las dimensiones de los contactos como la distancia de separación entre los mismo debe realizarse en función de las características de las capas depositadas. Como se observa en la figura 3.9, la distribución de corriente puede suponer un volumen diferente para cada par de contactos. Una forma de comprobar el buen funcionamiento del diseño es valorar la linealidad de la resistencia medida en función de la distancia de separación. Esta será la prueba de la idoneidad de un diseño de máscara para una capa determinada.

En el capítulo II se detalla cómo se utilizan las estructuras TLM para extraer la resistividad de la capa. En este apartado se describe cómo utilizar estas estructuras para conocer el valor de la resistencia de contacto y resistividad específica de contacto metal-semiconductor. En la figura 3.10 se

observa la curva que representa la resistencia medida entre dos contactos en función de la separación entre contactos.

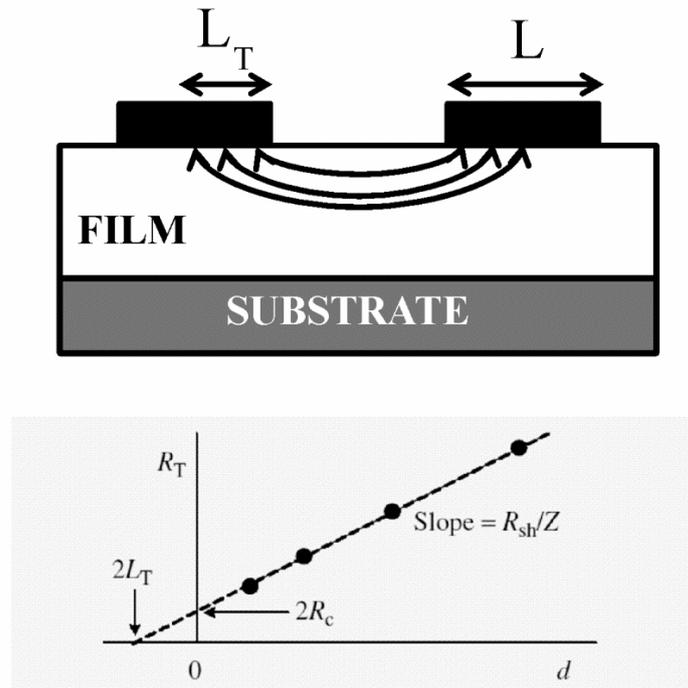


Fig. 3.10 Relación entre la resistencia medida y la separación entre contactos en una estructura TLM.

El punto de corte de la curva con el eje de ordenadas nos da el valor doble de la resistencia de contacto R_C . El punto de corte de la curva con el eje de abscisas nos da el valor doble de la longitud de transferencia L_T . Como se observa en la distribución de corrientes de la figura 3.10, en función de las características de la capa y de la densidad de corriente con las que se trabaje, el área de contacto efectiva es menor que el área de contacto física. Cuando se cumple que $L \geq 1.5L_T$ entonces se puede considerar que el área de contacto se calcula considerando L_T como la longitud efectiva del contacto [65]. En este caso la resistividad específica de contacto se extrae de la ecuación 3.4.

$$\rho_C = R_C L_T Z \quad (3.4)$$

III.2.1.1. Caracterización eléctrica de capas de a-Si:H.

En este apartado se presenta el comportamiento de los contactos óhmicos utilizados para la caracterización eléctrica de capas de silicio amorfo hidrogenado depositadas por PECVD.

En la gráfica 3.11 se presentan las diferentes medidas de resistencia entre los distintos contactos de la estructura TLM depositada sobre una capa (n) a-Si:H. Se puede observar como las medidas tienen

un comportamiento lineal y por tanto se considera que esta unión metal-semiconductor tiene un comportamiento óhmico. Las distancias 4 y 5 son iguales con la intención de comprobar la reproducibilidad de las medidas.

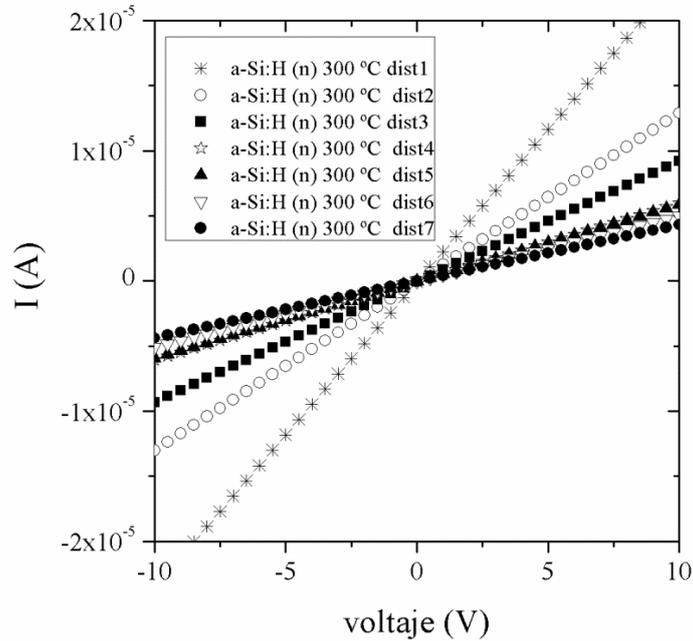


Fig. 3.11 Relación I-V del contacto (n) a-Si:H-Al en una estructura TLM.

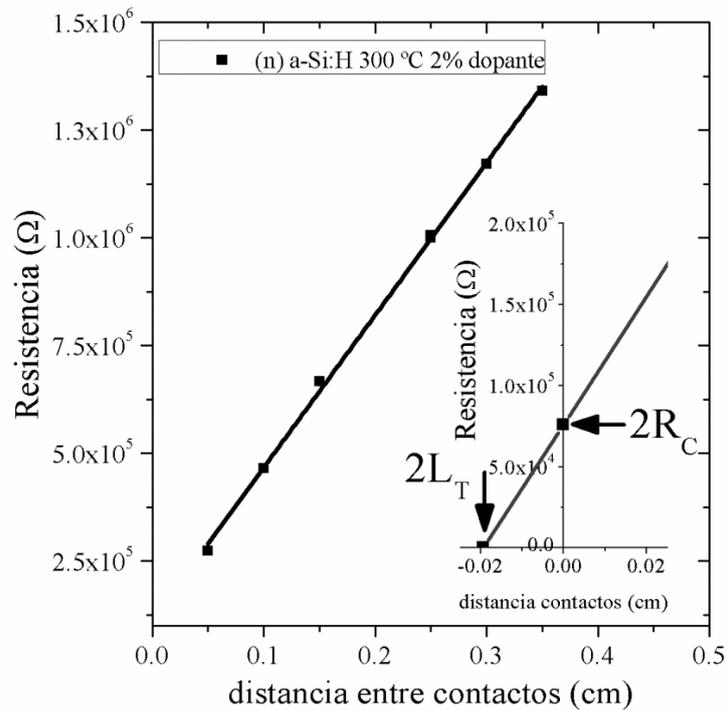


Fig. 3.12 Variación de la resistencia en función de la distancia entre contactos de la estructura TLM para la muestra (n) a-Si:H 300 °C 2% de dopante.

En la gráfica 3.12 se corrobora el comportamiento lineal de la resistencia medida en función de la distancia entre contactos, por tanto se puede concluir que el diseño de la máscara es el adecuado. Por otro lado se ha comprobado que el valor de la resistencia de contacto depende del dopado de la capa (n) a-Si:H.

Los ajustes lineales realizados permiten extraer el valor de la resistencia de contacto entre la capa (n) a-Si:H y el Al. Se determina que representa en torno al 10% de los valores de resistencia total medidos para la distancia más corta (1 mm) y el 2.5% para la distancia más larga (3.5mm). Se concluye que la influencia de la resistencia de contacto entre Al-(n) a-Si:H no enmascara la caracterización eléctrica de estas capas. En este caso L_T es 0.1 mm lo que significa que es 10 veces inferior a la longitud física del contacto (1mm).

En cuanto a las capas (i) a-SiC_x:H, en la figura 3.13 se representa la respuesta de la estructura TLM. Se observa el comportamiento lineal de la resistencia con la distancia, lo que confirma el buen funcionamiento de este contacto para la caracterización eléctrica de las capas intrínsecas.

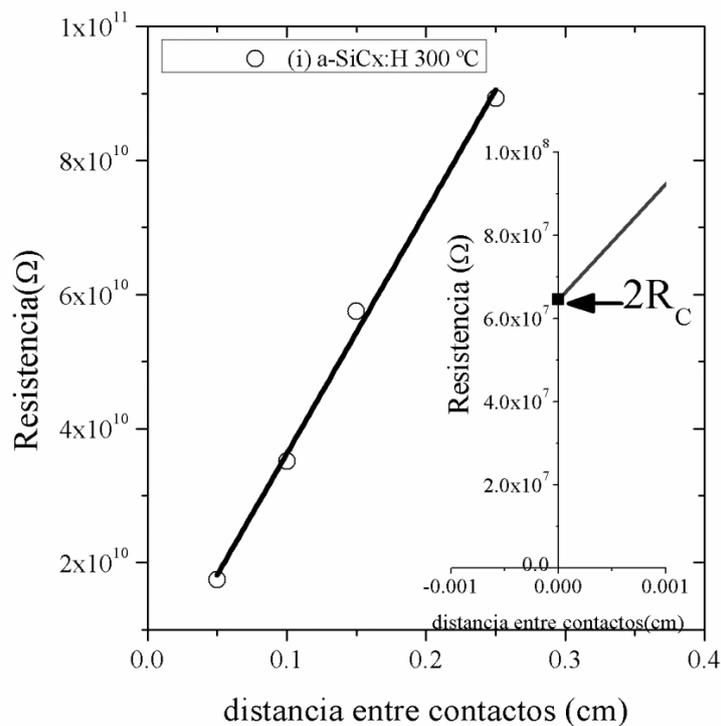


Fig. 3.13 Variación de la resistencia en función de la distancia entre contactos de la estructura TLM para la muestra (i) a-SiC_x:H 300 °C.

En el caso de las capa (i) a-Si:H la resistencia de contacto solo representa el 0.15% de la resistencia total medida para la distancia más corta (1mm).

III.2.1.2. Caracterización eléctrica de capas GaAs(Ti).

En la caracterización eléctrica de las capas de GaAs(Ti) también se ha utilizado la evaporación térmica de Al. En la figura 3.14 se presenta la resistencia de contacto de una capa GaAs(Ti) en función de la distancia entre contactos de la estructura TLM.

En este caso la resistencia de contacto R_C representa como máximo el 4 % de la resistencia total medida.

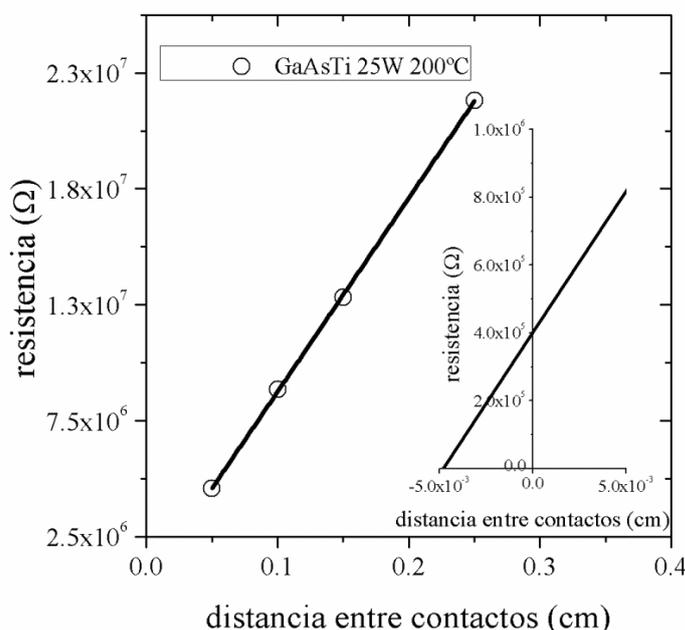


Fig. 3.14 Variación de la resistencia en función de la distancia entre contactos de la estructura TLM para la muestra GaAsTi depositada a 25W y 200 °C

III.2.2. Contacto frontal del dispositivo fotovoltaico

En este apartado se describe el contacto frontal incorporado en todos los dispositivos fabricados en el capítulo IV. Este contacto es el más crítico de los dos contactos óhmicos del dispositivo porque su diseño tiene una gran influencia en la eficiencia final de la célula solar. El contacto frontal está compuesto por una red de dedos cuyo diseño debe cumplir un compromiso entre el área de sombreado y su contribución a la resistencia serie total del dispositivo.

El diseño básico de metalización frontal de una célula fotovoltaica sigue un patrón con forma de H aunque existen otras propuestas [147]. En la literatura se pueden encontrar referencias en las que se detallan los desarrollos matemáticos y simulaciones para la optimización de este diseño [148,149]. En la figura 3.15 se presenta el diseño utilizado en este trabajo, compuesto por un *Bus-Bar* central y transversalmente los dedos (*fingers*) equidistantes los unos de los otros. El depósito de este contacto requiere la intervención de procesos litográficos para definir el motivo presentado. La intervención de estos procesos no implica temperaturas superiores a los 115 °C.

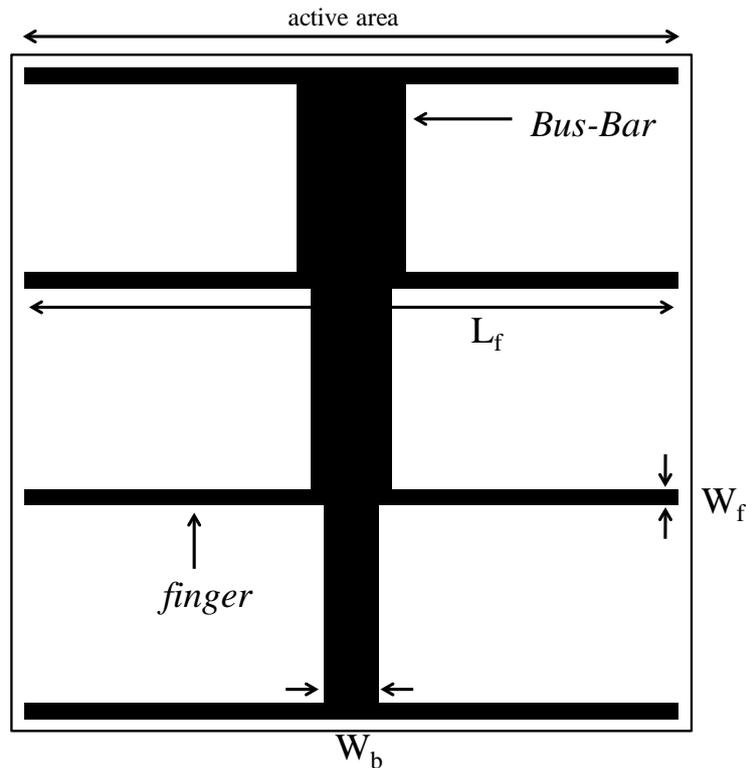


Fig. 3.15 Diseño del contacto frontal de la célula fotovoltaica utilizado en esta Tesis.

La idoneidad del diseño se valora en función de las pérdidas en potencia que provoca. Estas pérdidas se calculan suponiendo que el punto de trabajo es el de máxima potencia (MPP) del dispositivo. Se identifican cuatro términos de pérdidas de potencia asociadas al diseño del contacto frontal:

- Pérdidas de potencia por sombreado.
- Pérdidas de potencia por la resistencia de los *fingers* y el *Bus-Bar*.
- Pérdidas de potencia por la resistencia de contacto entre el metal y la capa de ITO.
- Pérdidas de potencia en la capa subyacente al contacto frontal, en los diseños desarrollados en esta Tesis, la capa ARC.

A cada una de estas pérdidas de potencia se le puede asociar una resistencia que contribuye a la resistencia total serie equivalente del dispositivo fotovoltaico. Existen diferentes alternativas a la hora

de decidir la estructura metálica que formará el contacto frontal con la capa de ITO. Una estructura de Ti/Pd/Ag depositada por evaporación y electrolisis es muy utilizada [150]. Otras referencias utilizan simplemente Ag. En este trabajo se ha optado por depositar Au por *sputtering* porque el grupo de Madrid con el que se ha colaborado imponía la utilización de este metal para evitar problemas con su proceso *bonding* para la caracterización de los dispositivos en su laboratorio.

El espesor de los *fingers* y del *Bus-Bar* es de unos 550 nm y el factor de sombreado es del 13%. El factor de sombreado es significativamente elevado en comparación con células de alta eficiencia que presentan sombreados inferiores al 2%. Este factor tan elevado se debe a la necesidad de trabajar con un ancho de *finger* que asegure evitar problemas de adherencia.

Con la intención de conocer cómo funciona este contacto se ha medido la resistividad específica de contacto del Au-ITO y se ha calculado su contribución a la resistencia serie total teniendo en cuenta el espesor y diseño. En este caso se han utilizado unas estructuras TLM incorporadas en la máscara utilizada para la fabricación de los dispositivos. En la imagen 3.16 se presentan las estructuras fabricadas.

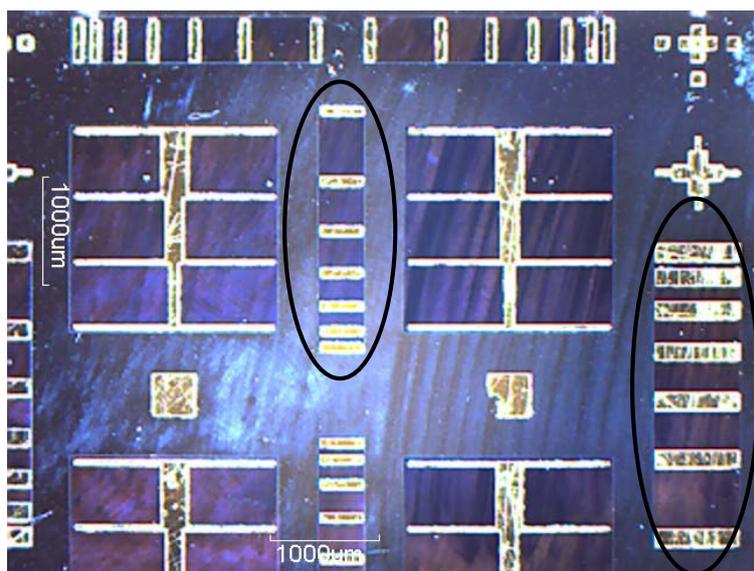


Fig. 3.16 Imagen de una de las muestras donde se han fabricado 4 dispositivos fotovoltaicos de 0.25 cm^2 de área. Se destaca con círculos las estructuras TLM utilizadas para valorar la resistencia de contacto Au-ITO.

En la figura 3.17 se representa los valores extraídos de la estructura TLM utilizada para la caracterización de la resistencia de contacto entre el Au y el ITO.

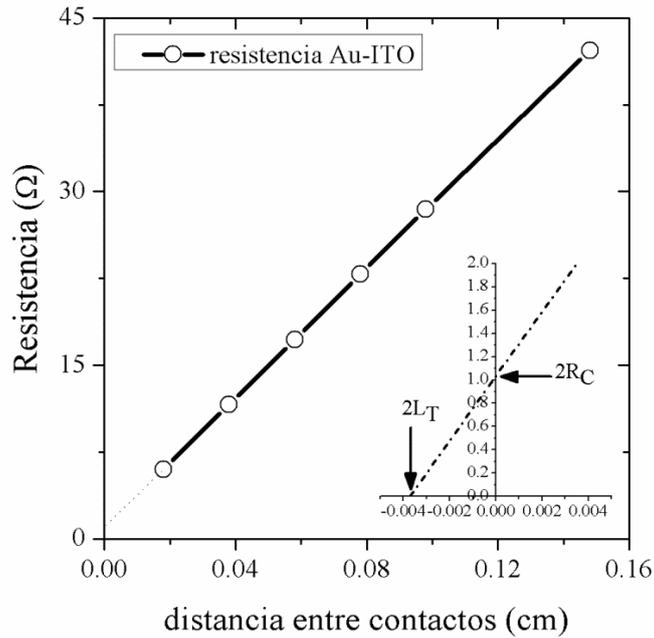


Fig. 3.17 Resistencia de contacto entre el Au y el ITO.

Teniendo en cuenta los comentarios de la sección III.2.1. en relación a la extracción de la resistividad específica de contacto y comprobando que $L_T \ll L$, el cálculo de $\rho_{C_{Au-ITO}}$ se ha realizado aplicando la expresión 3.5. El valor calculado para el contacto Au-ITO es $\rho_{C_{Au-ITO}} = 1.92 * 10^{-4} \Omega * \text{cm}^2$, valor que se considera aceptable. Utilizando este valor, la resistencia serie equivalente de este contacto es:

$$R_{C_{Au-ITO}} = \frac{\rho_{C_{Au-ITO}}}{A_m} = 5.9 * 10^{-3} \Omega \quad (3.5)$$

Dónde A_m es el área de metalización. Llegados a este punto y teniendo en cuenta los trabajos [147,148] se puede calcular la contribución a la resistencia serie total como consecuencia del diseño del contacto frontal:

$$R_{C_{frontal}} = R_{ARC} + R_f + R_B + R_{C_{Au-ITO}} \quad (3.6)$$

$$R_{C_{frontal}} = 0.312 + 0.266 + 0.176 + 5.9 * 10^{-3} = 0.759 \Omega \quad (3.7)$$

Los dispositivos fabricados tienen un área activa de 0.25 cm^2 , lo que supone una $r_{C_{frontal}} = 0.189 \Omega * \text{cm}^2$, lo que resulta razonable para conseguir valores de resistencia serie total en el rango $0.5 - 1 \Omega * \text{cm}^2$ comparables a los valores actuales del estado del arte de este tipo de dispositivos.

III.2.3. Contacto óhmico sobre sustrato (p) c-Si

Este contacto óhmico es el utilizado en la parte posterior de las estructuras HIT con sustrato de silicio tipo p fabricadas en esta Tesis. La parte posterior de las HIT con sustrato de Si incorpora una capa pasivante a-SiC_x:H depositada por PECVD, sobre la que se deposita aluminio por evaporación térmica y posteriormente se realiza un proceso de *laser firing*. De esta forma se persigue la estrategia de lo que se conoce como Al-BSF (*Aluminum Back Surface Field*).

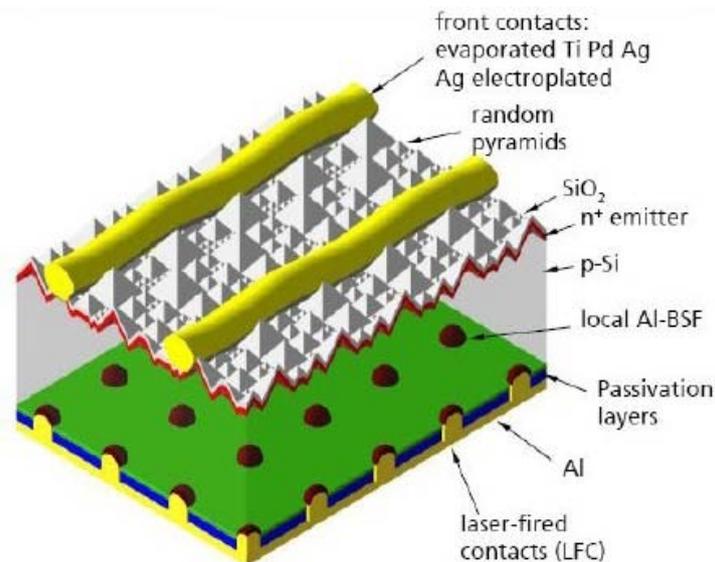


Fig. 3.18 Esquema *laser firing* del contacto posterior.

La utilización del proceso láser para la formación de un contacto óhmico sobre Si fue reportado por primera vez en 1976 [151]. La incorporación de esta aproximación tecnológica en aplicaciones fotovoltaicas para la formación del contacto óhmico en la parte posterior de una célula de silicio cristalino, fue llamado proceso LFC (*Laser Firing Contact*) y fue reportado por primera vez en el 2002 [152]. Este proceso se desarrolla a temperatura ambiente lo que resulta muy interesante tanto para dispositivos de investigación como para aplicaciones industriales. El proceso de *laser firing* persigue dos objetivos: formar el contacto óhmico Al-Si y formar una zona *p* + para la creación del BSF [153].

Esta estructura en la parte posterior del dispositivo aporta los siguientes beneficios:

- Se forma un contacto de baja resistividad específica de contacto en los puntos LFC.
- Mejora la pasivación de la parte posterior del dispositivo, reduciéndose la recombinación y permitiendo un aumento de la fotocorriente generada y de la tensión de circuito abierto V_{oc} .
- Diseñando la capa pasivante para que se comporte como una capa ARC adaptada a las reflexiones que se producen en la capa de aluminio se mejora la respuesta óptica del dispositivo permitiendo una mayor absorción.

- La reducción del área de metalización disminuye el arco metálico debido a las diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre el silicio y las aleaciones Al-Si [154].

Como se ha comentado, la incorporación de la capa pasivante entre el sustrato (p) c-Si y la capa de Al tiene dos funciones: reducir la recombinación y reducir la reflexión de los fotones que se han reflejado en la capa de aluminio. Existen diferentes alternativas entre las que se destacan los esquemas desarrollados a baja temperatura como nitruros de silicio hidrogenado amorfo (a-SiN_x:H) [155], óxidos de silicio amorfo (a-SiO_x:H) [156], carburos de silicio amorfo (a-SiC_x:H) [157], óxidos de aluminio (Al₂O₃) [158] así como capas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [159]. En esta Tesis se ha optado por las capas amorfas de carburo de silicio hidrogenado porque son las más estudiadas en nuestro grupo.

Por suerte nuestro laboratorio posee un cierto bagaje en el desarrollo de este proceso de fabricación y para llevarlo a cabo se ha aprovechado su experiencia. Las condiciones óptimas utilizadas para el proceso de *laser firing* se recogen en la referencia [159].

III.2.4. Contacto óhmico sobre (p) c-GaAs

En este apartado se describe un nuevo contacto sobre sustratos monocristalinos (p) c-GaAs moderadamente dopados. El desarrollo de este contacto ha estado motivado por las exigencias de los procesos y la premisa de evitar pasos térmicos.

En general existen dos aproximaciones para obtener contactos óhmicos de resistividad específica de contacto (ρ_c) baja sobre semiconductores III-V con dopado moderado [160,161]:

- La creación de una capa superficial fuertemente dopada subyacente al contacto metálico.
- La formación de un semiconductor de *E_{gap}* pequeño en la interfaz entre el sustrato y el contacto metálico.

Formar un buen contacto sobre sustratos p-GaAs es relativamente sencillo como consecuencia de la baja altura de la barrera de potencial de los materiales *p* ($\Phi_B \sim 0.5$ eV) y de la relativa facilidad de obtener un dopado suficientemente elevado como para conseguir que se manifieste el mecanismo túnel (*tunneling*). Los contactos basados en aleaciones de Au son comúnmente utilizados [162] tanto para sustratos GaAs dopados *n* como dopados *p*, siendo las estructuras Au/Zn/Au [163-165], AuBe y Au/Pt/Ti las más utilizadas para contactar sustratos tipo *p*. Sin embargo estas estrategias implican en general un paso térmico a temperaturas moderadamente elevadas (>350 °C).

Este trabajo se ha centrado en la estructura Au/Zn/Au entre otras razones por la disponibilidad del material y porque se trabaja con sustratos (p) c-GaAs dopados con Zn. El contacto que se describe en estas secciones permite formar un contacto óhmico utilizando una técnica que calienta de forma localizada y por tanto evita un estrés térmico de la estructura donde se incorpora el contacto.

El estudio se divide en dos fases. En una primera fase se ha estudiado la influencia de la potencia de depósito de la capa Zn en la característica eléctrica del contacto metal-semiconductor. En una segunda fase se han analizado la influencia de los parámetros del proceso el láser. Para desarrollar este estudio se ha utilizado la estructura de la figura 3.19.

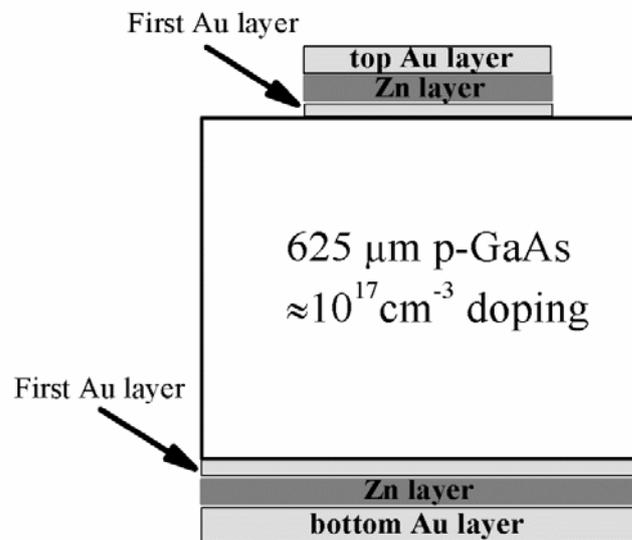


Fig. 3.19 Estructura utilizada para desarrollar el estudio del nuevo contacto sobre p-GaAs.

III.2.4.1. Influencia de la potencia de depósito de la capa de Zn

En este apartado se han analizado las condiciones óptimas de depósito por RF *sputtering* de las tres capas metálicas de la estructura, prestando especial interés en la potencia y el tiempo de depósito. Se ha establecido 50 °C como la temperatura máxima que puede ser alcanzada por el sustrato.

Es sabido que la potencia RF tiene una influencia directa en la energía de los átomos pulverizados del *target* que impactan en el sustrato y esta energía junto con el tiempo de depósito determinan la temperatura alcanzada por el sustrato. Las condiciones de depósito de las capas de Au que evitan que la temperatura de la muestra supere 50°C se recogen en la tabla III.1.

Capa	Potencia (W)	Espesor (nm)	Tiempo de depósito (minutos)	Temp. sustrato (°C)
Primera capa Au	15	20	10	38
Segunda capa Au	25	250	40	50

Tabla III.1 Condiciones de depósito de las capas de Au para el contacto sobre (p) c-GaAs.

Tras concretar las condiciones de depósito RF de las capas de Au, se ha explorado la posibilidad de formar el contacto óhmico, incrementando la potencia RF de depósito de la capa de Zn para conseguir que se difunda en el GaAs. Se ha trabajado con tres potencias diferentes 25, 50 y 75 W. La mínima potencia de 25W es la potencia más baja que provoca la pulverización de átomos del *target* de Zn en nuestro equipo. La potencia máxima de 75W se ha establecido para evitar problemas con la potencia reflejada.

Las condiciones de depósito de las muestras utilizadas para evaluar la influencia de la potencia de depósito de la capa de Zn se detallan en la tabla III.2. El espesor de la capa de Zn se ha fijado teniendo en cuenta las referencias [163,164].

Muestra	Potencia (W)	Espesor (nm)	Tiempo de depósito (minutos)	Temp. sustrato (°C)
A	25	50	150	36
B	50	50	60	43
C	75	50	40	49

Tabla III.2 Condiciones de depósito de las capas de Zn de las distintas muestras.

A continuación se describen los pasos de procesos que se han llevado a cabo para realizar el estudio de la influencia de la potencia de depósito.

1º Limpieza: después de cortar las muestras, se sumergen en un baño de ultrasonidos de acetona seguido de uno de isopropanol y son secadas con N₂.

2º Depósito del contacto posterior: En la cara rugosa de la oblea se deposita la multi-estructura metálica Au/Zn/Au (20nm/50nm/250nm).

3º Depósito del contacto frontal: Se definen contactos circulares (con la misma multi-estructura metálica utilizada en el paso 2) en la cara pulida de la muestra mediante una máscara de sombra.

En este punto se analizaron las respuestas I-V de las muestras. Los resultados se muestran en la figura 3.20, donde se puede observar un claro comportamiento rectificador.

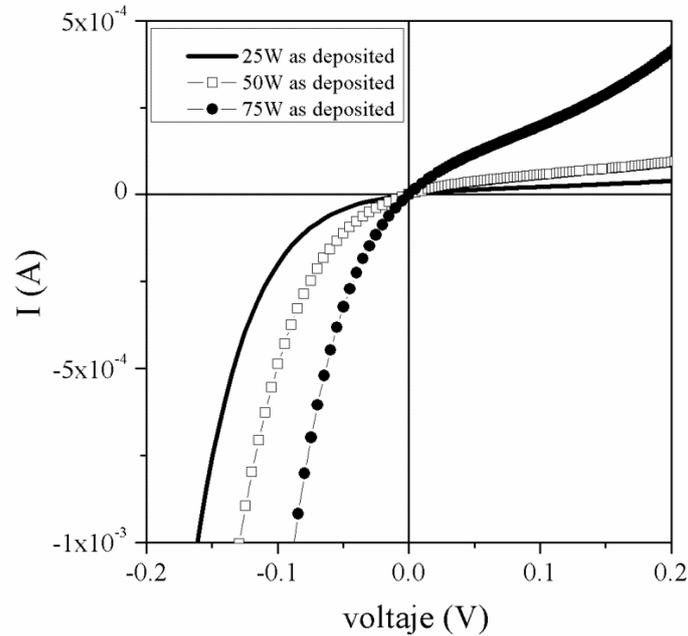


Fig. 3.20 Característica I-V de las muestras A, B, C.

Se fabricó una muestra llamada D, con las mismas características que la muestra C pero sin incorporar la primera capa de Au. Los resultados de la caracterización I-V son similares a los de la muestra C, sin embargo este experimento revela que la estructura Zn (50nm)/Au (200nm) obtenida no presenta problemas de adherencia.

Con el propósito de extraer la resistividad del sustrato se llevó a cabo un último proceso de fabricación para obtener un contacto óhmico de forma convencional.

4° Paso térmico (Rapid Thermal Annealing (RTA)): Este proceso se ha desarrollado según lo indicado en la referencia [163]. La figura 3.21(b) muestra la resistencia equivalente de la estructura después de realizar este paso. La resistencia total puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$R_T = R_{spr} + R_{ct} + R_{cb} \quad (3.8)$$

Donde R_{spr} es la resistencia del sustrato o *spreading resistance*, mientras que R_{ct} y R_{cb} son las resistencias del contacto frontal y trasero respectivamente. El área de los contactos frontales está completamente definida, sin embargo el área efectiva del contacto posterior es desconocida. Por consiguiente, se decidió trabajar con el peor caso considerando que $R_{cb} = R_{ct}$, cuando en realidad $R_{cb} < R_{ct}$, lo que conduce a la aproximación 3.9:

$$R_t \cong R_{spr} + 2R_{ct} \quad (3.9)$$

Teniendo en cuenta el estudio analítico [166], se escogió la siguiente expresión para calcular el valor de la resistencia de *spreading*:

$$R_{spr} = \frac{\rho_b}{2\pi r} \arctang\left(\frac{2W}{r}\right) \quad (3.10)$$

Donde ρ_b es la resistividad del sustrato, r es el radio del contacto frontal y W es la distancia entre el contacto frontal y el trasero, es decir, el grosor de la oblea utilizada.

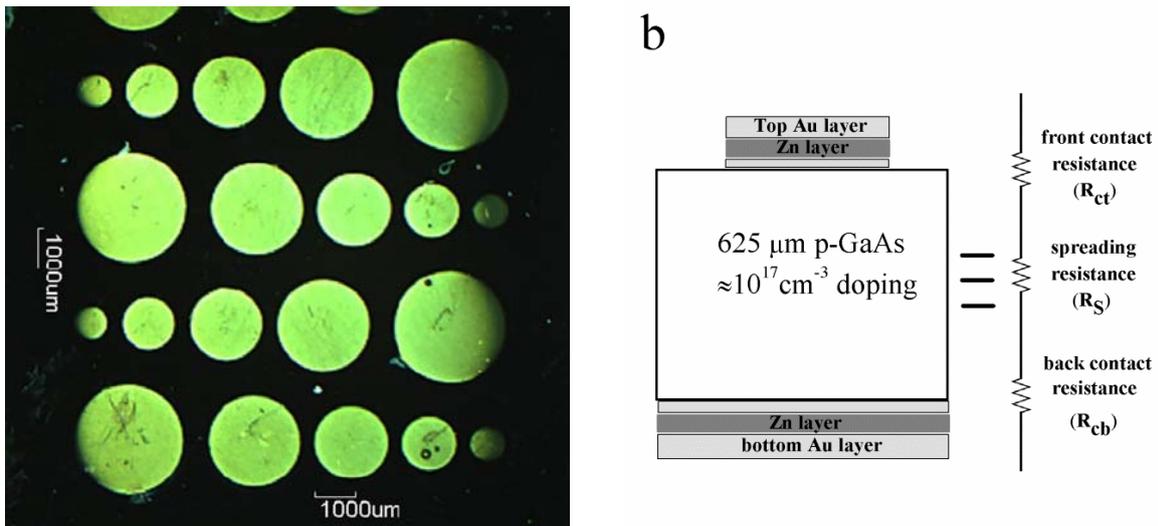


Fig. 3.21 a) Imagen de la muestra utilizada para realizar el estudio del apartado III.2.3.1; b) Resistencia equivalente de la estructura después de realizar el RTA.

Ajustando la expresión 3.10 con la curva obtenida de la relación entre la resistencia total y el área del contacto frontal $R_T(r)$, se obtiene un valor aproximado de la resistividad de sustrato de $0.1 \pm 0.03 \Omega\text{cm}$. Este ajuste está mínimamente afectado por la aproximación 3.9, ya que las características de la estructura usada (radio r entre 0.05 – 0.15 cm, el espesor de la oblea 625 μm , y la resistencia específica de contacto $10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ reportado en trabajos previos [163,164]) implican que el término de la resistencia de contacto representa aproximadamente el 3% de la resistencia total.

III.2.4.2. Proceso láser para la formación del contacto p-GaAs

Esta sección analiza el uso de un proceso *laser firing* en la estructura Au/Zn/Au para la formación de un contacto óhmico sobre sustratos p-GaAs. Se ha estudiado la influencia de los parámetros del *laser firing* en el comportamiento eléctrico del contacto metal-semiconductor y la morfología del

cráter creado por el proceso láser. Para llevar a cabo este estudio se ha utilizado la misma estructura que en la sección anterior pero se ha alterado la secuencia del proceso de fabricación. En primer lugar se ha creado un contacto óhmico en la parte posterior de la muestra por medio del proceso convencional, depositando la multi-estructura metálica y realizando un proceso RTA. Posteriormente se ha depositado la multi-estructura metálica en el parte superior de la muestra definiendo, por medio de una máscara de sombra, contactos circulares de 1.5 mm de radio. De esta manera se obtiene un contacto óhmico en el parte trasera de la muestra y los contactos frontales de la muestra permiten evaluar la influencia del proceso láser. En la figura 3.22(b) se muestra el circuito eléctrico equivalente de la estructura antes y después del proceso láser.

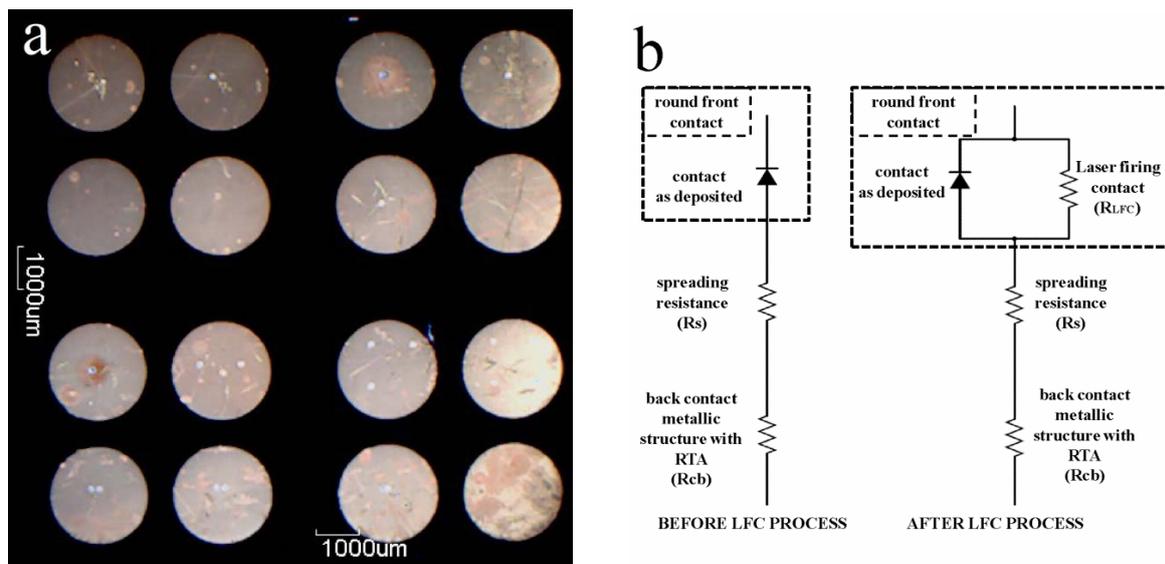


Fig. 3.22 a) Imagen de la muestra utilizada para el estudio láser; b) Resistencia equivalente de la estructura utilizada para el estudio láser.

Los principales parámetros con los que se ha trabajado con el sistema láser son: la potencia; el número de pulsos (que puede ser interpretado como la duración del proceso térmico) y el *pitch* (la distancia entre puntos de contacto láser).

III.2.4.3. Influencia de la potencia del láser

En este apartado se ha trabajado con la potencia del haz del láser, manteniendo el número de pulsos totales igual a 62. La potencia del láser se ha variado entre 1 – 7 W. La mínima potencia que crea el contacto es 1.7 W. El calor producido por el láser a esta potencia es capaz de difundir el Zn en el GaAs y crear el contacto óhmico. En las figuras 3.23 y 3.24 se muestra el efecto de la potencia del láser en la resistencia total medida y en el radio del cráter creado.

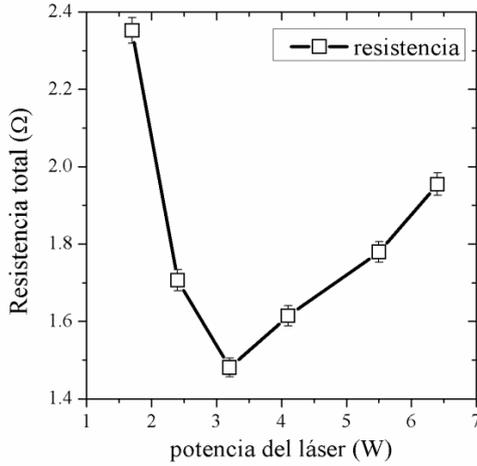


Fig. 3.23 Influencia de la potencia del láser en la resistencia total medida.

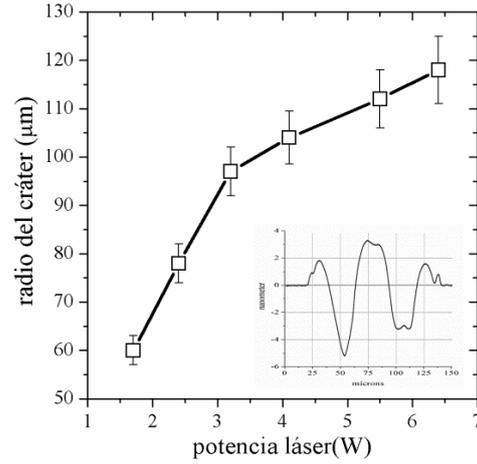


Fig. 3.24 Influencia de la potencia del láser en el radio del cráter creado. La figura insertada es el perfil del cráter para la potencia 1.7 W.

Observando la tendencia de la figura 3.23 y teniendo en cuenta el comportamiento monótonamente creciente del radio del cráter creado con el incremento de la potencia, se puede asegurar que la potencia óptima está entre 1.7 -3.2 W, ya que para potencias superiores la resistencia se incrementa a pesar de que el radio del cráter aumente, lo que significa que la resistencia de contacto aumenta.

Con la intención de extraer la resistencia específica de contacto se ha trabajado de nuevo considerando el peor caso, asociando la resistencia total medida al punto de contacto laser (LFC), incluyendo la resistencia del contacto posterior R_{ct} , en el término R_{LFC} del LFC:

$$R_{measured} = R_{spr} + R_{LFC} \quad (3.11)$$

Donde se considera el valor de la resistencia R_{spr} calculada en la sección anterior. Por consiguiente la resistencia de contacto específica será:

$$R_{LFC} = \frac{\rho_{cef}}{\pi r_{LFC}^2} \quad (3.12)$$

$$\rho_{cef_{LFC}} = \pi r^2 * \left[R_{measured} - \frac{\rho_b}{2\pi r_{LFC}} \arctang\left(\frac{2W}{r_{LFC}}\right) \right] \quad (3.13)$$

Los resultados obtenidos revelan una inconsistencia en la que R_{spr} es mayor que la $R_{measured}$, obteniéndose valores negativos de $\rho_{cef_{LFC}}$. Este hecho se debe a que el área de contacto es mayor que el área del cráter considerado para el cálculo en la expresión 3.13. En las siguientes secciones se confirma esta hipótesis.

Observando la morfología del cráter creado se ha decidido centrar el estudio trabajando con una potencia fija de 1.7 W ya que es la potencia que crea un cráter menos profundo.

III.2.4.4. Influencia del número de pulsos láser

El número de pulsos N_p puede ser interpretado como la duración del proceso térmico que implica el proceso láser. El valor de N_p tiene una gran influencia en la morfología del cráter creado como evidencian las imágenes SEM que se muestran en las figuras 3.25 (a) y (b). La figura 3.25(a) muestra una vista detallada del cráter creado con $N_p=251$ pulsos, donde se observa una superficie poco profunda. Por otro lado la figura 3.25(b) muestra una visión general del cráter creado con $N_p=2000$ pulsos donde se aprecia un profundo orificio en el centro del cráter.

El incremento del número de pulsos provoca un incremento en el área de influencia del LFC que se manifiesta por un cambio de color del área que rodea el cráter. Este hecho se confirma con la imagen SEM 3.25(b), donde el claro contraste en un área de 880 μm de diámetro alrededor de cráter es debido a diferencias en el material y no a cambios morfológicos. Esta área circular de influencia del láser alrededor del cráter es provocada por efectos locales del calor que provocan la inter-difusión entre el sustrato y la estructura metálica Au/Zn/Au. El análisis EDX ha confirmado esta afirmación

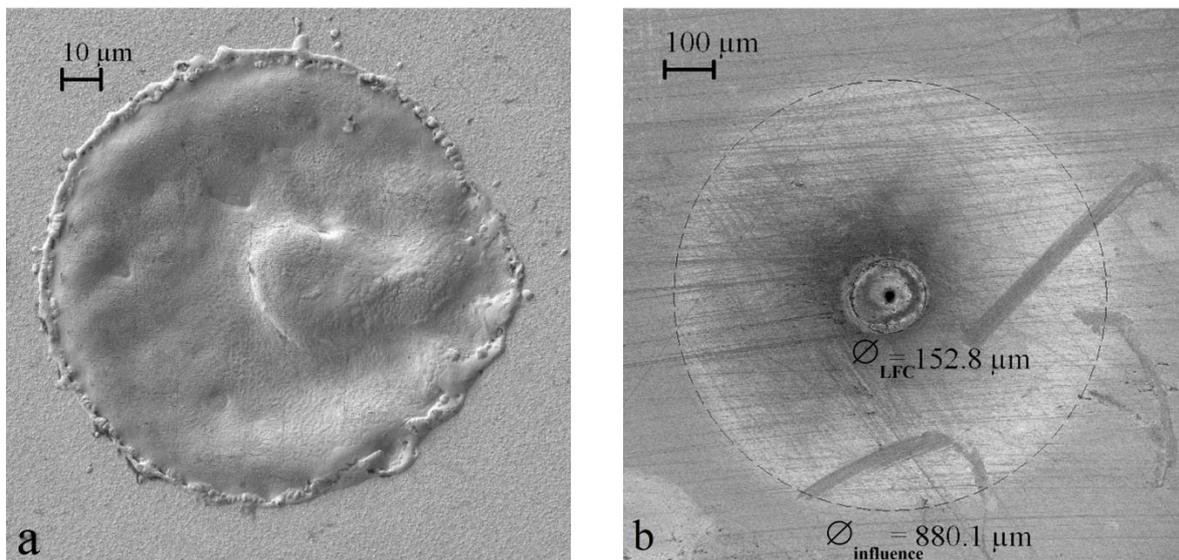


Fig. 3.25 a) Imagen detalle del cráter creado a 1.7 W con 251 pulsos; b) Vista general del cráter creado a 1.7 W con 2000 pulsos.

El incremento de N_p también provoca un incremento en el área del cráter como se aprecia en la gráfica 3.26. Este incremento se acentúa a medida que aumenta la potencia del láser, pasando del 5%

para una potencia de 1.7 W al 20% para una potencia de 3.2 W. Se ha determinado que el mínimo valor de N_p necesario para crear el contacto óhmico a 1.7 W es $N_p=62$.

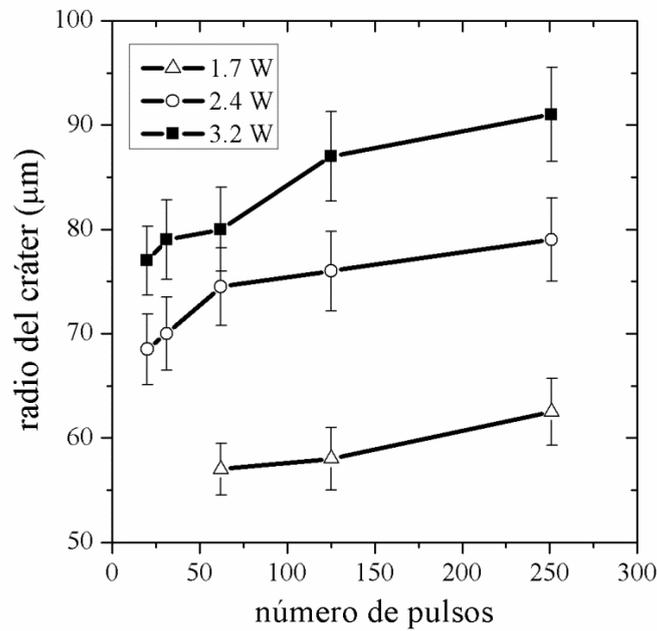


Fig. 3.26 Variación del radio del cráter creado en función del número de pulsos N_p para tres potencias diferentes.

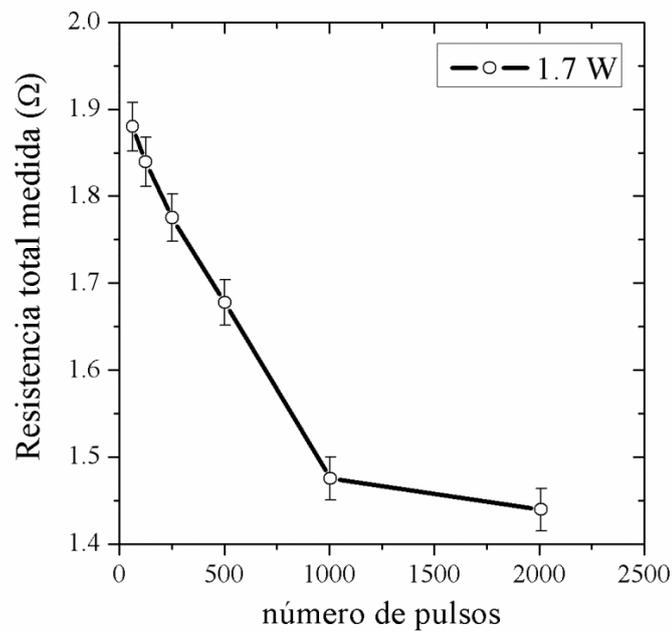


Fig. 3.27 Variación de la resistencia total medida en función de N_p para una intensidad de 1.7 W.

La figura 3.27 muestra la influencia de N_p en la resistencia total medida. El cálculo exacto de la resistencia específica de contacto está limitado por la determinación del área de contacto. La imagen SEM presentada en la figura 3.25(b) ha mostrado que el radio del área de influencia del láser puede ser hasta 5 veces mayor que el radio del área del cráter, dificultando la determinación precisa del área de contacto. En la siguiente sección se refuerza esta hipótesis.

III.2.4.5. Influencia de la distancia entre puntos LFC (*pitch*).

El parámetro *pitch* hace referencia a la distancia entre dos puntos LFC. El papel que juega este parámetro depende del tipo de aplicación. En una estructura HIT sobre sustrato p-Si, la optimización de este parámetro es una consecuencia de un compromiso entre la resistencia serie total y la pasivación. El estudio del *pitch* en este apartado tiene como objetivo verificar que el área de contacto del punto LFC es mayor que la del cráter creado.

Se ha trabajado con dos puntos LFC en el mismo contacto superior. En teoría, cuando se tiene dos puntos LFC en el mismo contacto, estos se deberían comportar como dos resistencias en paralelo y por consiguiente la resistencia total medida debería ser la mitad. Esto es cierto siempre y cuando no exista solapamiento entre las áreas de contacto de los LFC. La gráfica 3.28 muestra la influencia del parámetro *pitch* en la resistencia total medida para una potencia de 1.7 W y un valor de $N_p=251$.

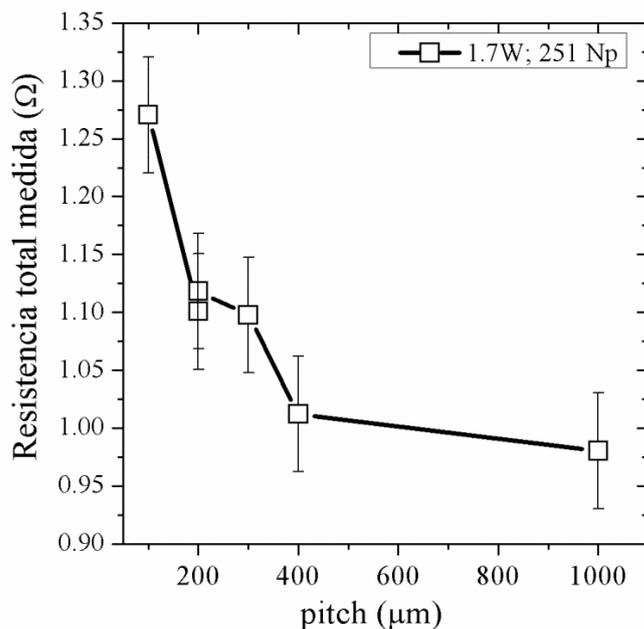


Fig. 3.28 Influencia del parámetro *pitch* en la resistencia total medida.

La resistencia total medida disminuye a medida que aumenta la distancia entre puntos LFC, lo que significa que a medida que aumenta la distancia entre puntos LFC se reduce el solapamiento entre áreas de contacto de los puntos LFC. El área de influencia del punto LFC depende tanto de la potencia como de N_p . Observando la gráfica 3.28 se concluye que la resistencia medida no disminuye significativamente para valores de pitch superiores a $400 \mu\text{m}$, lo que significa un área de contacto del LFC 3.2 veces superior al área del cráter creado.

El último experimento ha consistido en incrementar el número de puntos LFC en el mismo contacto circular con un *pitch* de $600 \mu\text{m}$, intentado evitar el solapamiento del área de contacto de los puntos LFC. Si no hay solapamiento, la resistencia total medida debería disminuir linealmente con el número de puntos LFC, como efecto de la creación de una estructura de resistencias en paralelo.

En la gráfica 3.29 se observa el cambio de la característica I-V a medida que aumenta el número de puntos LFC lo cual verifica el circuito equivalente propuesto en la figura 3.22(b). Cuando se polariza la estructura con tensiones positivas en el contacto superior, el diodo (que modela el contacto superior antes del proceso laser) está polarizado en inversa y toda la corriente fluye por el punto LFC. Cuando se aplican tensiones negativas, la corriente fluye por el camino menos resistivo, lo que significa el diodo o la resistencia paralela (que modela el punto LFC) en función del valor de esta última. Así pues, a medida que se reduce la resistencia (como resultado del incremento de puntos LFC), menos corriente fluye por el diodo y desaparece el comportamiento rectificador de la respuesta I-V, como se puede comprobar para el caso de 4 puntos LFC, en el que la respuesta I-V es completamente lineal.

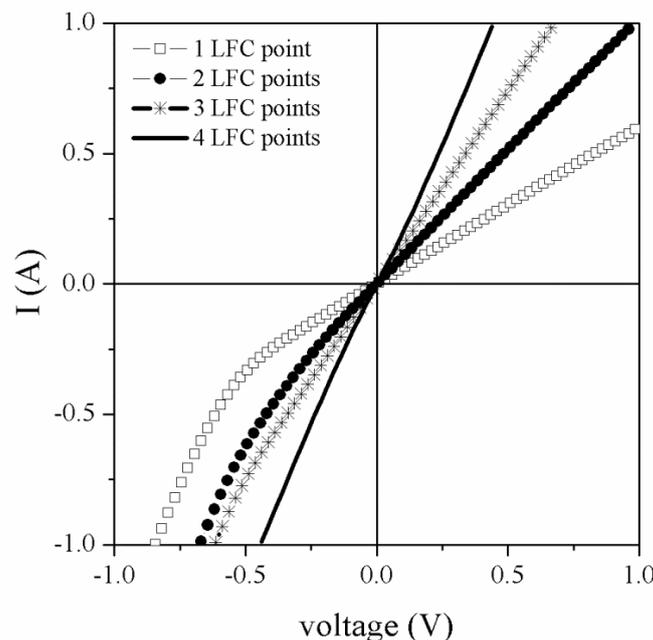


Fig. 3.29 Variación de la resistencia total medida en función del número de puntos LFC en el mismo contacto circular superior.

Este estudio refleja la dificultad en la determinación del área de contacto, sin embargo se comprueba que 4 puntos LFC son suficientes para obtener una resistencia total menor que el doble de la resistencia de un contacto de radio 1.5 mm creado de forma convencional con un paso RTA, lo que indica un valor de resistividad específica de contacto inferior a $2 * 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$.

IV. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

En este capítulo se describe el trabajo realizado en esta Tesis en relación a la fabricación y caracterización de los dispositivos fotovoltaicos desarrollados.

El capítulo empieza con una breve descripción de las medidas de caracterización utilizadas. La mayoría del capítulo se centra en la sección 2, que recoge todos los detalles relacionados con el diseño, pasos de fabricación y caracterización de las estructuras.

El desarrollo de las distintas estructuras presentadas se ha enfocado teniendo en cuenta la incorporación de los siguientes materiales candidatos a presentar la BI:

- Las capas GaAs(Ti) desarrolladas en el capítulo II.
- Sustratos de c-Si con altas dosis de implantación de titanio.
- Puntos cuánticos y nano-partículas metálicas.

En el diseño del proceso de fabricación de cada una de las estructuras se han contemplado las posibles incompatibilidades con las características de estos materiales con la intención de preservar la posible existencia de la BI en los dispositivos. Así pues, se ha prestado especial atención a aspectos como la temperatura de proceso o la utilización de determinados productos químicos, en general relacionados con procesos de limpieza, para alterar en la menor medida posible los materiales incorporados a las estructuras fabricadas.

IV.1. Caracterización de dispositivos fotovoltaicos

Esta sección describe las medidas realizadas para caracterizar las células solares fabricadas. Esta caracterización no ha perdido de vista la posibilidad de detectar la presencia de la BI. Por ello, cada una de las medidas propuestas se expone destacando los aspectos que reflejarían la presencia de esta BI.

La evidencia de la presencia de la BI difícilmente se puede justificar por medio de una única medida, sino que es más bien una combinación de diferentes medidas lo que puede confirmar la hipótesis de la presencia de la BI y su funcionamiento según sus principios.

Existen diversas medidas que pueden justificar la presencia de la BI: medidas de I-V en iluminación y oscuridad, medidas de eficiencia cuántica con una o dos fuentes de luz, medidas I-V con concentración, medidas de foto-reflectancia y de electroluminiscencia [167]. En la caracterización de los dispositivos nos hemos centrado en las medidas de las características corriente tensión (I-V) y en las medidas de eficiencia cuántica externa (EQE).

IV.1.1. Característica Corriente-Tensión (I-V)

La medida más simple y básica para determinar si un dispositivo se comporta como una célula solar es la medida de su característica I-V. A partir de este tipo de medidas en condiciones de iluminación y oscuridad se pueden extraer los principales parámetros del modelo circuital. La figura 4.1 muestra el circuito eléctrico equivalente completo de una célula solar aplicando el modelo del doble diodo. La diferencia entre la medida en condiciones de iluminación y oscuridad es la incorporación o no de la fuente de corriente dependiente, que representa la corriente fotogenerada.

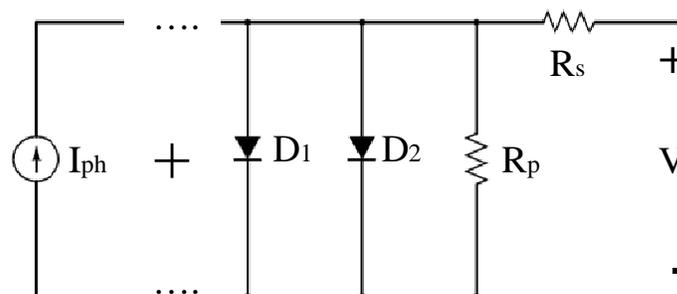


Fig. 4.1 Circuito eléctrico equivalente de una célula solar utilizando el modelo del doble diodo.

La respuesta I-V de una célula en condiciones de iluminación se presenta en la figura 4.2. La medida se realiza en condiciones estándar (STC) de 100 mW/cm² de irradiancia y 25 °C de temperatura con un simulador solar que emula el espectro AM1.5. Los principales parámetros de una célula solar se pueden identificar en esta característica, entre los que destacan: la I_{sc} (corriente de cortocircuito), la V_{oc} (tensión de circuito abierto) y el FF (Factor de Forma).

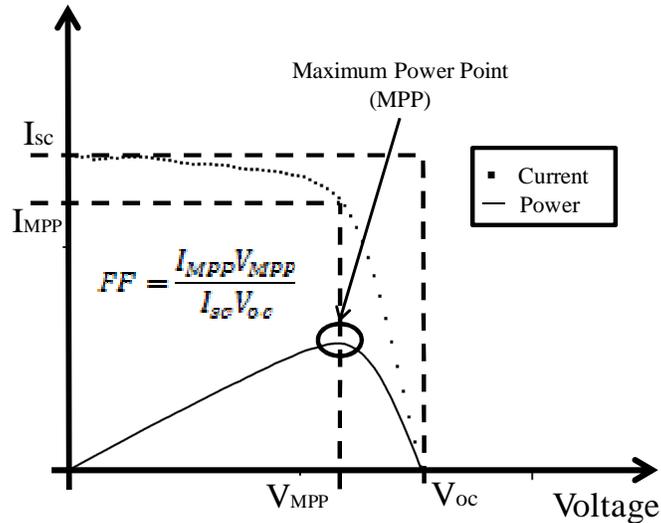


Fig. 4.2 Característica I-V de una célula solar iluminada.

Con la intención de incluir los nuevos mecanismos de fotogeneración que implica el concepto de la BI, se propuso un nuevo modelo circuital [168]. La figura 4.3 muestra una versión simplificada de este modelo en el cual se pueden identificar dos nuevas fuentes dependiente de corriente que representan los nuevos procesos de fotogeneración a través de la BI.

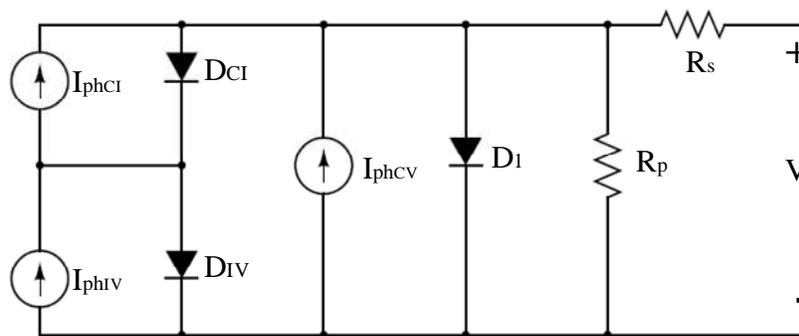


Fig. 4.3 Circuito eléctrico equivalente de una IBSC [175].

El parámetro I_{sc} refleja en general la corriente fotogenerada por el dispositivo. El concepto de BI implica un incremento de este parámetro sin una degradación de la V_{oc} , por lo que la detección de un incremento de la I_{sc} puede estar relacionado con la presencia de la BI. Este método de detección de la

BI implica la necesidad de trabajar con dos dispositivos, uno considerado de referencia y otro que incluye el material de BI. Este hecho supone una debilidad del método, ya que la incorporación de la BI implica cambios en el proceso de fabricación que podrían cuestionar los resultados.

Si no existen problemas de resistencia paralela y la respuesta en la zona inversa de polarización presenta saturación, generalmente se puede extraer la corriente de fotogeneración en esta región de polarización, al margen del valor del parámetro I_{sc} .

Las pérdidas asociadas a los parámetros R_s y R_p del modelo equivalente de la célula solar tienen una gran influencia en el FF . Estos parámetros se han utilizado para intentar identificar problemas en el diseño de la estructura o en el proceso de fabricación.

Las medidas I-V en oscuridad permiten extraer los parámetros característicos de los diodos del modelo circuital, el factor de idealidad n_d y la corriente inversa en oscuridad I_o . Estos parámetros son imprescindibles para entender el comportamiento del dispositivo en condiciones de iluminación. En el modelo del doble diodo D1 representa la recombinación en las superficies y el *bulk* mientras que D2 representa la recombinación en la zona de carga espacial [169]. La presencia de estos diodos se manifiesta en regiones diferentes de polarización y modifican la curva I-V en función de sus parámetros característicos.

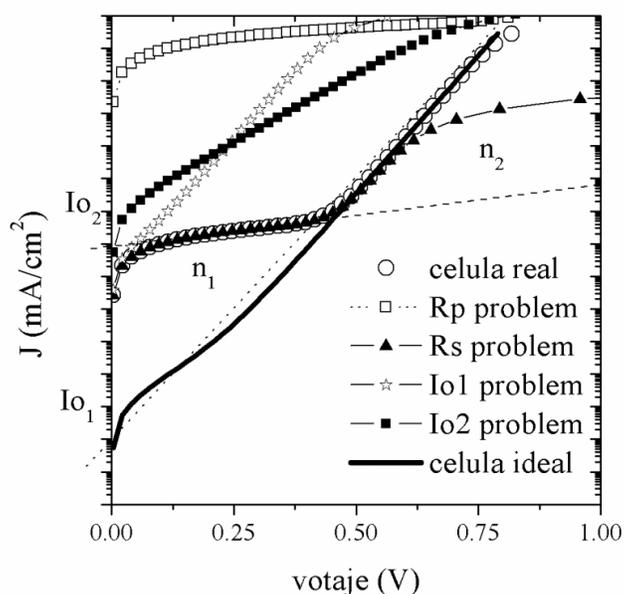


Fig. 4.4 Representación semi-logarítmica de la característica I-V de una célula solar en oscuridad.

La figura 4.4 recoge las posibles respuestas I-V en oscuridad contemplando diferentes problemas que pueden presentar los dispositivos y como estos problemas afectan a esta respuesta. La gráfica ilustra la extracción de los parámetros característicos de los diodos en función de la región de

polarización pero por otro lado se pone de manifiesto la dificultad de extraer estos parámetros cuando la respuesta se aleja de la del dispositivo ideal.

Así como los parámetros I_{sc} y V_{oc} son evidentes, la extracción de los parámetros relacionados con los diodos es más cuestionable. Existen trabajos de revisión [170] sobre los métodos de extracción de los parámetros circuitales de las células fotovoltaicas. Estos trabajos ponen de manifiesto la idoneidad de un método u otro en función de los parámetros, de las condiciones de medida (oscuridad, iluminación, diferentes niveles de iluminación, etc.) y de la estructura que se analiza.

En este trabajo se ha decidido trabajar con una I_o extraída del punto de corte de la respuesta I-V en oscuridad con el eje de ordenadas. A partir del modelo ideal de un solo diodo se puede extraer la siguiente relación entre la V_{oc} y la J_o :

$$V_{oc_{teorica}} = n_d * V_T * \ln\left(1 + \frac{J_f}{J_o}\right) \quad (4.1)$$

Donde V_T (25 °C) = 25.69 mV y n_d es el factor de idealidad del diodo. El cálculo del parámetro n_d se ha realizado aplicando la siguiente expresión:

$$n_d = \frac{\Delta V}{V_T * \ln(\Delta I)} \quad (4.2)$$

donde los incrementos ΔV y ΔI son extraídos de las medidas I-V en oscuridad. Estos incrementos se calculan a partir de dos pares de puntos de la respuesta I-V. En función de la amplitud de estos incrementos se obtendrán diferentes valores del parámetro n_d . El análisis de las desviación de la $V_{oc_{teorica}}$ respecto a la $V_{oc_{medida}}$ aportará información sobre el ajuste del modelo utilizado con las medidas I-V y el significado del parámetro I_o extraído.

Con el fin de eliminar la influencia del factor de idealidad y establecer comparaciones entre distintas muestras se trabajará con la siguiente expresión:

$$\Delta V_{oc} = \frac{V_{oc_1}}{V_{oc_2}} = \frac{\ln\left(1 + \frac{J_{f_1}}{J_{o_1}}\right)}{\ln\left(1 + \frac{J_{f_2}}{J_{o_2}}\right)} \quad (4.3)$$

donde V_{oc_1} y V_{oc_2} corresponden a las tensiones de circuito abierto de las muestras que se desea comparar.

Desde el punto de vista de la BI se pueden utilizar las medidas I-V en oscuridad para detectar una posible recuperación de la tensión V_{oc} . Algunas células solares de banda intermedia (IBSC) han presentado una importante degradación de su V_{oc} . Esta degradación no sería compatible con el concepto de BI en el caso ideal. Sin embargo, si las medidas I-V en oscuridad presentan una

convergencia entre la muestra IBSC y la referencia, para densidades elevadas de corriente, se puede sostener la hipótesis de la presencia de la BI. Una medida equivalente que comparte este enfoque es la medida I-V con concentración de la luz. Este tipo de medidas son muy sensibles a la resistencia serie de los dispositivos, que puede enmascarar la observación de esta convergencia en las medidas [171].

La medida I-V en condiciones de iluminación y oscuridad ha sido la primera caracterización a la que se han sometido todas las muestras. Estas medidas se han realizado utilizando un simulador solar modelo ORIEL 94021A y un HP4142B Modular DC Source/Monitor. Se ha utilizado un piranómetro para calibrar la potencia de salida del simulador solar. Las medidas se han realizado a 4 puntas para eliminar la resistencia parásita de los cables. Las muestras se colocan sobre un *chuck* que controla la temperatura con el fin de evitar el calentamiento de las muestras durante la medida.

IV.1.2. Eficiencia Cuántica Externa (*EQE*)

La Eficiencia Cuántica Externa (*EQE*) mide la probabilidad de que un fotón incidente a una longitud de onda determinada, cree un par electrón/hueco que contribuya a la corriente extraída del dispositivo. Esta medida se lleva a cabo iluminando el dispositivo con una fuente de luz monocromática que va barriendo todo el rango espectral de interés mientras se monitoriza la corriente que genera el dispositivo.

La medida *EQE* es en general una medida relativa afectada por condiciones no ideales del *set-up* como la inestabilidad de las fuentes de luz, la calidad del espectro, la uniformidad del flujo de potencia o la variación de la temperatura del dispositivo. Por consiguiente esta medida requiere de un ajuste. En este trabajo las medidas *EQE* se han ajustado utilizando las respuestas I-V medidas con el simulador solar. Este ajuste se ha realizado aplicando la siguiente ecuación:

$$I_f = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} A q \phi_{in}(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda \quad (4.4)$$

donde I_f es la corriente del dispositivo a una tensión de polarización concreta, q es el valor de la carga, A es el área del dispositivo y $\phi_{in}(\lambda)$ es el flujo de fotones.

El equipo comercial utilizado para realizar estas medidas es el *QEX10 Solar Cell Quantum Efficiency Measurement System*. Este equipo utiliza una lámpara de xenón, un monocromador, un juego de filtros y una óptica que provee una luz monocromática estable. El sistema utiliza un circuito de detección diseñado para maximizar la velocidad y precisión de la medida. El equipo incluye dos

fotodiodos de referencia, uno de silicio y otro de germanio, para realizar la calibración de la fuente monocromática en el rango espectral de medida (300 – 1430 nm).

Algunas de estas medidas han sido realizadas por el Instituto de Energía Solar (IES) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM). Estas medidas se han realizado utilizando un *lock-in amplifier Stanford Research Systems SR830*. La fuente de luz es una lámpara halógena filtrada con un monocromador Newport Cornerstone 260 con una resolución de 3 nm. La calibración de la intensidad de los fotones se realiza con detectores calibrados de Si y Ge (Newport 918D). En la figura 4.5 se presenta una fotografía de encapsulado realizado por el IES para realizar las medidas de *EQE*.

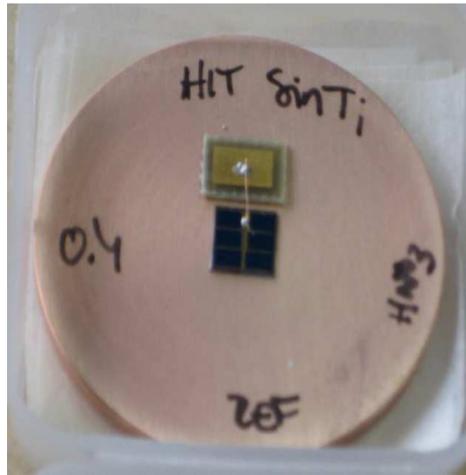


Fig. 4.5 Encapsulado del IES para las medidas de *EQE*.

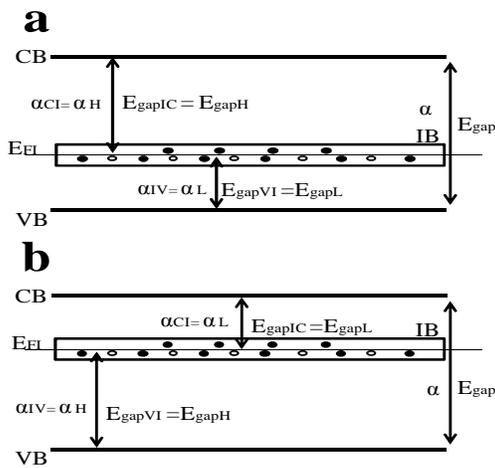


Fig.4.6 Diagrama de bandas de un material de BI. Dos situaciones contempladas: a) $E_{gapIC} > E_{gapVI}$; b) $E_{gapIC} < E_{gapVI}$.

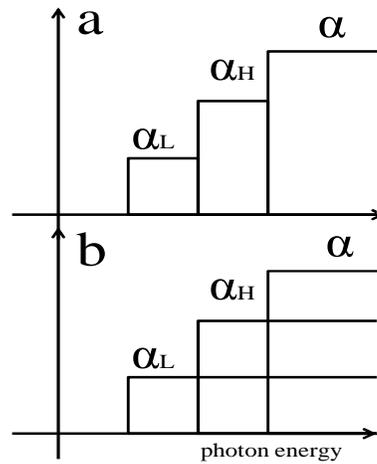


Fig.4.7 Posible comportamiento de los coeficientes de absorción: a) sin solapamiento (ideal), b) con solapamiento.

La medida de *EQE* se puede realizar a distintas polarizaciones con el fin de variar el campo eléctrico interno existente. Las diferencias en las respuestas obtenidas pueden aportar información sobre los mecanismos de recombinación o de colección de portadores.

La detección de la BI a partir de medidas *EQE* no es trivial. El funcionamiento ideal de un dispositivo IBSC no presentaría respuesta *sub-bandgap* en las medidas *EQE* realizadas con una fuente de luz monocromática. Esto es cierto siempre y cuando se cumplan los siguientes supuestos:

- No hay solapamiento de los distintos coeficientes de absorción ($\alpha \cap \alpha_{IV} \cap \alpha_{CI} = 0$).
- No hay transiciones entre bandas producidas por mecanismos térmicos o de ionización por impacto.

De esta forma cada rango espectral de energía *sub-bandgap* sería absorbido por uno de los coeficientes α_L o α_H (figura 4.7(a)), por lo que no se produciría la doble transición necesaria para la contribución de esta absorción a la corriente extraída.

Es posible que los supuestos anteriormente mencionados no se cumplan. La figura 4.8 muestra un diagrama de bandas genérico que plantea tres posibles mecanismos de bombeo de portadores desde la BV a la BC a través de la BI provocados por una fuente de luz monocromática. En el caso de la figura 4.8a la fuente de luz monocromática provoca el salto del E_{gapH} y por la agitación térmica se produce el salto E_{gapL} . La situación de la figura 4.8b representaría un solapamiento de los coeficientes de absorción α_L, α_H , por lo que fotones de energía superior al E_{gapH} pueden provocar cualquiera de los dos saltos. La figura 4.8c presenta la posibilidad de que dos fotones provoquen la transición de dos electrones de la BV a la BI y posteriormente uno de estos electrones transfiera su energía a un tercer electrón de la BI, recombinándose y provocando el salto de este tercer electrón a la BC. Estos supuestos presentados se han puesto de manifiesto en dispositivos de InAs/GaAs QD-IBSC [172,173].

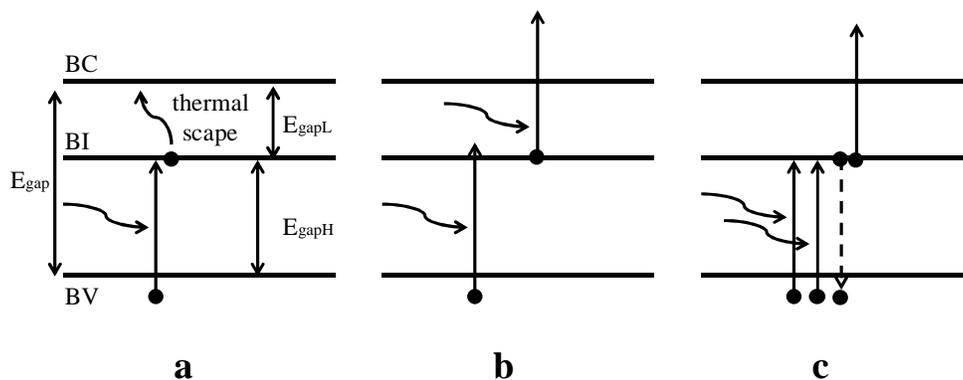


Fig.4.8 Diferentes mecanismos por los cuales una fuente monocromática puede bombear electrones de la BV a la BC: (a) escape térmico; (b) un fotón provoca el bombeo de un electrón de la BV a la BI y otro fotón provoca el bombeo de la BI a la BC (solapamiento en los coeficientes de absorción); (c) ionización por impacto.

En todos los casos presentados en la figura 4.8 se detectaría respuesta *sub-bandgap* en la *EQE*. Sin embargo esto no sería suficiente para demostrar la presencia de la BI. Para ello se debería demostrar que esta respuesta *sub-bandgap* se debe a una doble transición. Por ello se pueden realizar medidas *EQE* en condiciones especiales para discernir si suceden algunos de los mecanismos presentados.

- A. Medidas EQE a diferentes temperaturas permiten detectar la intervención de mecanismos térmicos.
- B. Medidas EQE con dos fuentes de luz, una de ella con energía $E_{gapL} < E_m < E_{gapH}$ permitirían detectar un posible solapamiento de coeficientes (figura 4.7b) [174].

En este trabajo se han realizado medidas EQE en diferentes condiciones:

- A. Medidas EQE a diferentes tensiones de polarización para evaluar posibles problemas relacionados con la recombinación.
- B. Medidas EQE con una fuente de luz monocromática y medidas a dos luces, una monocromática y la otra blanca. Diferencias entre ambas medidas pueden dar información relacionada con la BI.

El objetivo de las medidas EQE del apartado B es la posible detección de la BI. Si el comportamiento de la IBSC es ideal, las medidas EQE realizadas únicamente con la fuente monocromática no presentarían respuesta *sub-bandgap*. Teniendo presente esta posibilidad se decidió realizar también medidas EQE con dos fuentes de luz, una monocromática y una fuente de luz blanca. De esta forma se pretende explorar la posibilidad de que la luz blanca provoque el salto que no provocaría la fuente monocromática y por tanto producir los dos saltos necesarios para la colección de corriente.

IV.2. Fabricación de dispositivos fotovoltaicos

En esta sección se describen los dispositivos fotovoltaicos fabricados. Con la finalidad de obtener células solares de banda intermedia (IBSC) se han incorporado distintos materiales descritos en la literatura como candidatos a presentar la BI.

Cada una de las estructuras desarrolladas es descrita en apartados diferentes. Los apartados se dividen en dos partes. En la primera parte se esgrimen las motivaciones y los pasos del proceso de fabricación. En la segunda parte se incluyen los resultados de la caracterización de los dispositivos.

Las estructuras de hetero-unión con capa intrínseca conocidas como HIT, son la estructura base de los dispositivos fabricados en esta Tesis. Esta tecnología se basa en el depósito de capas amorfas sobre sustratos cristalinos para la formación de la unión *pn*. La incorporación de una capa intrínseca entre el emisor y el *bulk* permite mejorar la calidad de la interfaz reduciendo la recombinación. El proceso de fabricación de la estructura HIT de silicio se puede realizar a temperaturas relativamente bajas (200

°C). Este hecho convierte a esta estructura en una de las más atractivas para la fabricación de IBSC. Además, esta estructura ha recibido gran atención debido a que ha permitido alcanzar eficiencias alrededor del 20 % [175].

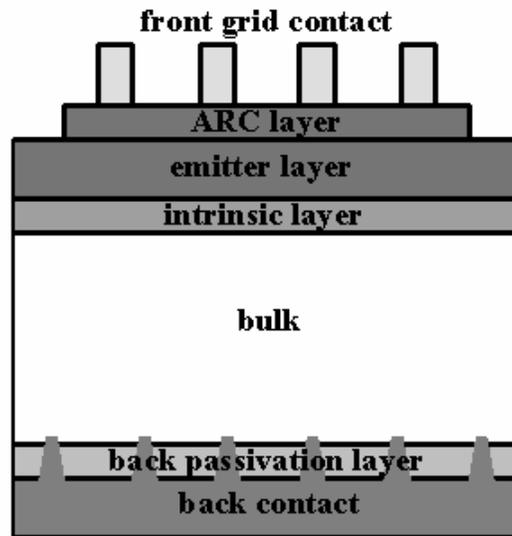


Fig. 4.9 Estructura convencional de una célula de estructura HIT.

La figura 4.9 muestra una estructura de una célula solar HIT de silicio. Se podría pensar que esta estructura estaba predestinada a incluir un material de BI debido a la presencia de la capa intrínseca entre el emisor y el sustrato. Así pues la presencia de esta capa invita a la sustitución o incorporación de un material de BI. La pasivación trasera y la capa frontal ARC representan una mejora significativa de la respuesta de la estructura. Finalmente la malla metálica frontal y capa metálica trasera forman los contactos óhmicos.

El depósito de las capas amorfas de silicio se ha realizado por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Los detalles de los equipos y procesos de fabricación realizados se han presentado en el capítulo II de esta memoria

IV.2.1. Estructuras HIT sobre sustratos c-Si tipo *p*

Las estructuras diseñadas en estas Tesis utilizan como sustrato materiales tipos *p*. La elección de sustratos c-Si tipo *p* está motivada por los siguientes argumentos:

- Aunque las mejores eficiencias relacionadas con estructuras HIT de silicio se han obtenido con sustratos tipo n , una gran mayoría de grupos de investigación trabajan con sustratos p debido a cuestiones tecnológicas como la dificultad de obtener buenos emisores tipo p .
- Existen autores que defienden que el uso de sustratos p para estructuras HIT permite obtener eficiencias mayores teniendo en cuenta los mecanismos de transporte y las barreras de potencial que se crean en las interfaces a-Si:H/c-Si [176].
- El grupo de la UPM con el que hemos colaborado ha realizado trabajos con sustratos tipo p con implantación de Ti que han presentado resultados prometedores en relación al concepto *bulk IB materials*.

IV.2.1.1. HIT (p) c-Si con implantación de titanio

La estructura presentada en esta sección está diseñada con la intención de incorporar sustratos c-Si de tipo p con altas dosis de Ti implantado ((p) c-Si(Ti)). La implantación del Ti ha sido dirigida por el grupo del profesor Germán González-Díaz de la Facultad de Ciencias Físicas de la UPM. Este tipo de materiales fueron propuestos como posibles candidatos para la fabricación de IBSCs [177]. Este trabajo, enmarcado en la síntesis de materiales de BI, ha presentado resultados prometedores relacionados con un incremento significativo del tiempo de vida de los portadores cuando las concentraciones de Ti superan 10^{20} cm^{-3} [178]. Estos resultados contradicen el comportamiento clásico de las impurezas que suelen actuar como niveles profundos (DL's). Por otro lado estos resultados cumplen con las predicciones presentadas en [103], donde se establece que una concentración suficientemente alta de impurezas provoca una deslocalización de las funciones de onda electrónica de los DL's inhibiéndose la recombinación no radiativa. Este material de BI se sintetiza a partir de un sustrato c-Si en el que se introduce Ti mediante implantación iónica y posteriormente se realiza un proceso PLM (*Pulsed Laser Melting*) para recristalizar la estructura afectada por la implantación [177].

El análisis del efecto de la incorporación de Ti se ha basado en un estudio comparativo de la respuesta de dispositivos de referencia HIT_pSi_REF sin Ti, que presentan la misma estructura y han seguido el mismo proceso de fabricación que las células HIT_pSi_IBSC fabricadas sobre los sustratos con implantación de Ti. Los sustratos de c-Si tipo p utilizados en ambos casos son obleas de características idénticas, crecidas con el método FZ (Zona Flotante) de orientación $\langle 100 \rangle$ y un espesor de $285 \mu\text{m}$. La figura 4.10 muestra un esquema de las células solares HIT fabricadas.

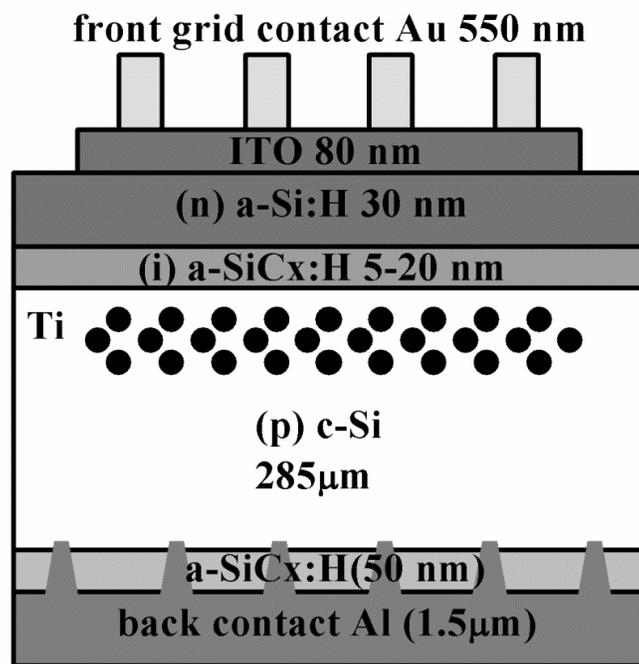


Fig.4.10 Estructura HIT sobre sustrato c-Si tipo p con implantación de titanio.

Los pasos seguidos en el proceso de fabricación de esta estructura se detallan a continuación:

1. **Limpieza inicial:** Después de cortar las muestras se han sometido a un baño de ultrasonidos en acetona seguido de un baño de ultrasonidos en isopropanol y se han secado con N_2 . De esta forma se ha eliminado cualquier resto de polvo que se pudiera haber generado en el proceso de corte. Se han evitado procesos de limpieza RCA para no alterar las características de la capa superficial con implantación de Ti.
2. **Depósito de capas activas en la parte frontal:** Las muestras limpias se han introducido en la cámara del equipo PECVD para el depósito de las capas de silicio amorfo. El depósito de las capas (i) a-SiCx:H y (n) a-Si:H se realiza de forma consecutiva, sin sacar las muestras de la cámara de vacío. La temperatura del sustrato durante estos depósitos se ha mantenido por debajo de los 200 °C. La realización de este paso justo después de la limpieza inicial permite controlar mejor la calidad de la interfaz frontal que es la más crítica de esta estructura. Las condiciones de depósito de estas capas están detalladas en el capítulo II.
3. **Pasivación trasera:** Para realizar este paso, se han extraído las muestras de la cámara después de ejecutar el paso 2, se han girado las muestras y se han vuelto a introducir en la cámara de depósito. El depósito de la capa pasivante trasera a-SiCx:H por PECVD también se ha realizado a una temperatura inferior a los 200 °C. El espesor de esta capa está diseñado para minimizar las reflexiones de la luz que entra por la parte frontal, atraviesa la estructura y rebota en el contacto trasero. Las condiciones de depósito de esta capas son las mismas que las utilizadas en la capa (i) a-SiCx:H a diferencia del espesor.

4. **Depósito de la capa ARC:** Después de los depósitos realizados por PECVD, las muestras se han introducido en la cámara del equipo de *sputtering* para realizar el depósito de la capa de ITO que cumple la función de ARC. El espesor de esta capa está justificado en el capítulo III. La temperatura de este proceso es inferior a los 50 °C.
5. **Definición del área activa frontal:** La figura 4.11 muestra la secuencia de procesos que intervienen en este paso. En ninguno de estos pasos las muestras se someten a temperaturas superiores a los 120 °C.

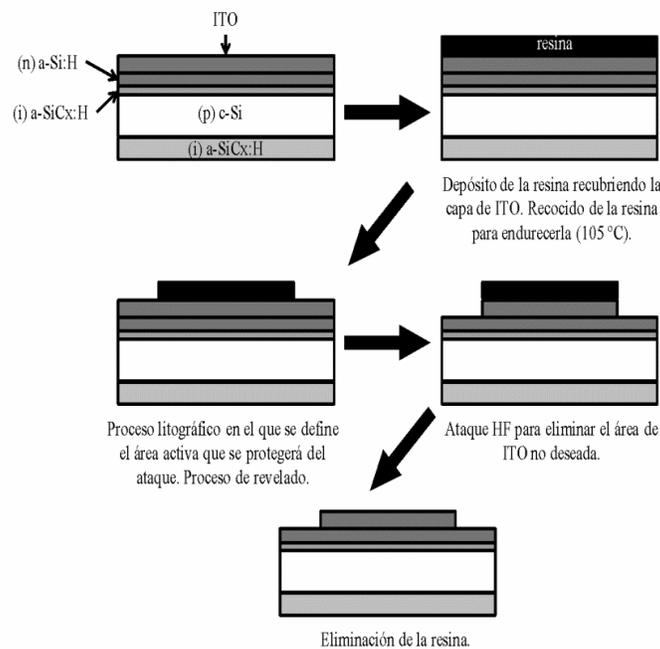


Fig.4.11 Secuencia de procesos que intervienen en el paso 5.

6. **Depósito del contacto óhmico frontal:** La figura 4.12 ilustra todos los procesos que intervienen en este paso. El depósito de Au por *sputtering* no supera los 65 °C. Los criterios de diseño de la malla que forma este contacto son los descritos anteriormente en el capítulo III.
7. **Depósito del contacto posterior:** El último paso consiste en el depósito por evaporación térmica de una capa de Al de 1.5 μm de espesor en la parte posterior de la muestra. Posteriormente se ha realizado un proceso de *laser-firing* para crear el contacto óhmico. La malla de puntos dibujada por el láser está diseñada para minimizar la resistencia de contacto respetando el efecto de la pasivación trasera. Las condiciones del proceso láser se detallan en el capítulo III.

Como se puede apreciar ninguno de los pasos de fabricación implica temperaturas superiores a los 200 °C. Esta condición fue impuesta para evitar alterar las características de la capa de Si implantada con Ti. En el trabajo previo [179] se pone de manifiesto que los tratamientos térmicos pueden modificar la posición intersticial del titanio y provocar la alteración de la BI.

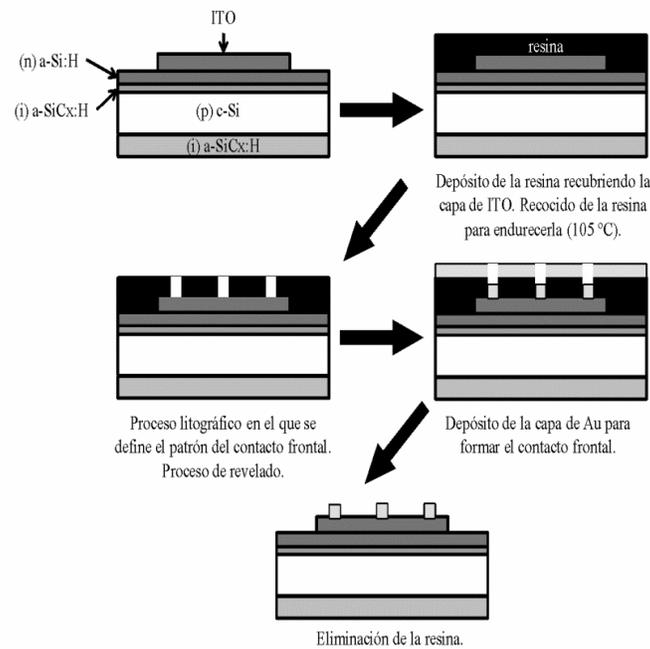


Fig.4.12 Secuencia de procesos que intervienen en el paso 6.

Todos los pasos de proceso se han realizado del mismo modo para ambas muestras: la de referencia HIT_pSi_REF y la muestra HIT_pSi_IBSC. En la tabla IV.1 se recogen todas las muestras fabricadas que se analizan en esta sección. La evolución de los distintos parámetros de proceso se justifica de forma secuencial a partir de los resultados obtenidos en los procesos de caracterización.

Todos los sustratos utilizados para la fabricación de las muestras HIT_pSi_IBSC contienen una dosis similar de Ti implantado. La figura 4.13 presenta el perfil de concentración de Ti en las muestras, antes y después del proceso de PLM. Se puede observar una concentración superior al límite de Mott ($6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) en los primeros 150 nm respecto a la superficie frontal. Por otro lado una concentración no deseada de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ se extiende más allá de los 350 nm respecto a la superficie. El proceso de PLM permite conseguir un perfil de implantación más abrupto.

Nombre	espesor	resistividad	Observaciones
muestra	(i) a-SiCx:H (nm)	($\Omega \cdot \text{cm}$)	modificaciones
HIT_pSi_REF_0.4_5nm	5	0.4	
HIT_pSi_IBSC_0.4_5nm	5	0.4	
HIT_pSi_REF_0.4_20nm	20	0.4	aumento capa (i)
HIT_pSi_IBSC_0.4_20nm	20	0.4	aumento capa (i)
HIT_pSi_REF_0.4_5nm_n2	5	0.4	aumento dopado emisor
HIT_pSi_IBSC_0.4_5nm_n2	5	0.4	aumento dopado emisor
HIT_pSi_REF_0.4_20nm_n2	20	0.4	aumento capa (i)+aumento dopado
HIT_pSi_IBSC_0.4_20nm_n2	20	0.4	aumento capa (i)+aumento dopado
HIT_pSi_REF_1.7_5nm	5	1.7	
HIT_pSi_IBSC_1.7_5nm	5	1.7	
HIT_pSi_REF_1.7_20nm	20	1.7	aumento capa (i)
HIT_pSi_IBSC_1.7_20nm	20	1.7	aumento capa (i)
HIT_pSi_REF_1.7_5nm_n2	5	1.7	aumento dopado emisor
HIT_pSi_IBSC_1.7_5nm_n2	5	1.7	aumento dopado emisor
HIT_pSi_REF_1.7_20nm_n2	20	1.7	aumento capa (i)+aumento dopado
HIT_pSi_IBSC_1.7_20nm_n2	20	1.7	aumento capa (i)+aumento dopado
HIT_pSi_IBSC_0.4_5nm_etched	5	0.4	ataque de 150 nm superficie frontal
HIT_pSi_IBSC_1.7_5nm_etched	5	1.7	ataque de 150 nm superficie frontal

Tabla IV.1 Características de las células HIT_pSi fabricadas.

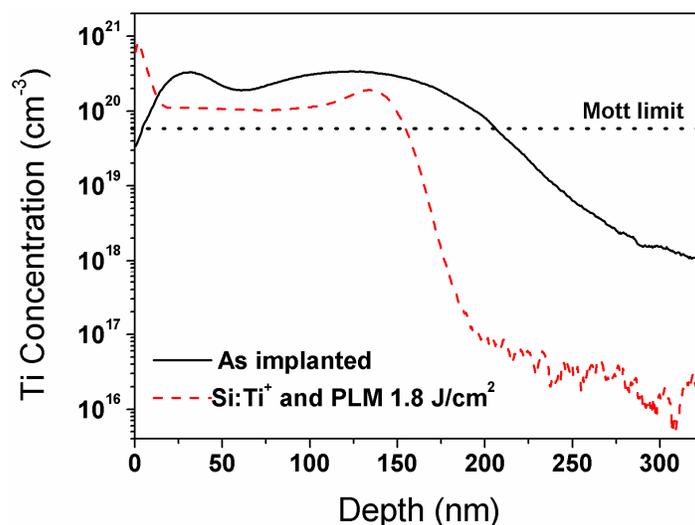


Fig.4.13 Perfil de concentración de Ti en los sustratos c-Si tipo *p* de las muestras HIT_pSi_IBSC (medidas realizadas por el IES).

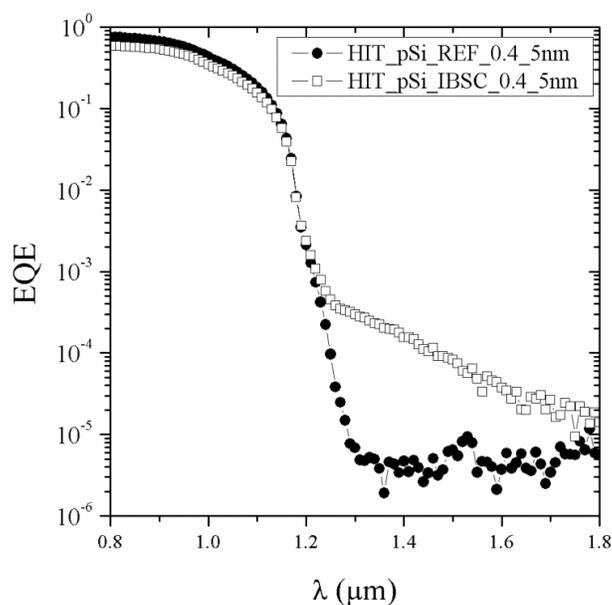


Fig.4.14 *EQE* de las muestras con sustrato c-Si tipo *p* de 0.4 Ωcm y un espesor de 5nm de la capa (i) a-SiCx:H (medida realizada en el IES).

Los primeros resultados están relacionados con las respuestas *EQE*. En la figura 4.14 se muestran las respuestas *EQE* de las muestras de resistividad 0.4 Ω*cm con y sin implantación de Ti. Aunque la muestra HIT_pSi_REF presenta una respuesta superior en el rango espectral *supra-bandgap*, el hecho interesante es la respuesta *sub-bandgap* de la muestra HIT_pSi_IBSC_0.4_5nm. Este resultado indica que la muestra es capaz de absorber fotones de entre 0.75 - 1.12 eV los cuales contribuyen a la corriente fotogenerada. Este resultado es consistente con los últimos resultados relacionados con la respuesta de fotoconductividad de muestras de silicio con Ti implantado [180].

El decremento de la respuesta EQE en la región *supra-bandgap* se podría explicar por la presencia de la cola de implantación de Ti más allá de los primeros 150 nm respecto a la superficie frontal. Esta cola de implantación está por debajo del límite de Mott y por consiguiente estas impurezas se comportarían como DL de forma convencional degradando el tiempo de vida en esta región [181].

La respuesta EQE *sub-bandgap* de las muestras IBSC no es suficiente por si sola para justificar la presencia de la BI. La preservación de la tensión V_{oc} es un punto clave en el funcionamiento ideal de un dispositivo que presente BI. A continuación se presentan las respuestas I-V de los dispositivos para analizar el impacto de la incorporación del Ti.

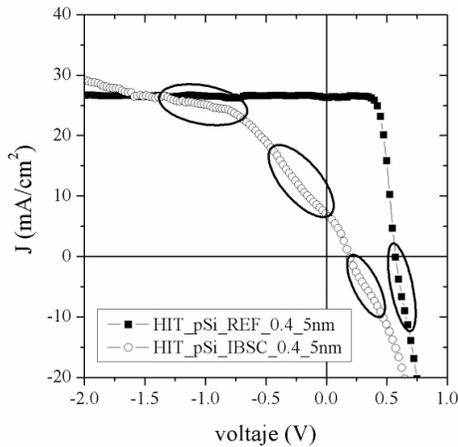


Fig.4.15 Característica I-V en iluminación de las células HIT_pSi sobre sustrato de 0.4 Ωcm con un espesor de 5nm de la capa intrínseca.

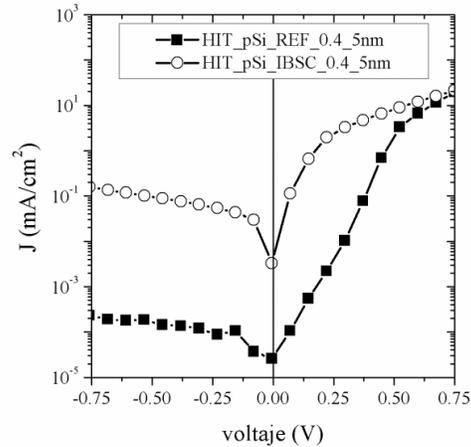


Fig.4.16 Característica I-V en oscuridad de las células HIT_pSi sobre sustrato de 0.4 Ωcm con un espesor de 5nm de la capa intrínseca.

La figura 4.15 muestra una comparativa de las características I-V en condiciones STC de iluminación para ambos tipos de dispositivos fabricados sobre sustratos (p) c-Si con una resistividad de 0.4 Ωcm: HIT_pSi_REF_0.4_5nm y HIT_pSi_IBSC_0.4_5nm. Ambos dispositivos, y especialmente la muestra IBSC, presentan unas curvaturas en la respuesta I-V que son conocidas como “S shape”. En la literatura se pueden encontrar numerosas referencias [182-185] que analizan las causas que provocan estas curvaturas no deseadas en la respuesta de estructuras HIT. Algunos autores defienden que las barreras de potencial que se crean en la interfaz (i) a-SiCx:H/(p) c-Si provocan la aparición de esta respuesta en forma de S. Este comportamiento no deseado dificulta la extracción de los parámetros del modelo circuital.

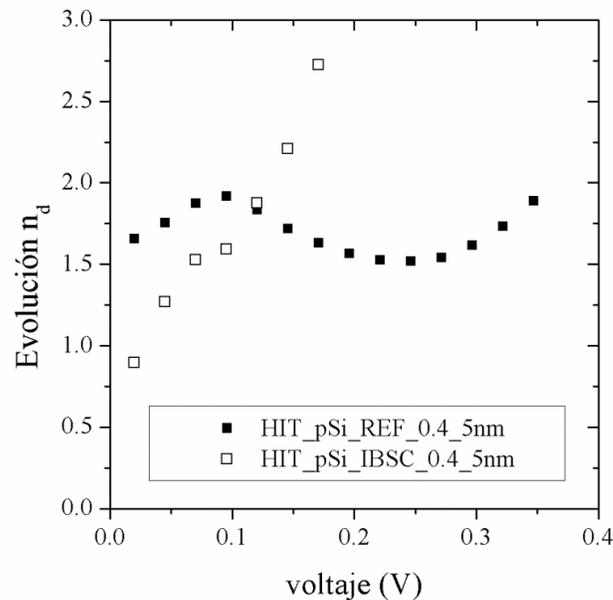
La respuesta de la muestra IBSC presenta una clara disminución del parámetro J_{sc} y los problemas de no saturación en la zona inversa de polarización, reflejados también en la respuesta en oscuridad representada en la figura 4.16, dificultan la extracción de la corriente fotogenerada de la muestra IBSC. Por otro lado se observa un disminución significativa del parámetro V_{oc} en la muestra IBSC. En la tabla IV.2 se presentan los parámetros característicos de estas muestras.

muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	I_o (A)
HIT_pSi_REF_0.4_5nm	26.61	572	67.98	10.51	$3.98 \cdot 10^{-9}$
HIT_pSi_IBSC_0.4_5nm	7	191.25	27.71	0.45	$8.27 \cdot 10^{-7}$

Tabla IV.2 Parámetros característicos de las células HIT_pSi_0.4_5nm.

En la figura 4.16 se muestran las características I-V de ambos dispositivos medidas en condiciones de oscuridad. Estas medidas revelan una corriente inversa de saturación de la muestra HIT_pSi_IBSC significativamente superior al de la referencia HIT_pSi_REF. Se concluye pues que la disminución del parámetro V_{oc} va acompañada de un aumento significativo del parámetro I_o extraído según el criterio explicado en la sección IV.1.1.

Aplicando la expresión 4.1 para comprobar la relación entre la V_{oc} y la I_o con la muestra de referencia se concluye que el factor de idealidad debe ser cercano a 1.55. Este valor coincide con el extraído utilizando la expresión 4.2 para tensiones de polarización alrededor de 0.25 V como se puede observar en la gráfica 4.17. Por otro lado se observa la variabilidad del factor n_d en función de la tensión de polarización para la muestra IBSC.


 Fig. 4.17 Evolución del parámetro n_d para las muestras HIT_pSi_0.4_5nm.

Trabajando con el mismo factor de idealidad $n_d = 1.55$ para la muestra IBSC y con la I_o extraída se obtiene un valor de $V_{oc_{ibsc}}$ de 305 mV para una $J_{f_{ibsc}}$ de 7 mA/cm² y 358 mV para una $J_{f_{ref}}$ de

26.61 mA/cm² correspondiente a la muestra REF. Este resultado muy alejado del medido 191.25 mV puede dar lugar a varias interpretaciones:

- La relación utilizada entre el parámetro V_{oc} y I_o derivada del modelo de un solo diodo no funciona para las muestras IBSC.
- El factor de idealidad del diodo en las muestras IBSC difiere significativamente del de las muestras REF.
- El parámetro I_o no refleja todos los mecanismos que intervienen en la reducción del parámetro V_{oc} en las muestras IBSC.
- La recombinación limita la máxima tensión V_{oc} para esta muestra IBSC a 358 mV trabajando con la I_o extraída.

IV.2.1.2. Influencia del espesor de la capa intrínseca.

La preservación de la tensión V_{oc} es un punto clave en el funcionamiento ideal de un dispositivo que presente BI. La degradación del parámetro V_{oc} de las muestras IBSC del apartado anterior se podría asociar a diferentes motivos:

- La conexión entre la BI y la BC del emisor n por medio de un efecto túnel no permite la preservación de la V_{oc} [186].
- El escape térmico de la BI a la BC debido a su proximidad podría reducir el *bandgap* efectivo del material de BI a las transiciones $E_{VB} \rightarrow E_{IB}$ [172].
- La sensibilidad del parámetro V_{oc} a la reducción del tiempo de vida provocado por las colas de implantación de Ti, las cuales implican valores elevados de recombinación en estas zonas.

En este punto se decidió explorar la primera hipótesis propuesta y se llevó a cabo un experimento relacionado con el aumento del espesor de la capa intrínseca con la intención de reducir el efecto túnel y evitar la degradación de la V_{oc} consiguiendo el aislamiento de la BI. La figura 4.18 presenta un diagrama de bandas en el que se ilustra la consecuencia de aumentar este espesor. El aumento de la capa intrínseca dificulta el efecto túnel aumentando el ancho de la barrera de potencial.

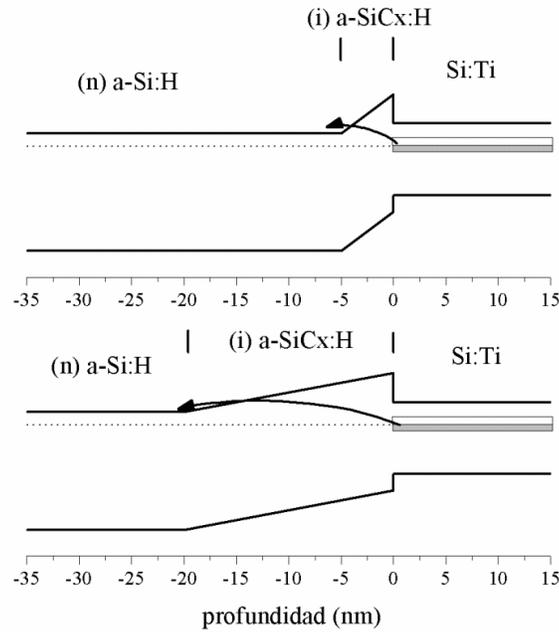


Fig.4.18 Diagrama de bandas de las células HIT_pSi_IBSC para dos espesores distintos de la capa intrínseca donde se muestra el efecto túnel entre la BI y la BC.

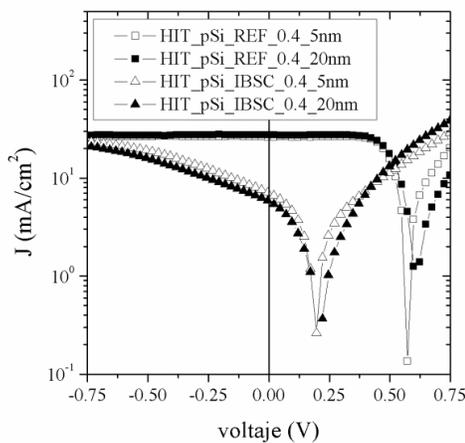


Fig.4.19 Influencia del espesor de la capa intrínseca en la característica I-V en condiciones STC de iluminación de las muestras HIT_pSi_0.4.

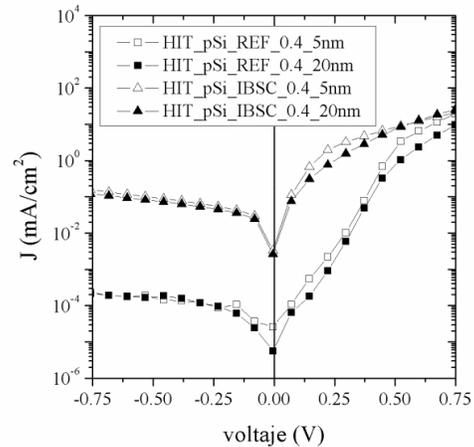


Fig.4.20 Influencia del espesor de la capa intrínseca en la característica I-V en condiciones de oscuridad de las muestras HIT_pSi_0.4.

La figura 4.19 muestra una comparativa de las características I-V medidas en condiciones STC de iluminación para dos espesores distintos de la capa intrínseca. La respuesta de la referencia muestra un incremento de la V_{oc} cuando la capa intrínseca aumenta. Se pueden encontrar en la literatura trabajos relacionados con la influencia del espesor de la capa intrínseca en estructuras HIT que ponen de manifiesto la falta de consenso sobre el valor óptimo de este parámetro [187,188]. El aumento de este parámetro en la muestra IBSC es del 8.7 % ligeramente superior al 6.5% presentado por la muestra

REF. Este resultado reforzaría la hipótesis del efecto túnel ya que el incremento de la capa intrínseca tiene una influencia mayor en la muestra IBSC.

El incremento del espesor tiene un efecto contrario en el parámetro J_{sc} comparando la muestra REF con la muestra IBSC. Mientras el incremento de la capa intrínseca incrementa la J_{sc} de la muestra REF, la muestra IBSC presenta un decremento del 17%. A pesar de ello se puede observar como todas las respuestas tienden al mismo valor para tensiones negativas por lo que la forma S de la respuesta I-V juega un papel importante en este parámetro.

muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	I_o (A)
HIT_pSi_REF_0.4_20nm	27.34	609.15	60.38	10.32	$5.88 \cdot 10^{-10}$
HIT_pSi_IBSC_0.4_20nm	5.8	208	27.31	0.34	$6.86 \cdot 10^{-7}$

Tabla IV.3 Parámetros característicos de las células HIT_pSi_0.4_20nm.

En cuanto a la respuesta en oscuridad (figura 4.20), ambas muestras presentan un decremento del parámetro I_o por lo que el incremento de la V_{oc} de estas muestras no se puede dissociar del todo de una reducción en la recombinación.

Aplicando la relación 4.3 a los resultados presentados en las tablas IV.2 y IV.3 se obtiene que $\Delta V_{oc_{ref}} = 1.13$ y $\Delta V_{oc_{ibsc}} = 0.99$, lo que representa una desviación respecto a los $\Delta V_{oc_{medida}}$ del 7 % para la REF y del 8 % para la muestras IBSC. Lo más curioso es que el $\Delta V_{oc_{ibsc}}$ predice un decremento mientras que el $\Delta V_{oc_{medida}}$ refleja un incremento.

Aplicando la expresión 4.1 se comprueba que la $V_{oc_{teorica}}$ se desvía de la $V_{oc_{medida}}$ en un 3 % para la muestra REF y en un 29 % para la muestra IBSC. Se sospecha que la desviación de $V_{oc_{teorica}}$ en las muestras IBSC se debe a que el parámetro I_o no refleja todos los mecanismos que intervienen en la degradación de la V_{oc} de estas muestras. Esto también explicaría la incoherencia entre la $\Delta V_{oc_{ibsc}}$ calculada a partir de la I_o y el $\Delta V_{oc_{ibsc}}$ medido. Sin embargo cabe destacar que la desviación de la $V_{oc_{teorica}}$ de la muestras IBSC_20nm se reduce en 5 puntos respecto a la muestra HIT_pSi_IBSC_5nm.

IV.2.1.3. Influencia del dopado del emisor

En vistas de los resultados obtenidos se decidió realizar un nuevo experimento. En este caso se varió el dopado del emisor para determinar su influencia en el parámetro V_{oc} manteniendo el espesor

de la capa intrínseca en 5nm. De esta forma se evalúa cuál de los dos parámetros de diseño tiene más impacto en la V_{oc} . La figura 4.21 muestra un diagrama de bandas en el que se ilustra como el aumento del dopado de $n1$ a $n2$ provoca el cambio en la BC del emisor y puede facilitar que se produzca el efecto túnel. El aumento del dopado de emisor se ha conseguido aumentando la proporción de gas dopante PH_3 (fosfina) durante el depósito de esta capa.

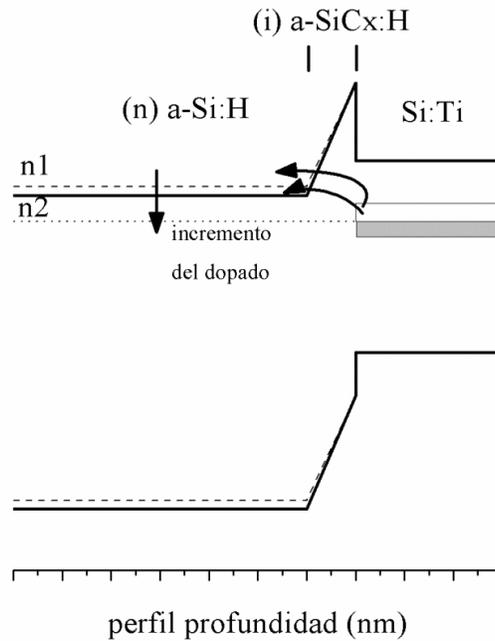


Fig.4.21 Cambios en el diagrama de bandas por la variación del dopado del emisor.

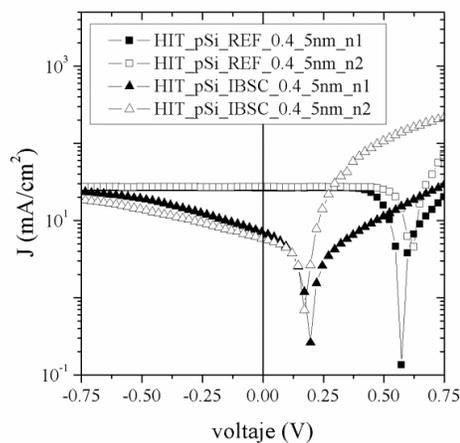


Fig.4.22 Influencia del dopado del emisor en la respuesta I-V en iluminación de las células HIT_pSi_5nm_0.4.

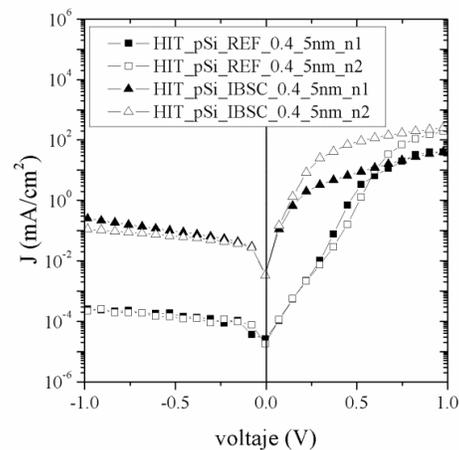


Fig.4.23 Influencia del dopado del emisor en la respuesta I-V en oscuridad de las células HIT_pSi_5nm_0.4.

La figura 4.22 presenta la respuesta I-V en iluminación de las células HIT_pSi_0.4_5nm con dos dopados de emisor diferentes. Se observa un ligero decremento de la tensión V_{oc} para la muestra IBSC con un emisor más dopado. Este comportamiento es contrario al teóricamente esperado, según el cual al aumentar el nivel de dopado debería aumentarse la V_{oc} como ocurre con la muestra de referencia.

Este decremento es del 7.3% por lo que el impacto de este parámetro es similar al impacto del espesor de la capa intrínseca. Este resultado refuerza la hipótesis del efecto túnel. La poca influencia del dopado del emisor se podría explicar por la poca diferencia en los dopados utilizados que implican una diferencia en la energía de activación inferior a 0.01 eV.

muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	I_o (A)
HIT_Si_REF_0.4_5nm_n1	26.61	572	67.98	10.51	$3.98 \cdot 10^{-9}$
HIT_Si_IBSC_0.4_5nm_n1	7	191.25	27.71	0.45	$8.27 \cdot 10^{-7}$
HIT_Si_REF_0.4_5nm_n2	27.58	613.25	72.72	12.6	$9.14 \cdot 10^{-10}$
HIT_Si_IBSC_0.4_5nm_n2	5.74	177.2	37.43	0.45	$8.47 \cdot 10^{-7}$

Tabla IV.4 Parámetros característicos de las células HIT_pSi_0.4_5nm con dos dopados de emisor diferentes.

Las respuestas en oscuridad de las muestras IBSC representadas en la figura 4.23 muestran una fuga de corriente en la región inversa de polarización que disminuye con el aumento del dopado. Esta fuga se puede asociar a la resistencia paralela del modelo circuital. De esta forma la muestra con más dopado presentaría una resistencia paralela mayor lo que explica la mejora del FF de la respuesta en iluminación de esta muestra. La tendencia del parámetro I_o en la muestra IBSC apenas sufre variación mientras que la muestra REF experimenta una reducción significativa.

Utilizando los valores I_o y J_{sc} de la tabla IV.4 se obtienen que el $\Delta V_{oc_{ref}} = 1.1$ y el $\Delta V_{oc_{ibsc}} = 0.97$ lo que significa una desviación respecto a las $\Delta V_{oc_{medida}}$ del 3 % para la REF y del 4 % para la muestras IBSC. En cuanto a la $V_{oc_{teorica}}$ de las muestras más dopadas presenta una desviación del 0.5 % para la muestra REF y del 38 % para la muestra IBSC. Esta desviación es superior al de las muestras IBSC_20nm y al de las muestras IBSC_5nm_n1. Así que se podría asociar al aumento en el efecto túnel un aumento en la desviación de la $V_{oc_{teorica}}$.

IV.2.1.4. Influencia de la resistividad del sustrato

La segunda estrategia aplicada para evaluar las causas de la degradación de la tensión V_{oc} en las muestras HIT_pSi_IBSC está relacionada con la resistividad de los sustratos utilizados. En este caso se ha decidido trabajar con sustratos de resistividad 1.7 Ωcm . El aumento de la resistividad del sustrato podría influir en la posición de la zona de conducción de la BI respecto a la BC del material huésped (c-Si). Esto a su vez podría influir en el semi-llenado de la BI reduciéndose el número de portadores de la BI disponibles para ser promovidos a la BC. La zona rallada de la figura 4.24 representaría la zona de la BI que dejaría de albergar portadores debido al aumento en la resistividad del sustrato.

Este análisis se puede relacionar con la hipótesis del escape térmico como mecanismo de degradación de la tensión V_{oc} . El aumento en la resistividad del sustrato provoca un incremento en la separación entre el nivel de fermi y la BC que dificultaría la promoción de portadores desde la BI a la BC por procesos térmicos.

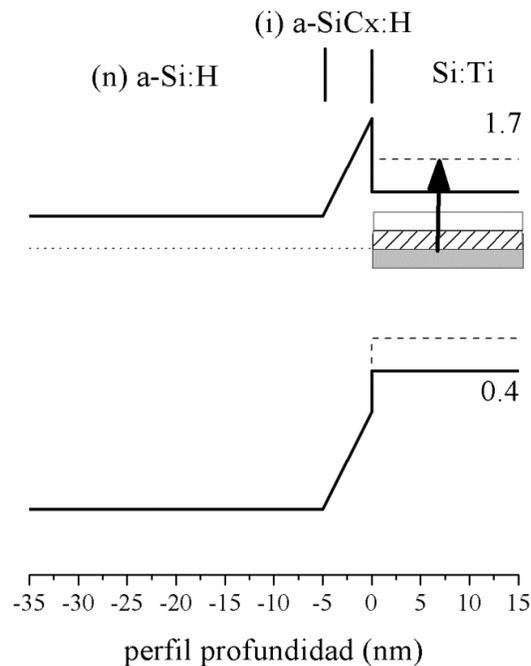


Fig.4.24 Cambio en el diagrama de bandas con una variación de la resistividad del sustrato c-Si tipo p.

La respuesta de las muestras IBSC de resistividad 1.7 Ωcm también presenta una respuesta *sub-bandgap* en la medida *EQE* (figura 4.25). Sin embargo el nivel de señal es ligeramente inferior al de la muestras IBSC de resistividad 0.4 Ωcm . Por otro lado parece que la respuesta *supra-bandgap* es mejor. Se sospecha que la resistividad del sustrato afecta a la configuración de la BI creada por la implantación de Ti.

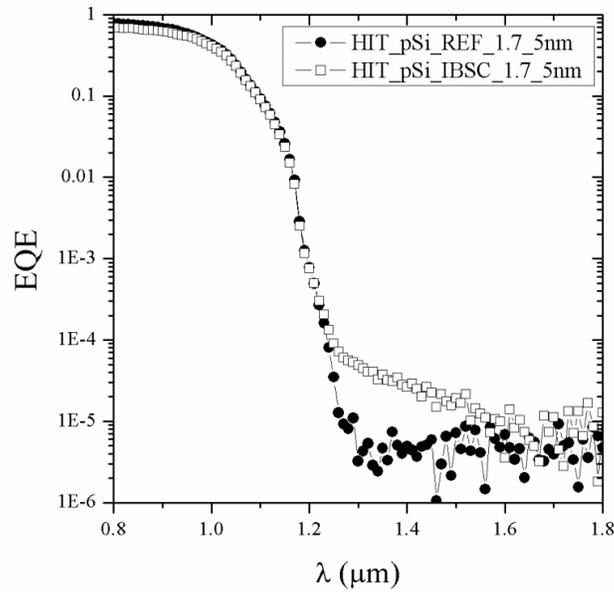


Fig.4.25 Respuesta *EQE* de las muestras con sustrato c-Si tipo p de 1.7 Ωcm y con un espesor de 5 nm de la capa (i) a-SiCx:H (medida realizada por el IES).

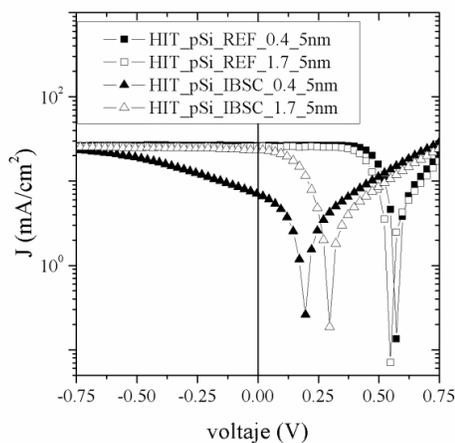


Fig.4.26 Influencia de la resistividad del sustrato en la respuesta I-V en iluminación de muestras HIT_pSi_5nm.

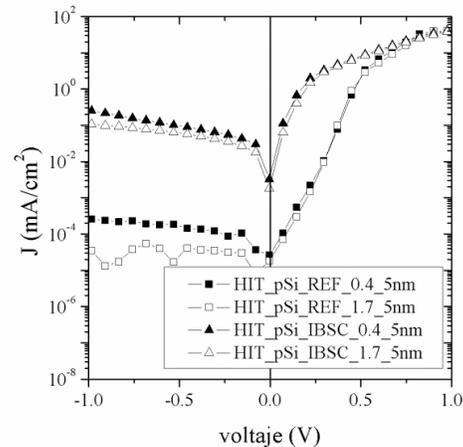


Fig.4.27 Influencia de la resistividad del sustrato en la respuesta I-V en oscuridad de muestras HIT_pSi_5nm.

La figura 4.26 muestra la respuesta I-V de las muestras HIT_pSi_5nm con sustratos de diferente resistividad. Se observa un comportamiento antagónico de las muestras IBSC y REF frente al aumento de la resistividad del sustrato. Por los mismos motivos que en el estudio del incremento del dopado del emisor, la previsión teórica de una reducción de la resistividad sería una reducción de la tensión V_{oc} , hecho que se confirma en las muestras REF. Sin embargo la muestra IBSC presenta un incremento de la V_{oc} de más del 50%. Este comportamiento es coherente con la hipótesis del escape térmico. Un

aspecto importante a destacar es que el uso de sustratos 1.7 Ωcm provoca la desaparición de la forma de S en la respuesta I-V de las muestras IBSC. Esto se podría explicar porque el cambio de resistividad reduce la altura de la barrera de potencia en la banda de conducción. La desaparición de la forma S tiene como segunda consecuencia relevante que la J_{sc} de la muestra IBSC_1.7 se aproxime hasta a un 90% de la J_{sc} de la muestra REF.

muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	I_o (A)
HIT_pSi_REF_0.4_5nm	26.61	572	67.98	10.51	$3.98 \cdot 10^{-9}$
HIT_pSi_IBSC_0.4_5nm	7	191.25	27.71	0.45	$8.27 \cdot 10^{-7}$
HIT_pSi_REF_1.7_5nm	25.76	548.25	62.69	9.18	$4.55 \cdot 10^{-9}$
HIT_pSi_IBSC_1.7_5nm	23.4	297.3	32.59	2.56	$4.56 \cdot 10^{-7}$

Tabla IV.5 Parámetros característicos de las muestras del estudio de la resistividad del sustrato.

Las respuestas en oscuridad presentadas en la gráfica 4.27 reflejan un decremento de la corriente en inversa tanto para la muestra REF como para la muestra IBSC. El parámetro I_o apenas varia en el caso de la muestra REF mientras que la muestra IBSC experimenta una reducción en un factor 2.

A partir de los valores I_o y J_{sc} de la tabla IV.5 se extrae que el $\Delta V_{ocref} = 0.98$ y el $\Delta V_{ocibsc} = 1.23$ lo que significa una desviación respecto a las $\Delta V_{ocmedida}$ del 3 % para la REF y del 31 % para la muestras IBSC. En cuanto a la $V_{octeorica}$ de las muestras con sustratos de resistividad 1.7 Ωcm presentan una desviación del 0.5 % para la muestra REF y del 18 % para la muestra IBSC. Así pues las muestras IBSC presentan un aumento en la desviación del parámetro ΔV_{ocibsc} y un decremento en la desviación de la $V_{octeorica}$ en comparación con estudios anteriores. Este resultado lo interpretamos como una transición en la relación entre los parámetros V_{oc} y I_o de las muestras IBSC. El aumento del parámetro $\Delta V_{octeorico}$ y la reducción de la desviación $V_{octeorica}$ indican un cambio de comportamiento de las muestras IBSC. Los mecanismos que refleja la I_o de las muestras IBSC se asemejan a los que representa la I_o de las muestras REF.

IV.2.1.5. Ataque de la región de alta implantación

La última estrategia aplicada está relacionada con la recombinación que introducen las colas de implantación con una concentración por debajo del límite de Mott. Para evaluar la influencia de esta región en la respuesta de los dispositivos se ha atacado con una disolución de HNO_3 dos muestras de

(p) c-Si(Ti) de diferente resistividad para eliminar los primeros 150 nm del sustrato. De esta forma se pretende evaluar el efecto en la respuesta I-V de las colas de implantación que permanecen más allá de estos 150 nm atacados.

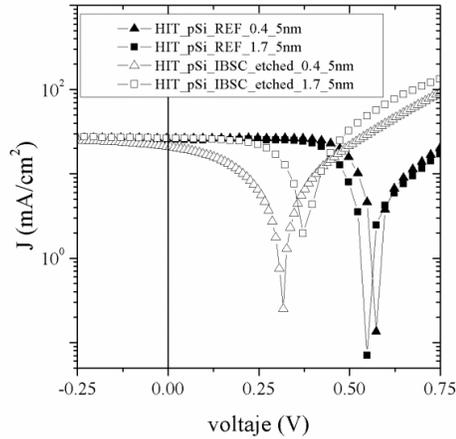


Fig.4.28 Influencia del ataque de los 150 nm más superficiales en la respuesta I-V en iluminación de muestras HIT_pSi_IBSC_5nm.

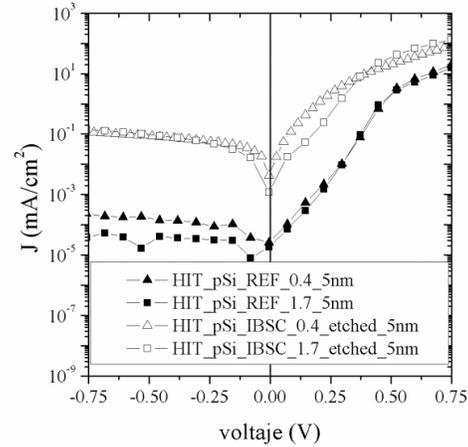


Fig.4.29 Influencia del ataque de los 150 nm más superficiales en la respuesta I-V en oscuridad de muestras HIT_pSi_IBSC_5nm.

La figura 4.28 presenta las respuestas I-V de las células fabricadas con sustratos sometidos a un ataque químico previo al proceso de fabricación. Lo primero a destacar es que desaparece la forma S de la muestras IBSC_0.4, lo que indica que la presencia de la BI también juega un papel en la presencia de esta anomalía de la respuesta I-V. Esto conlleva una J_{sc} tres veces superior a los valores obtenidos en secciones previas para muestras de resistividad 0.4 Ωcm .

muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	I_o (A)
HIT_pSi_REF_0.4_5nm	26.61	572	67.98	10.51	$3.98 \cdot 10^{-9}$
HIT_pSi_IBSC_0.4_etched_5nm	20.59	314.1	33.62	2.2	$4.64 \cdot 10^{-7}$
HIT_pSi_REF_1.7_5nm	25.76	548.25	62.69	9.18	$4.55 \cdot 10^{-9}$
HIT_pSi_IBSC_1.7_etched_5nm	26.64	379.9	54.62	5.55	$2.95 \cdot 10^{-7}$

Tabla IV.6 Parámetros característicos de las muestras del estudio del ataque del sustrato.

El valor V_{oc} de las muestras IBSC atacadas experimenta un incremento notable, especialmente en el caso de las muestras de resistividad 0.4 Ωcm implicando un incremento de hasta el 50%. Sin embargo este valor sigue siendo significativamente inferior al de las muestras REF. La V_{oc} de la muestra IBSC_0.4_etched representa un 55% del de la referencia y la muestra IBSC_1.7_etched un

70%. Esto se puede interpretar como la máxima V_{oc} que pueden alcanzar las respectivas muestras IBSC mientras exista la presencia de las colas de implantación.

En cuanto a la respuesta en oscuridad presentada en la figura 4.29 se observa como las dos muestras IBSC presentan un corriente inversa muy similar y significativamente superior al de las muestras de referencia. El parámetro I_0 de las muestras IBSC_etched es similar y dos órdenes de magnitud superior al de las respectivas referencias.

Comparando las muestras IBSC_5nm_etched con las muestras IBSC_5nm se obtiene que el $\Delta V_{oc0,4} = 1.5$ y $\Delta V_{oc1,7} = 1.05$ lo que significa una desviación respecto a las $\Delta V_{ocmedida}$ del 21 % para las muestras de resistividad 0.4 Ωcm y del 28 % para la muestras de resistividad 1.7 Ωcm . En cuanto a la $V_{oc\text{teorica}}$ se observan desviaciones del 12 % y del 1.5 % respectivamente. Estas desviaciones son las más bajas obtenidas hasta el momento para muestras IBSC.

IV.2.1.6. HIT sobre sustratos (p) c-Si(Ti). Consideraciones finales.

El gran impacto de la resistividad del sustrato en el parámetro V_{oc} invitó a explorar los parámetros de espesor de capa intrínseca y dopado del emisor con los sustratos de resistividad 1.7 Ωcm .

Las siguientes gráficas recogen la evolución de los parámetros estudiados V_{oc} , J_{sc} , I_0 y desviación de la $V_{oc\text{teorica}}$ de todas las muestras fabricadas.

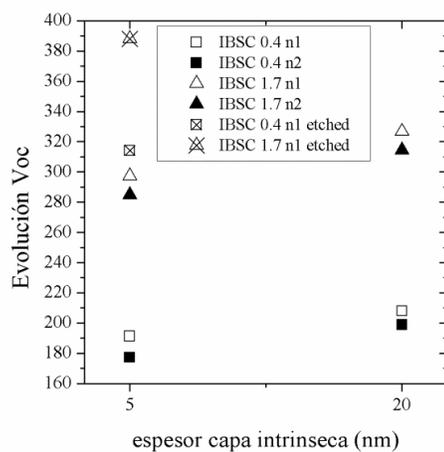


Fig.4.30 Variación de V_{oc} en función de los parámetros de diseño para las muestras IBSC.

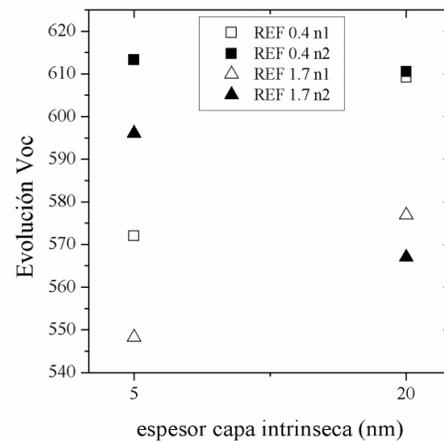


Fig.4.31 Variación de V_{oc} en función de los parámetros de diseño para las muestras REF.

A partir de las gráficas de la evolución de la V_{oc} en función de las diferentes características de las muestras se destacan las siguientes observaciones:

- Todas las muestras IBSC presentan un aumento de la V_{oc} cuando se incrementa el espesor de la capa intrínseca, independientemente de la resistividad del sustrato o del dopado del emisor. El aumento del dopado implica un decremento de la V_{oc} en todos los casos. Estas dos observaciones refuerzan la hipótesis de la presencia del efecto túnel.
- La utilización de sustratos más resistivos provoca un aumento significativo de la V_{oc} de las muestras IBSC en todos los casos. Este comportamiento avalaría la hipótesis del escape térmico.
- El tendencia de la V_{oc} con respecto al espesor de la capa intrínseca en las muestras REF con un emisor menos dopado (n1) es similar al de las muestras IBSC. Esto se podría interpretar como que el efecto túnel tiene menos presencia en estas muestras. Sin embargo cabe destacar que el incremento de la V_{oc} de las muestras IBSC de dopado n1 es superior al 8.5 % mientras que en las muestras REF es del 5.5 %.
- Las muestras IBSC atacadas presentan una tensión V_{oc} del 54 % para resistividades de 0.4 Ωcm y del 70 % para resistividades de 1.7 Ωcm respecto a las muestras REF de las mismas características. Esto se podría entender como la máxima tensión V_{oc} alcanzable por las muestras IBSC debido a la presencia de las colas de implantación.

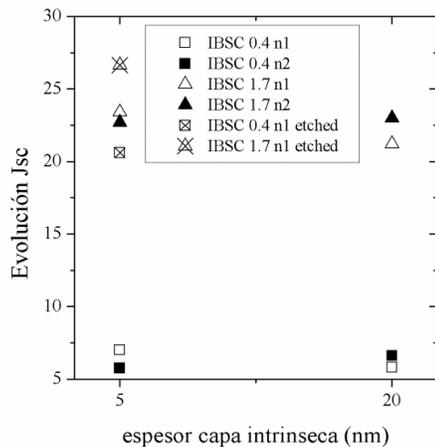


Fig.4.32 Variación de J_{sc} en función de los parámetros de diseño para las muestras IBSC.

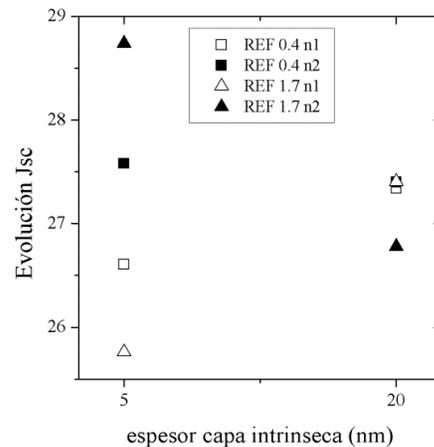


Fig.4.33 Variación de J_{sc} en función de los parámetros de diseño para las muestras REF.

A partir de los resultados obtenidos en la extracción del parámetro J_{sc} se derivan las siguientes apreciaciones:

- La variación del parámetro J_{sc} en las muestras IBSC es especialmente significativo en comparación con las muestras REF. Las muestras REF_n1 experimentan un incremento de la J_{sc} con el aumento de la capa intrínseca. Todo lo contrario de lo que sucede con las muestras REF_n2. Estas tendencias de las muestras REF son totalmente antagónicas al comportamiento de las muestras IBSC.
- Las muestras IBSC con sustratos más resistivos presentan en todos los casos valores J_{sc} significativamente superiores independientemente del dopado del emisor. Este resultado se asocia directamente a la desaparición de la forma S en la respuesta I-V de estas muestras.
- Las muestras atacadas presentan una J_{sc} superior, especialmente en las muestras de resistividad 0.4 Ωcm . Este hecho se asocia de nuevo a la desaparición de la forma S.

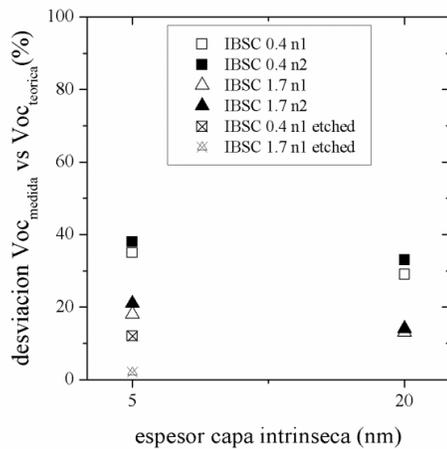


Fig.4.34 Desviación de la tensión $V_{oc\text{teórica}}$ de la $V_{oc\text{medida}}$ en función de los parámetros de diseño para las muestras IBSC.

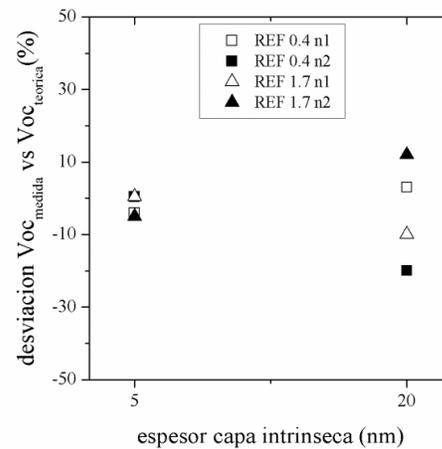


Fig.4.35 Desviación de la tensión $V_{oc\text{teórica}}$ de la $V_{oc\text{medida}}$ en función de los parámetros de diseño para las muestras REF.

Antes de realizar el análisis de la evolución del parámetro I_o es importante observar como se ajusta la tensión $V_{oc\text{medida}}$ a la $V_{oc\text{teórica}}$ calculada utilizando la expresión 4.1 y aplicando nuestro criterio de extracción de la I_o :

- El ajuste funciona extraordinariamente bien para las muestras REF con un espesor de la capa intrínseca de 5nm independientemente del dopado o la resistividad el sustrato. Las muestras REF que presentan mayor desviación son las REF_20nm con un emisor más dopado (n2). Las muestras REF_20nm_n1 presentan desviaciones inferiores al 10 %. El signo positivo o negativo de la desviación indica si la $V_{oc\text{teórica}}$ es superior o inferior a la $V_{oc\text{medida}}$.
- Todas las muestras IBSC presentan una $V_{oc\text{medida}}$ inferior a la $V_{oc\text{teórica}}$ prevista. Las muestras IBSC que presentan una desviación menor son las atacadas. Se podría decir que la

eliminación de la capa con dopado elevado conlleva un mejor ajuste en la relación $V_{oc}-I_o$ según nuestro criterio. Se observa una gran desviación en las muestras IBSC con sustratos menos resistivos ($0.4 \Omega\text{cm}$).

- Las muestras IBSC_1.7_20nm presentan una desviación muy parecida al de las muestras REF_1.7_20nm.

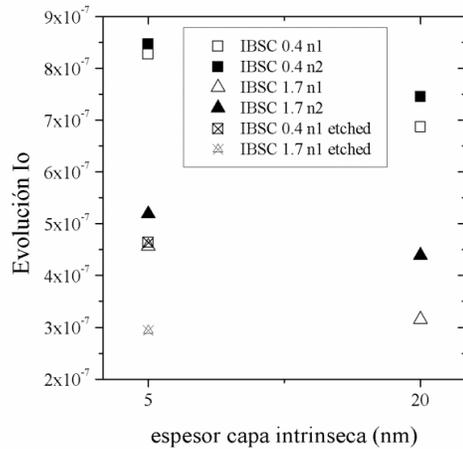


Fig.4.36 Variación de I_o en función de los parámetros de diseño para las muestras IBSC.

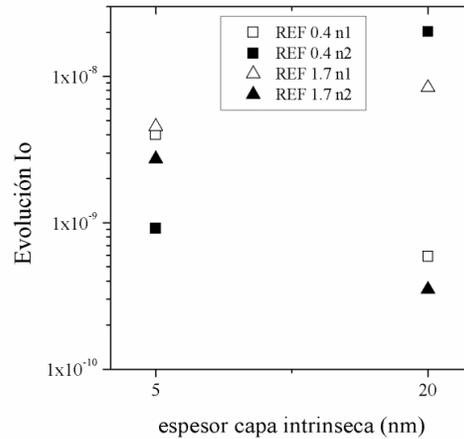


Fig.4.37 Variación de I_o en función de los parámetros de diseño para las muestras REF.

El análisis de la evolución del parámetro I_o puede ayudar a entender el comportamiento de la tensión V_{oc} . Así pues, a partir de las gráficas 4.36 y 4.37 se establecen las siguientes relaciones:

- Las muestras atacadas IBSC_0.4 presentan un valor I_o superior en dos órdenes de magnitud respecto a las muestras REF_0.4, muestras todas ellas que han presentado una desviación de la $V_{oc\text{teórica}}$ muy pequeña. Se podría concluir que la V_{oc} de las muestras IBSC_0.4 atacadas está limitada por el parámetro I_o . El ataque de las muestras IBSC no reduce significativamente el valor de I_o .
- La utilización de sustratos más resistivos ($1.7 \Omega\text{cm}$) provoca un ligero decremento de parámetro I_o en las muestras IBSC_20nm. Sin embargo el incremento de la V_{oc} de estas muestras es superior al 50% respecto a las IBSC_20nm_0.4. La desviación de la $V_{oc\text{teórica}}$ de las muestras IBSC_1.7_20nm es significativamente menor que el de las muestras IBSC_0.4_20nm no atacadas y parecido al de las muestras REF_1.7_20nm.

Los mejores resultados reportados en células solares de BI han sido obtenidos en células solares de AlGaAs/GaAs con incorporación de matrices de QDs de InGaAs. En estos dispositivos han sido reportadas eficiencias de un 18% [190].

Con excepción de este tipo de células solares de BI, las eficiencias obtenidas hasta la fecha en otro tipo de células solares de BI medidas en condiciones STC no superan el 1 %. Se han investigado compuestos del tipo HMAs (*highly mismatched alloys*), basados en materiales III-V y II-IV, donde se han reemplazado aniones de los grupos V o VI por N y O isovalentes respectivamente [38,43]. Los mejores resultados obtenidos en la eficiencia de estas células solares están en torno al 1% [45]. También se han fabricado IBSC de GaAs con incorporación de Ti que han reportado valores de eficiencia aún menores [191]. Las células de BI presentadas en este capítulo han mostrado eficiencias del 2.5%.

IV.2.2. Dispositivos fotovoltaicos sobre sustratos c-GaAs tipo *p*

Este apartado recoge todo el trabajo relacionado con las estructuras desarrolladas sobre sustratos c-GaAs de tipo *p*. El desarrollo de estas estructuras tiene como objetivo incorporar las capas GaAs(Ti) descritas en el capítulo II. Aunque los resultados relacionados con estas capas no han sido concluyentes, los experimentos que se presentan ofrecen una primera aproximación útil para futuros trabajos relacionados con la incorporación de capas delgadas de un material de BI en estructuras HIT.

La dificultad de depositar capas delgadas de GaAs con suficiente calidad para funcionar como emisores utilizando la técnica de *sputtering* sugirió considerar el depósito de capas de a-Si por PECVD para crear la unión *pn*.

Los sustratos utilizados son obleas comerciales de c-GaAs con un nivel moderado de dopado de aproximadamente 10^{17} cm^{-3} , de orientación $\langle 100 \rangle$ y con un espesor de 625 μm .

IV.2.2.1. HIT (*p*) c-GaAs. Parámetros de diseño

El esquema de la primera estructura fabricada sobre sustratos (*p*) c-GaAs se presenta en la figura 4.38. Esta estructura sigue el mismo esquema que las estructuras HIT de silicio. A continuación se detallan las diferencias relevantes de esta estructura respecto a las HIT de silicio descritas en la sección previa:

- Sustitución del sustrato (*p*) c-Si por el sustrato (*p*) c-GaAs.
- Incorporación de los contactos óhmicos sobre p-GaAs desarrollados en el capítulo III.
- Se ha dejado de incorporar la capa pasivante trasera a-SiC_x:H.
- La capa intrínseca (*i*) a-SiC_x:H y el emisor (*n*) a-Si:H han sido depositados con las mismas condiciones que las utilizadas en las células HIT de Si presentadas en el apartado anterior.

Se ha elegido c-GaAs como sustrato pensando en la incorporación de las capas GaAs(Ti). El interés en determinar si la región espectral del coeficiente de absorción entre 1.1 – 1.4 eV de estas capas puede contribuir a la corriente fotogenerada fue la base para la elección de materiales con un *bandgap* superior a 1.4 eV. De esta forma cualquier respuesta del dispositivo en la medida *EQE* por debajo de 1.4 eV podría relacionarse con la presencia de la BI.

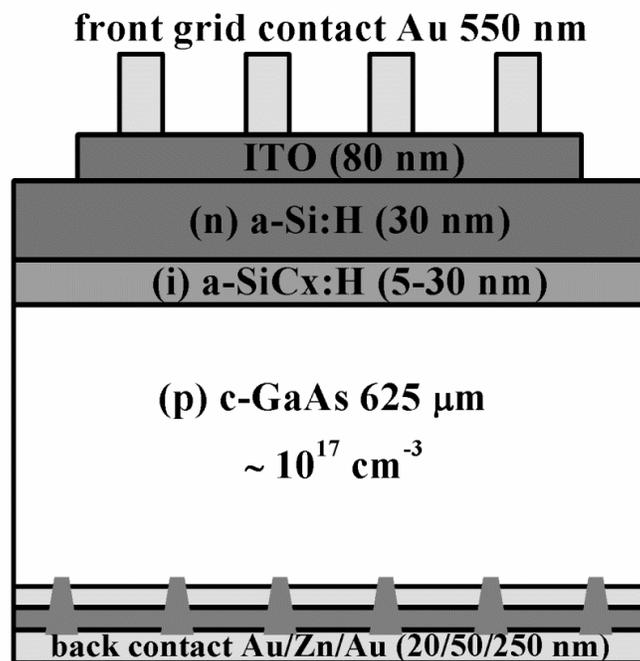


Fig.4.38 Esquema de la estructura HIT sobre sustratos de c-GaAs tipo p.

Nombre	Espesor capa	Observaciones
muestra	(i) a-SiCx:H (nm)	modificaciones
HIT_pGaAs__5nm	5	
HIT_pGaAs_10nm	10	aumento capa (i)
HIT_pGaAs_20nm	20	aumento capa (i)
HIT_pGaAs_30nm	30	aumento capa (i)
HIT_pGaAs_30nm_n1	30	emisor dopado n1
HIT_pGaAs_30nm_n2	30	aumento dopado emisor (n2)

Tabla IV.7 Diferencias características de las células HIT_pGaAs.

Los pasos de fabricación de esta estructura son los mismos que los presentados en la sección anterior con la diferencia de la parte trasera del dispositivo. En este caso la capa pasivante trasera no ha sido incluida y el contacto óhmico está formado por una multi-estructura metálica de Au/Zn/Au (20nm/50nm/250nm) depositada por *sputtering*. Posteriormente un proceso de *laser-firing* consigue formar el contacto óhmico (capítulo III). Al igual que en la sección anterior, el contacto posterior es el último paso del proceso de fabricación. La tabla IV.7 recoge todas las muestras fabricadas para el análisis de esta sección.

La figura 4.39 muestra la respuesta I-V en condiciones de luz y oscuridad de la muestra HIT_pGaAs_5nm. La densidad de corriente de cortocircuito es de 11.8 mA/cm², menos de la mitad de la máxima teórica para el c-GaAs (29.6 mA/cm²). Sin embargo este valor puede ser considerado suficientemente significativo como para evaluar el impacto de la incorporación de capas de material de BI. La tensión V_{oc} es aproximadamente 400 mV. Este valor tan bajo se debe probablemente a problemas de recombinación en la interfaz a-SiCx:H/ c-GaAs. No hay que olvidar los desajustes entre estos materiales, ya sean los producidos por unir compuestos con diferentes elementos constituyentes, o por las diferencias en las propiedades de los materiales como el parámetro de red o el coeficiente de expansión térmica.

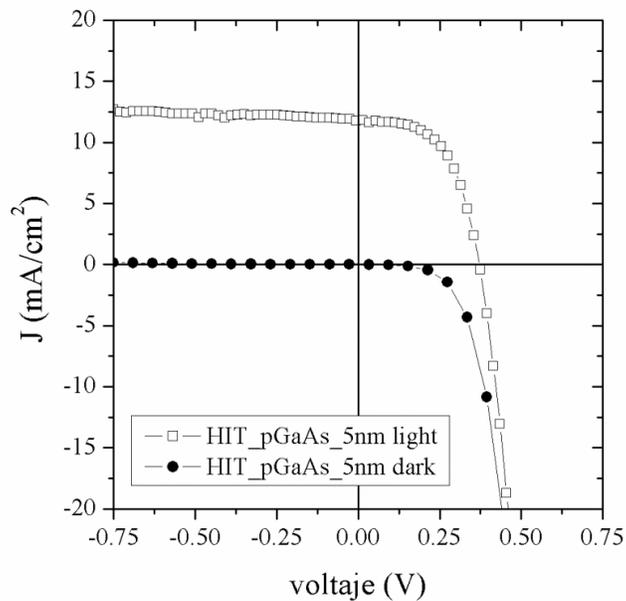


Fig.4.39 Respuesta I-V en condiciones de luz y oscuridad de la muestra HIT_pGaAs_5nm.

La tabla IV.8 muestra los parámetros característicos de la muestras HIT_pGaAs_5nm extraídos a partir de las medidas I-V. La extracción del parámetro I_0 se ha realizado utilizando el mismo criterio que en la sección previa. En este caso el factor de idealidad con el que se ha trabajado es $n_d = 1.5$.

Nombre	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	I_0	$V_{oc\text{teórica}}$
muestra	(mA/cm ²)	(mV)	(%)	(%)	(A)	(mV)
HIT_pGaAs_5nm	11.8	371.5	55.76	2.46	$2.31 \cdot 10^{-7}$	364.43

Tabla IV.8 Parámetros característicos de la célula HIT_pGaAs_5nm.

Se aprecia como la tensión $V_{oc\text{teórica}}$ solo se desvía un 3% de la $V_{oc\text{medida}}$. Por consiguiente, se puede considerar que la expresión 4.1 utilizada para relacionar el parámetro I_o con V_{oc} también funciona aceptablemente bien en esta estructura.

Una vez demostrado el comportamiento fotovoltaico de esta heterounión se llevó a cabo un estudio centrado en los parámetros de diseño. El primer parámetro analizado fue el espesor de la capa intrínseca. Los resultados de este estudio serán utilizados para determinar el espesor de la capa de material de BI que se incorporará en las siguientes secciones. Este estudio es muy importante ya que los resultados del mismo permitirán establecer el máximo espesor de material de BI que será incorporado. Es obvio que cuanto mayor sea este espesor, mayor impacto tendrá en las características del dispositivo, facilitando la observación de la presencia de BI.

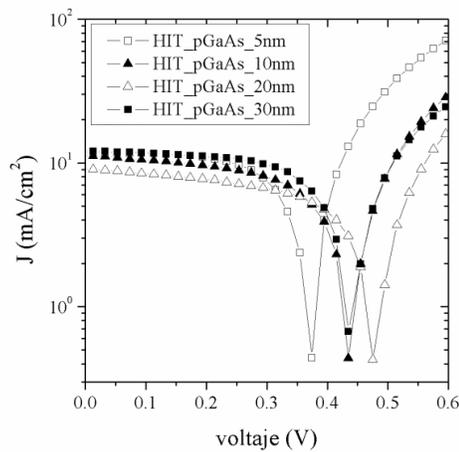


Fig.4.40 Influencia del espesor de la capa intrínseca en la I-V en iluminación de las muestras HIT_pGaAs.

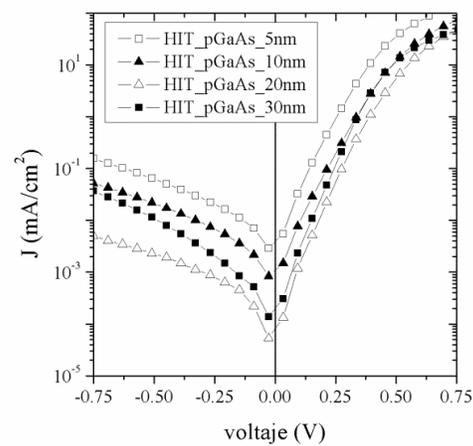


Fig.4.41a Influencia del espesor de la capa intrínseca en la I-V en oscuridad de las muestras HIT_pGaAs.

La figura 4.40a recoge las respuestas I-V en iluminación de muestras con distintos espesores de la capa intrínseca. Se observa un claro aumento de la tensión V_{oc} a medida que se incrementa el espesor de la capa (i) a-SiC_x:H hasta 20 nm. Esta tendencia se invierte con la muestra HIT_pGaAs_30nm. Por otro lado, el parámetro J_{sc} parece no seguir una tendencia clara.

Los parámetros característicos de estas muestras están en la tabla IV.9. La muestra HIT_pGaAs_20nm presenta la V_{oc} más elevada, lo que va acompañado de los valores más bajos de FF y J_{sc} . Se sospecha que el empeoramiento de estos parámetros está relacionado con algún problema en el proceso de fabricación.

El parámetro I_o sigue una tendencia inversa al de la tensión V_{oc} . Las desviaciones de la tensión $V_{oc\text{teórica}}$ están por debajo del 5% excepto en el caso de la muestra HIT_pGaAs_20nm cuya

desviación es del 10%. Este aumento en la desviación de esta muestra refuerza la hipótesis de un problema en el proceso de fabricación.

Nombre muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	I_o (A)	$V_{oc\text{teorica}}$ (mV)
HIT_pGaAs_5nm	11.8	371.5	55.76	2.46	2.31*10 ⁻⁷	364.43
HIT_pGaAs_10nm	11.30	438.75	48.32	2.4	4.45*10 ⁻⁸	426.14
HIT_pGaAs_20nm	9.10	480	47	2.06	2.7*10 ⁻⁹	525.78
HIT_pGaAs_30nm	12.12	440	54.13	2.93	1.97*10 ⁻⁸	460.24

Tabla IV.9 Parámetros característicos de las células HIT_pGaAs utilizadas en el estudio de la influencia del espesor de la capa (i) a-SiCx:H.

En este punto se decidió fijar el espesor de la capa intrínseca de esta estructura entre 20 – 30 nm. Los bajos valores de V_{oc} obtenidos motivaron el siguiente experimento relacionado con el dopado del emisor. La tensión máxima teórica V_{oc} depende, entre otros factores, del nivel de dopado de los materiales p y n , por consiguiente con la intención de aumentar este parámetro se fabricó una muestra con una capa intrínseca de 30 nm y un emisor más dopado (n_2).

En la figura 4.42 se muestra la respuesta en condiciones de iluminación de dos muestras con dopados de emisor diferentes. El emisor de dopado n_1 fue depositado con un flujo de 1 % de PH₃ mientras que el emisor de dopado n_2 utilizó un 1.5 % de flujo de PH₃. Se puede observar como incrementa ligeramente el valor del parámetro V_{oc} para el dopado n_2 , mientras que la J_{sc} sufre una ligera disminución.

Nombre muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	I_o (A)	$V_{oc\text{teorica}}$ (mV)
HIT_pGaAs_30nm_n1	12.12	440	54.13	2.93	1.97*10 ⁻⁸	460.24
HIT_pGaAs_30nm_n2	12.08	456.5	53.08	2.94	3.52*10 ⁻⁸	437.25

Tabla IV.10 Parámetros característicos de las células HIT_pGaAs_30nm utilizadas en el estudio de la influencia del dopado del emisor.

La respuesta en oscuridad no muestra un ligero aumento de la corriente en inversa para la muestra HIT_pGaAs_30nm_n2 que podría explicar el ligero decremento del parámetro FF . El aumento del dopado provoca un ligero aumento del parámetro I_o . La desviación de la $V_{oc\text{teorica}}$ se mantiene por debajo del 5%.

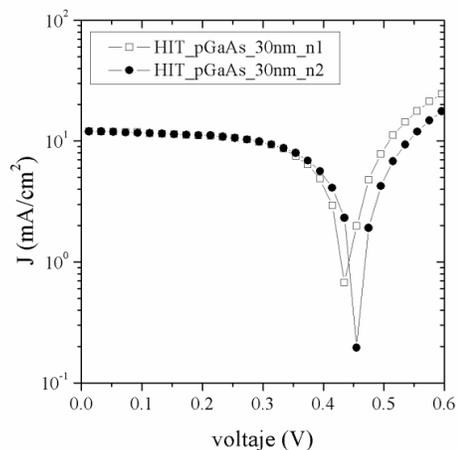


Fig.4.42 Influencia del dopado del emisor en la I-V en iluminación de las muestras HIT_pGaAs_30nm.

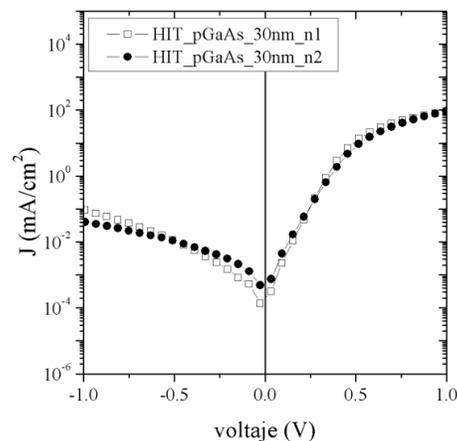


Fig.4.43 Influencia del dopado del emisor en la I-V en oscuridad de las muestras HIT_pGaAs_30nm.

El depósito del emisor por medio de la PECVD no permite continuar aumentando el dopado, lo que significa que esta estrategia no puede ofrecer seguir aumentando la V_{oc} . De hecho los dopados con los que se trabaja están en el límite de saturación de dopado de emisores n depositados por PECVD como se reporta en la literatura [63].

La parte final del estudio de esta sección se centra en el análisis de las respuestas EQE de estas muestras. La respuesta EQE puede aportar información sobre las regiones del dispositivo que presentan problemas de colección. Así pues, en la región de bajas longitudes de onda se evalúan las pérdidas ópticas (reflectancia) y los problemas de colección en el emisor. De la respuesta en la zona central del rango espectral se puede obtener información sobre la colección en la zona de carga espacial y el *bulk*. En la región de altas longitudes de onda se evalúan las pérdidas por no absorción de la luz y problemas de colección en la parte posterior del dispositivo.

En la gráfica 4.44 se presenta la medida EQE de la muestra HIT_pGaAs_5nm para diferentes condiciones de iluminación. La medida “luz mono” se ha realizado únicamente con la fuente de luz monocromática mientras que la medida “luz mono + luz blanca” se ha realizado con dos fuentes de luz simultáneas, la fuente monocromática y una fuente de luz blanca que abarca el espectro completo del rango de medida. Se observa que no existen diferencias entre las diferentes medidas. Este resultado indica que los procesos de colección no dependen del nivel de inyección y por consiguiente los tiempos de vida no dependen de la concentración del exceso de portadores libres fotogenerados. Estas medidas se han realizado para una polarización del dispositivo de -1 V.

La figura 4.45 refleja el impacto del aumento del espesor de la capa intrínseca en la respuesta EQE .

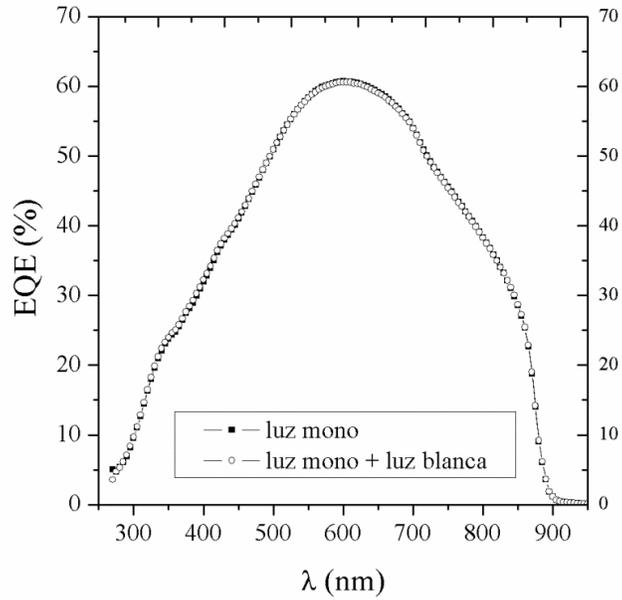


Fig.4.44 Respuestas *EQE* de la muestra *HIT_pGaAs_5nm* para dos condiciones de iluminación diferentes.

La baja respuesta en la medida *EQE*(%) (< 50 %) junto con los bajos valores de V_{oc} obtenidos, ponen de manifiesto la baja calidad de la interfaz que se obtiene al unir estos materiales ((i) a_SiCx:H y c_GaAs). El aumento del espesor mejora ligeramente la recolección en la interfaz.

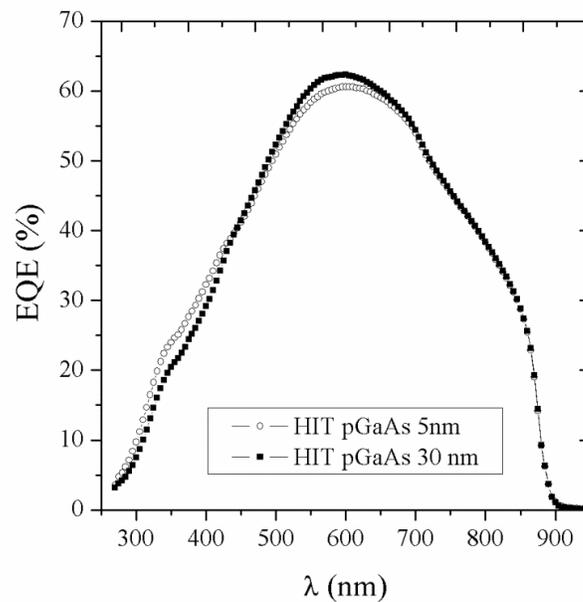


Fig.4.45 Influencia del espesor de la capa intrínseca en la respuesta *EQE* de las muestras *HIT_pGaAs*.

IV.2.2.2. HIT (p) c-GaAs. Incorporación de capas GaAs(Ti).

Una vez demostrado y analizado el comportamiento fotovoltaico de la estructura presentada en la sección previa, quedan asentadas las bases para el estudio del impacto de la incorporación, en esta estructura, de las capas GaAs(Ti) descritas en el capítulo II.

La figura 4.46 muestra un esquema de la estructura modificada para la incorporación de las capas GaAs(Ti). El espesor de la capa de GaAs(Ti), depositada por *sputtering*, ha variado entre 5 – 10 nm para evaluar el impacto de la absorción de esta capa en el parámetro J_{sc} y en la medida de *EQE*. Por otro lado se ha trabajado con distintas temperaturas de depósito de la capas GaAs(Ti) (200 y 300 °C) para analizar el impacto de las características de estas capas, especialmente el contenido de Ti que, como ha quedado reflejado en el capítulo II, está condicionado por la temperatura de depósito.

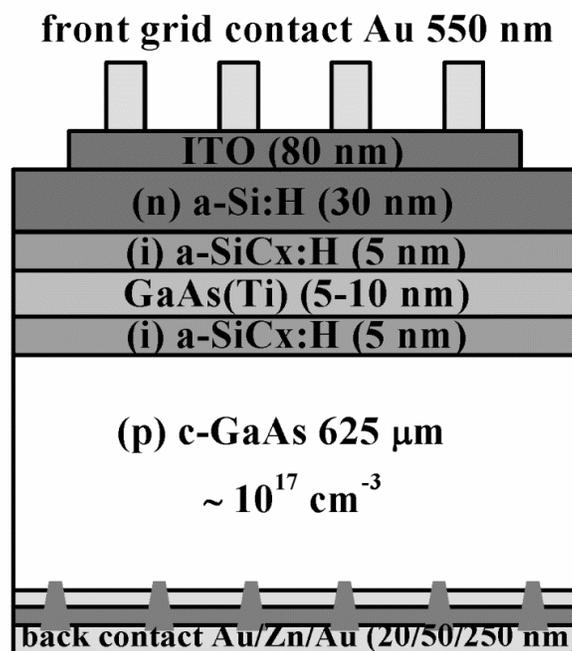


Fig.4.46 Esquema de la estructura desarrollada en esta sección para evaluar el impacto de la incorporación de la capa GaAs(Ti).

La secuencia de procesos, que intervienen en la fabricación de esta estructura, se detalla a continuación:

1. **Limpieza inicial:** Las muestras se someten a un baño de ultrasonidos en acetona seguido de un baño de ultrasonidos en isopropanol y un secado con N_2 .
2. **Depósito de la primera capa (i) a-SiCx:H:** Las muestras limpias se introducen en la cámara del equipo PECVD para el depósito de la capa (i) a-SiCx:H (5 nm). El depósito de esta capa se realiza a 300 °C teniendo en cuenta la temperatura máxima de depósito de las capas GaAs(Ti) (300°C). Las condiciones de depósito de estas capas están detalladas en el capítulo II.

3. **Depósito de capas GaAs(Ti):** Para realizar este paso, se extraen las muestras de la cámara después del paso 2 y se introducen en la cámara de vacío del equipo de *sputtering*. Se han depositado capas de dos espesores (5 y 10 nm) y a dos temperaturas diferentes (200 y 300 °C) para distintas muestras. La influencia de la temperatura de depósito de estas capas se describe en el capítulo II.
4. **Depósito de capas activas en la parte frontal:** Después del paso 3 las muestras se introducen nuevamente en la cámara del equipo PECVD para el depósito de las capas de silicio amorfo. El depósito de la segunda capa (i) a-SiC_x:H (5 nm) y la capa (n) a-Si:H (30 nm) se realiza de forma consecutiva, sin sacar las muestras de la cámara de vacío. La temperatura del sustrato durante estos depósitos se mantiene por debajo de los 200 °C para no alterar las capas GaAs(Ti) depositadas. El capítulo II describe las propiedades de estas capas de silicio amorfo.
5. **Depósito de la capa ARC:** Después de los depósitos realizados por PECVD, las muestras se introducen de nuevo en la cámara del equipo de *sputtering* para realizar el depósito de la capa de ITO. Esta capa cumple la función de ARC. El espesor de esta capa es el mismo que en estructuras anteriores.
6. **Definición del área activa frontal:** En la figura 4.11 presentada en la sección IV.2.1.1 se muestra la secuencia de procesos que intervienen en este paso.
7. **Depósito del contacto óhmico frontal:** La secuencia de procesos que intervienen en este paso se ilustra en la figura 4.12 presentada en la sección IV.2.1.1. El diseño de la malla y el espesor del Au depositado por *sputtering* es el mismo que en estructuras anteriores.
8. **Depósito del contacto posterior:** El último paso consiste en el depósito por *sputtering* de la multi-estructuras metálica Au/Zn/Au que constituye el contacto óhmico trasero del dispositivo. El proceso posterior de *laser-firing* crea el contacto óhmico. La malla de puntos dibujada por el láser se basa en las conclusiones extraídas en la sección III.2.3.2.3.

Nombre	Espesor capa GaAs(Ti)	Temperatura
Muestra	(nm)	depósito (°C)
HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C	5	200
HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_300C	5	300
HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_10nm_200C	10	200
HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_10nm_300C	10	300

Tabla IV.11 Características diferenciadoras de las muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti).

En la Tabla IV.11 se especifican las características diferenciadoras de las muestras fabricadas. Estas muestras han servido para analizar el impacto del espesor y la temperatura de depósito de las capas GaAs(Ti) depositadas por *sputtering*.

La representación semi-logarítmica de la respuesta I-V medida en condiciones de iluminación y oscuridad presentada en la figura 4.47 corresponde a la muestra HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C. Lo primero a destacar es el claro comportamiento fotovoltaico del dispositivo manifestado por un valor J_{sc} distinto de cero y una V_{oc} entorno a 370 mV. Por otro lado, la respuesta en oscuridad revela un problema de fugas con la corriente inversa.

La respuesta lineal I-V de la muestra HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C representada en la figura 4.48 pone de manifiesto la forma S de esta respuesta. Este comportamiento es mucho más pronunciado que en muestras anteriores. Está claro que esta estructura presenta problemas probablemente relacionados con las barreras de potencial creadas por la unión de materiales con distintos *gaps* (p) c-GaAs (1.4 eV)/(i) a-SiC_x:H (~1.8 eV)/GaAs(Ti) (~1.1 eV).

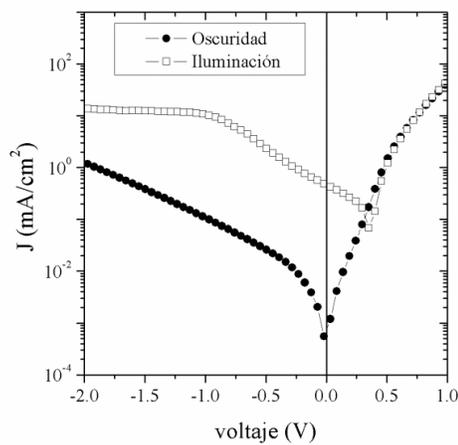


Fig.4.47 Representación semi-logarítmica I-V en condiciones de luz y oscuridad de la muestra HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C.

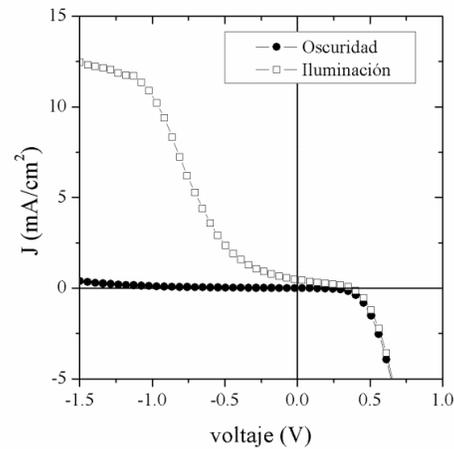


Fig.4.48 Respuesta I-V en condiciones de luz y oscuridad de la muestra HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C.

El comportamiento en forma de S de la respuesta I-V se manifiesta en las 4 muestras fabricadas para el estudio realizado en esta sección (figura 4.49). Un efecto observado en el comportamiento de todas las muestras fabricadas es que el aumento del espesor y la temperatura de depósito de la capa de GaAs(Ti) provoca que el punto de inflexión de la forma S de la respuesta I-V se desplace hacia tensiones más negativas, y por tanto se aleje del comportamiento deseado. Analizando la representación semi-logarítmica de las respuestas en iluminación de la figura 4.50, se aprecia un incremento de la tensión V_{oc} con el incremento del espesor de la capa GaAs(Ti).

La presencia de este comportamiento no deseado puede cuestionar el valor de los parámetros característicos extraídos. Algunas referencias de la literatura que tratan el fenómeno de la forma S en las respuestas I-V de las HIT de Si revelan que la presencia de esta anomalía no afecta al valor de la V_{oc} [184,185]. Sin embargo otros trabajos demuestran que la forma S puede alterar este valor [183].

Obviamente el parámetro J_{sc} esta fuertemente afectado por esta anomalía. La tabla IV.12 resume los parámetros de estas muestras.

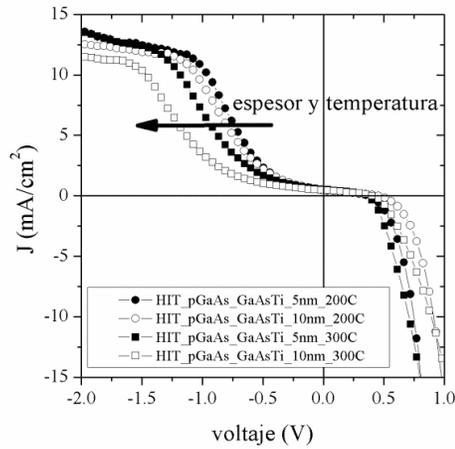


Fig.4.49 Respuesta I-V con iluminación de las muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti).

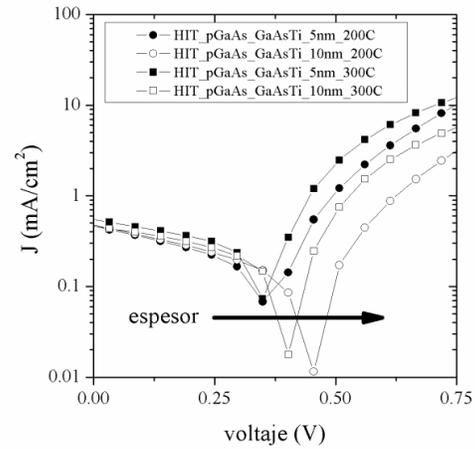


Fig.4.50 Representación semi-logarítmica I-V en condiciones de luz de las muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti).

Nombre	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	I_o
muestra	(mA/cm ²)	(mV)	(%)	(%)	(A)
HIT_pGaAs_GaAsTi_5nm_200C	0.46	371	31.59	0.05	$2.54 \cdot 10^{-8}$
HIT_pGaAs_GaAsTi_10nm_200C	0.48	450	27.21	0.06	$1.32 \cdot 10^{-8}$
HIT_pGaAs_GaAsTi_5nm_300C	0.54	362	38.68	0.07	$9.58 \cdot 10^{-9}$
HIT_pGaAs_GaAsTi_10nm_300C	0.46	408	35.43	0.06	$8.56 \cdot 10^{-9}$

Tabla IV.12 Parámetros característicos de las muestras HIT_pGaAs_GaAsTi.

El parámetro J_{sc} presenta una tendencia diferente en función de la temperatura de depósito de la capa GaAs(Ti). Para temperaturas de 200 °C se produce un incremento de este parámetro con el incremento del espesor de la capa. Sin embargo para las temperaturas de 300 °C ocurre todo lo contrario. La forma S de la respuesta I-V junto con los bajos valores medidos dificultan el análisis. El decremento de J_{sc} presentado por las muestras depositadas a 300 °C se podría deber a una densidad de defectos elevada en la capa. El análisis de la relación entre el parámetro V_{oc} e I_o de esta muestras desvela una desviación superior al 10% en la $V_{oc\text{teórica}}$ aplicando la expresión 4.1, a excepción de la muestra HIT_pGaAs_GaAsTi_5nm_300C.

En el análisis de las *EQE* de estas muestras se pone de manifiesto que aparece una variación de la respuesta al variar las condiciones de iluminación. En la gráfica 4.51 se puede observar la respuesta *EQE* de la muestra HIT_pGaAs_GaAsTi_5nm_300C cuando se ilumina solo con la luz monocromática (mono) o con luz monocromática y luz blanca (mono+bias). Se ve claramente el incremento en la respuesta cuando se utilizan dos fuentes de luz. Esto significa que los mecanismos de colección dependen de la concentración de portadores libres. Esta medida se ha realizado a una polarización de -1.5 V para trabajar con niveles más elevados de señal. Las diferencias entre las respuestas se encuentran en la zona central del rango espectral, región asociada a la interfaz. Esto sucede con las 4 muestras estudiadas en esta sección.

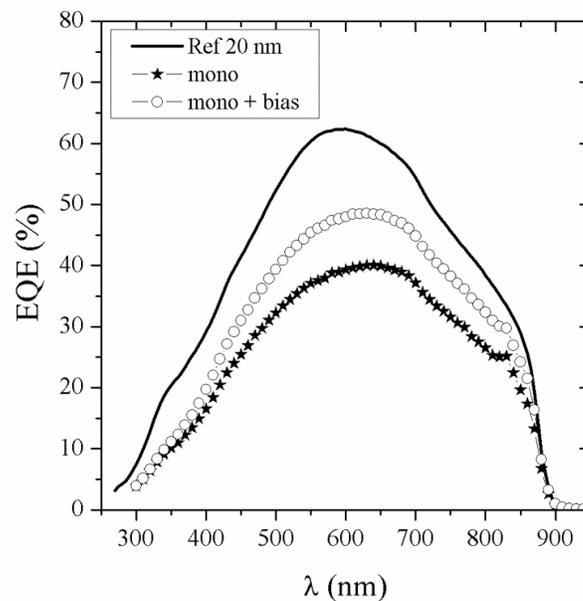


Fig.4.51 Respuesta *EQE* de la muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_300C medida con dos condiciones de iluminación: a) fuente de luz monocromática y b) fuente de luz monocromática + luz blanca.

El resultado más interesante se presenta en las figuras 4.52 y 4.53 en la que se puede observar la respuesta *EQE* de las muestras con capas de GaAs(Ti) depositadas a 200 °C con espesores diferentes (5 y 10 nm). En cada una de las gráficas se incluye la respuesta de la muestra de referencia HIT_pGaAs_20nm y la respuesta de la muestra con dos condiciones de iluminación diferentes (mono y mono + bias). Se observa en ambas muestras una ligera respuesta *sub-bandgap* por encima de la muestra de referencia. Esta respuesta *sub-bandgap* se detecta más claramente en condiciones de iluminación con dos fuentes de luz.

Estas medidas se están realizando con un equipo de mayor sensibilidad con la finalidad de contrastar los resultados y garantizar la validez de estas observaciones ya que de ser así, se justificaría

sólidamente la continuación en el estudio de los compuesto GaAs(Ti) y el desarrollo de las estructuras presentadas.

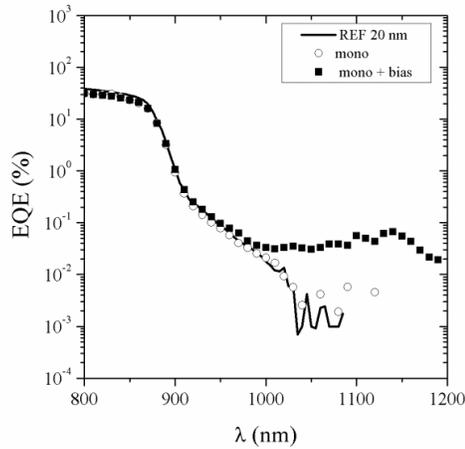


Fig.4.52 Respuesta EQE de la muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_5nm_200C medida con dos condiciones de iluminación.

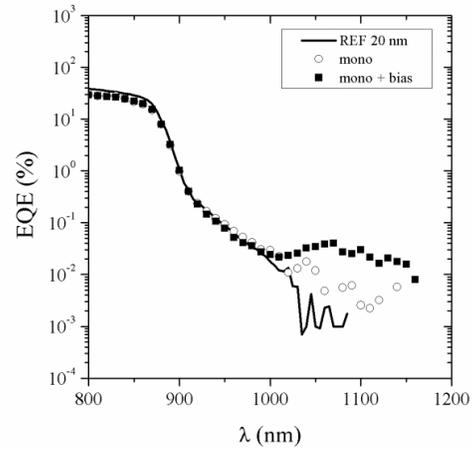


Fig.4.53 Respuesta EQE de la muestras HIT_pGaAs_GaAs(Ti)_10nm_200C medida con dos condiciones de iluminación.

IV.2.2.3 Células de hetero-uni3n sobre sustratos (p) c-GaAs.

En vista de los problemas relacionados con la forma S en la respuesta I-V de la estructura de la secci3n anterior, en esta secci3n se explora una estructura m3s sencilla que reduce el n3mero de interfaces implicadas, con la finalidad de intentar evitar, en la medida de lo posible, las barreras de potencial creadas por las diferencias en los *gaps* de los materiales.

La 3ltima estructura investigada en este trabajo con la intenci3n de incorporar capas de GaAs(Ti) se presenta en la figura 4.54. En esta estructura se han eliminado las capas (i) a-SiC_x:H situadas entre los materiales *p* y *n*. Con la finalidad de establecer comparaciones se han fabricado dos tipos de dispositivos: los considerado referencia incorporan una capa a-GaAs entre el sustrato y el emisor, los considerados IBSC incorporan en su lugar una capa GaAs(Ti).

El proceso de fabricaci3n de este dise1o sigue los mismos pasos que la estructura de la secci3n anterior a excepci3n del paso 2, que se ha omitido, y el paso 4 se ha modificado para dejar de incorporar la capa (i) a-SiC_x:H. El resto de pasos de proceso se han mantenido como fueron descritos en la secci3n anterior.

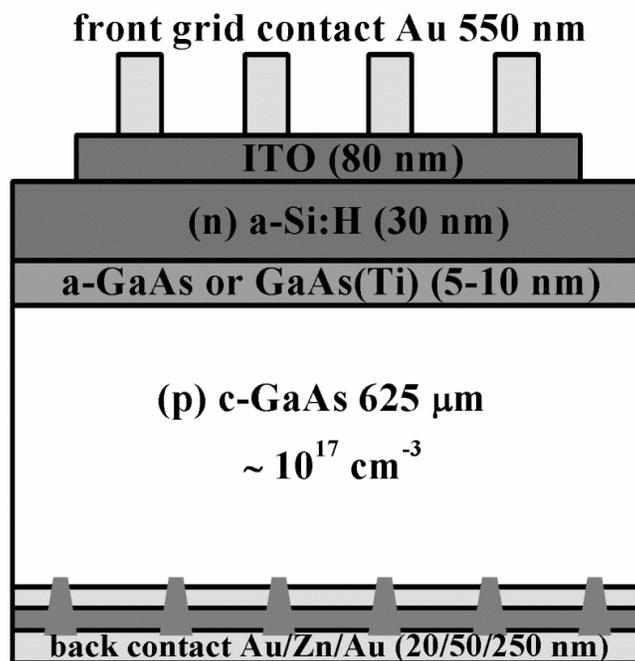


Fig.4.54 Esquema de la heterounión de a-Si/c-GaAs analizada en la sección IV.2.2.3.

Nombre muestra	Espesor (nm)	Temperatura de depósito (C)
HT_pGaAs_GaAs_5nm_200C	5	200
HT_pGaAs_GaAs_5nm_300C	5	300
HT_pGaAs_GaAs_10nm_200C	10	200
HT_pGaAs_GaAs_10nm_300C	10	300
HT_pGaAs_GaAsTi_5nm_200C	5	200
HT_pGaAs_GaAsTi_5nm_300C	5	300
HT_pGaAs_GaAsTi_10nm_200C	10	200
HT_pGaAs_GaAsTi_10nm_300C	10	300

Tabla IV.13 Características de las muestras fabricadas HT_pGaAs.

Se han fabricado 4 muestras de referencia y 4 muestras IBSC. Las diferencias entre las distintas muestras se basan en la temperatura y el espesor de las capas de GaAs. La tabla IV.13 detalla las muestras fabricadas y sus características. La asignación de estas muestras lleva el prefijo HT a diferencia de las desarrolladas en la sección anterior (HIT).

Las primeras gráficas que se presentan (figura 4.55 y 4.56) son las respuestas en iluminación y oscuridad de las muestras que incorporan capas de a-GaAs o GaAs(Ti) de 5nm de espesor y depositadas a 200 °C. Se observa en la gráfica 4.56 como la muestra que incorpora la capa GaAs(Ti) tiene una mayor V_{oc} , una J_{sc} ligeramente superior y una I_o inferior.

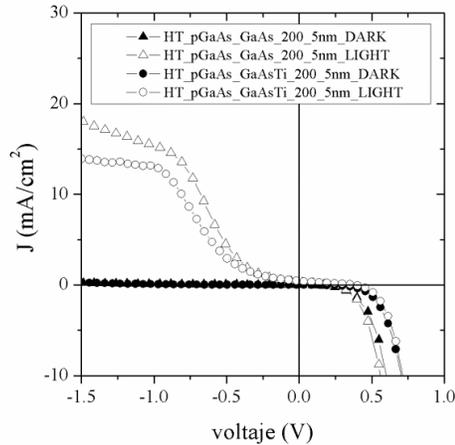


Fig.4.55 Respuesta I-V en oscuridad e iluminación de las muestras HT_pGaAs con capas de a-GaAs o GaAsTi de 5nm de espesor y depositadas a 200C.

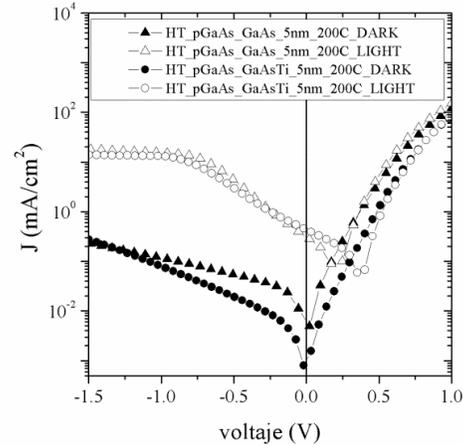


Fig.4.56 Representación semi-logarítmica de las respuestas presentadas en la figura 4.55.

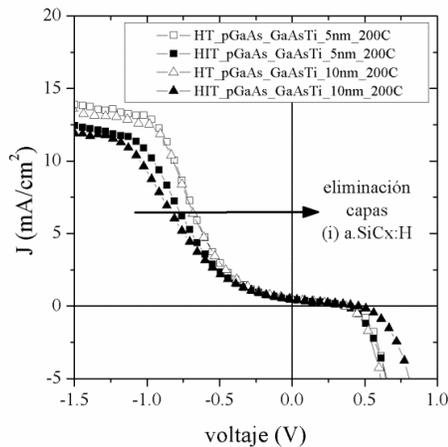


Fig.4.57 Comparativa respuestas I-V en iluminación de las muestras HIT y HT con capas de GaAs(Ti) depositadas a 200 °C.

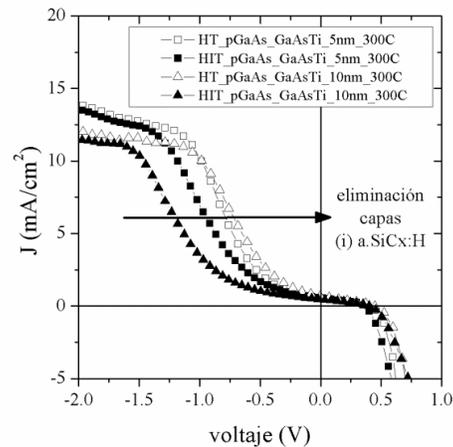


Fig.4.58 Comparativa respuestas I-V en iluminación de las muestras HIT y HT con capas de GaAs(Ti) depositadas a 300 °C.

Aunque sigue apareciendo la forma S en la respuesta I-V. La tensión a la que se encuentra el punto de inflexión de la forma S se produce a tensiones menos negativas que las presentadas por las muestras de la sección anterior (HIT_pGaAs_GaAsTi) como se observa en las gráficas 4.57. Desde este punto de vista la eliminación de las capas (i) a-SiCx:H resulta beneficiosa.

En las siguiente gráficas se evalúa el impacto de la condiciones de depósito de las capas GaAs(Ti) en las respuestas I-V en oscuridad e iluminación de las muestras HT_pGaAs_GaAsTi. En la figura 4.59 se refleja como el aumento de la temperatura de depósito y el espesor de estas capas desplaza la respuesta I-V hacia tensiones más negativas. El parámetro que más impacto tiene en este sentido es la temperatura de depósito.

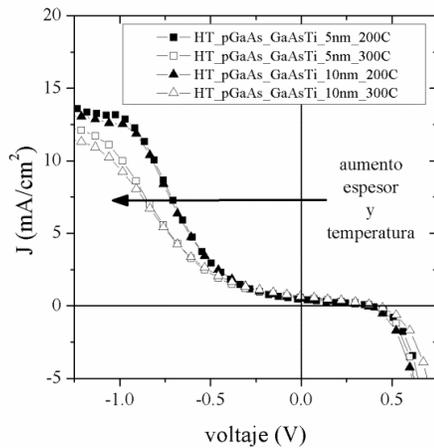


Fig.4.59 Comparativa respuestas I-V en iluminación de las muestras HT_pGaAs_GaAsTi en función del espesor y la temperatura de depósito de la capa GaAs(Ti).

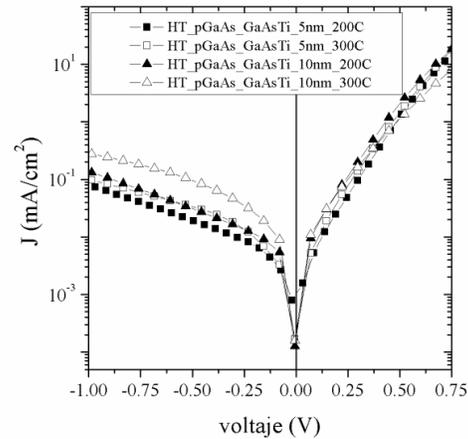


Fig.4.60 Comparativa respuestas I-V en oscuridad de las muestras HT_pGaAs_GaAsTi en función del espesor y la temperatura de depósito de la capa GaAs(Ti).

De las respuestas en oscuridad (figura 4.60) se extrae que el aumento de la temperatura de depósito y el espesor de las capas GaAs(Ti) provoca un aumento en la corriente en inversa.

Las muestras HT_pGaAs_GaAs_10nm presentan un comportamiento fotovoltaico, sin embargo problemas de no saturación en la región inversa de polarización imposibilitan establecer comparaciones con las muestras IBSC (HT_pGaAs_GaAsTi_10nm).

En cuanto a las medidas de *EQE* se destacan las respuestas de las muestras depositadas a 200 °C donde las muestras IBSC parecen presentar una respuesta *sub-bandgap* cuando son iluminadas con dos fuentes de luz que no aparecen cuando son iluminadas únicamente con la fuente monocromática.

De confirmarse estos resultados y los de la sección anterior se tendrían argumentos de peso para sospechar que las muestras GaAs(Ti) depositadas a 200 °C pueden presentar BI. Cabe recordar que según lo expuesto en el capítulo II estas muestras son las que presentaban una mayor concentración de Ti para cada una de las potencias de depósito.

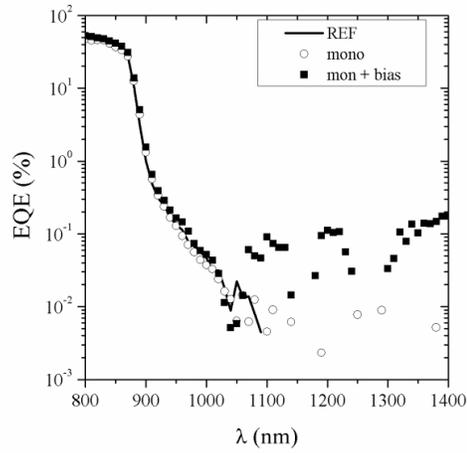


Fig.4.61 Medidas *EQE* muestra HT_pGaAs_GaAsTi_5nm_200C con diferentes condiciones de iluminación.

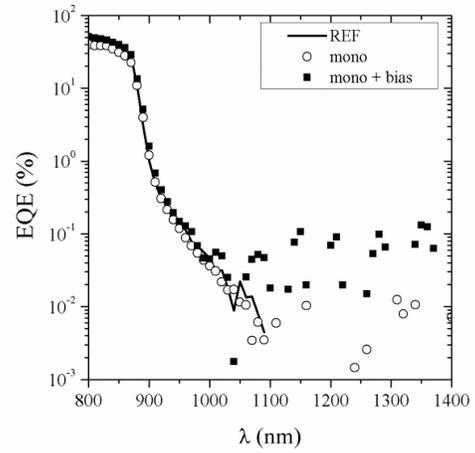


Fig.4.62 Medidas *EQE* muestra HT_pGaAs_GaAsTi_10nm_200C con diferentes condiciones de iluminación.

IV.2.3. Dispositivos fotovoltaicos con QDs y MNPs

En esta sección se describen los dispositivos fabricados en relación a la incorporación de puntos cuánticos (QDs) y/o nano-partículas metálicas (MNPs). Una parte de estas estructuras ha sido desarrollada en colaboración con el Dr. Manuel Mendes y el Prof. Ignacio Tobías del Instituto de Energía solar (IES) de la UPM.

La aplicación de la nanotecnología para la síntesis de la BI ha demostrado su viabilidad previamente mediante la incorporando de una distribución ordenada de QDs en el seno del dispositivo [32]. La cuestión crucial en la fabricación de células de banda intermedia con puntos cuánticos (QD-IBSC) es la baja absorción *sub-bandgap* debido principalmente a la bajad densidad de QDs incorporada. Una posible estrategia para solventar este problema es el estudio de sistemas nano-fotónicos de campo cercano de confinamiento de la luz (*near-field nano-photonic light trapping systems*) que permitan incrementar la absorción de la BI. La alta amplificación de la intensidad del campo eléctrico que puede ser alcanzada en la vecindad de partículas dispersivas con tamaños comparables o menores que la longitud de onda puede ser usada para aumentar la absorción de los QDs localizados cerca del campo de estas partículas.

En esta sección se presenta la fabricación de estructuras fotovoltaicas que incluyen QD y/o MNP. Todos estos procesos se han desarrollado a partir del trabajo realizado por el Dr. Manuel Mendes [189] y con la intención de implementar sus estudios teóricos como prueba de concepto de viabilidad.

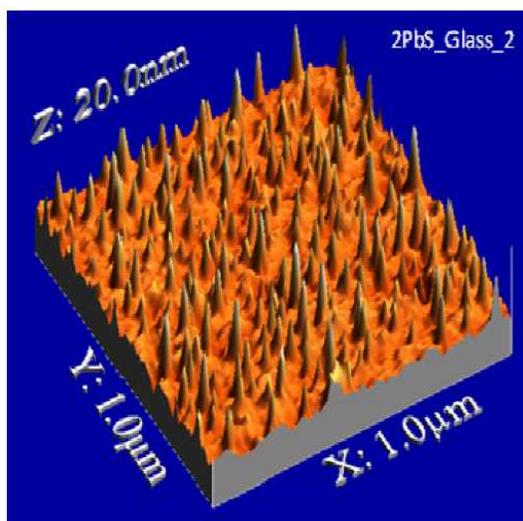


Fig. 4.63 Imagen AFM de QDs de PbS de 5nm de diámetro depositados sobre vidrios [199].

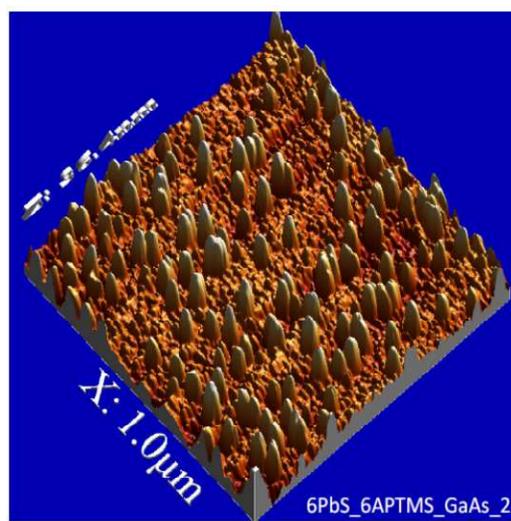


Fig. 4.64 Imagen AFM de QDs de PbS de 5nm de diámetro y MNPs (30nm) depositados sobre vidrio [189].

En la figuras 4.63 y 4.64 se presentan unas imágenes AFM obtenidas por el Dr. M. Mendes donde se puede observar la morfología de las muestras después del depósito de los QDs y MNPs sobre sustratos de vidrio.

Se han utilizado dos tipos de sustratos: (p) c-Si y (p) c-GaAs. La elección de la estructura HIT de silicio para la incorporación de los QD's y/o MNPs se basa en los siguientes argumentos:

- La formación de la unión pn por medio del depósito de capas permite introducir las nano-partículas en el seno del dispositivo.
- Las bajas temperaturas (< 200 °C) que implican el proceso de fabricación de estas estructuras permiten la incorporación de las nano-partículas sin que se degraden, en los procesos posteriores a su depósito, por efectos térmicos.

Por otro lado, la elección de la estructura sobre sustrato (p) c-GaAs se justifica a partir de los dos puntos anteriores y las siguientes consideraciones:

- El comportamiento fotovoltaico de la estructura HIT sobre (p) c-GaAs ha sido demostrado en la sección IV.2.2.1.
- La elección del sustrato (p) c-GaAs se basa en los mismos argumentos esgrimidos para la justificación del desarrollo de la estructura de la sección IV.2.2.1. La idea es trabajar con un estructura cuya respuesta espectral en energía este por encima de la respuesta espectral de los QDs. De esta forma cualquier respuesta *sub-bandgap* se podría asociar directamente a la presencia de las nano-partículas. En la gráfica 4.65, donde se representa la resonancia plasmónica de las MNPs, se observa que los QD de 3.4 nm y 5.2 nm de diámetro tienen un gap menor que el del c-GaAs.

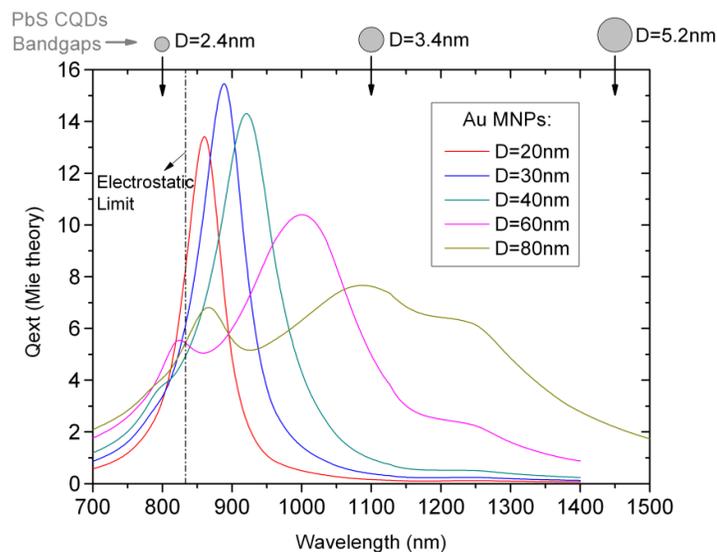


Fig. 4.65 Resonancia plasmónica de las MNPs en a-Si, calculadas con teoría Mie (Modelo electromagnético analítico). Simulación realizada por el Dr. M. Mendes.

Los esquemas presentados en las figuras 4.66 y 4.67 representan las estructuras utilizadas para evaluar el impacto de la incorporación de los QDs y/o las MNPs. La doble capa de a-SiC_xH en la parte frontal del dispositivo está diseñada para aislar estas partículas de los materiales p y n .

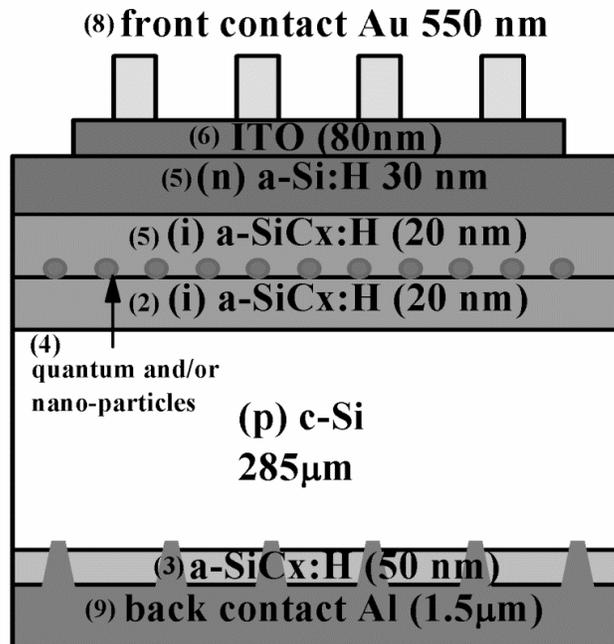


Fig. 4.66 Estructura HIT sobre (p) c-Si utilizada para la incorporación de los QD's y/o MNPs.

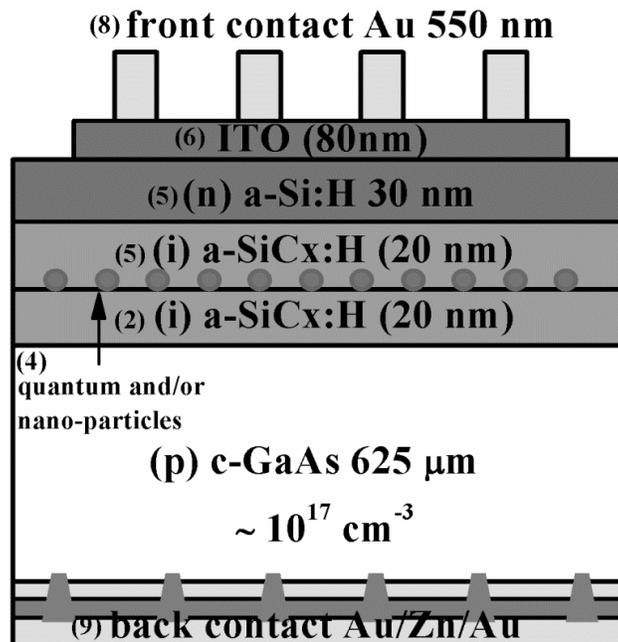


Fig. 4.67 Estructura HIT sobre (p) c-GaAs utilizada para la incorporación de los QD's y/o MNPs.

A continuación se detallan secuencialmente los pasos que interviene en la fabricación de estas estructuras:

1. **Limpieza inicial:** Este paso consiste en un baño de ultrasonidos en acetona seguido de un baño de ultrasonidos en isopropanol y un secado con N_2 .
2. **Depósito de la primera capa frontal (i) a-SiCx:H:** Las muestras limpias se introducen en la cámara del equipo PECVD para el depósito de la capa (i) a-SiCx:H (20 nm). El depósito de esta capa se realiza para aislar las QDs y/o MNPs del sustrato ($T_{sust} \leq 175$ °C). Las condiciones de depósito de estas capas están detalladas en el capítulo II.
3. **Depósito de la capa trasera (i) a-SiCx:H:** Para realizar este paso se extraen las muestras de la cámara del equipo PECVD, se giran y se vuelven a introducir en la cámara ($T_{sust} \leq 175$ °C). Esta capa constituye la pasivación trasera en la estructura sobre sustrato (p) c-Si. La estructura sobre sustrato de (p) c-GaAs no incorpora esta capa.
4. **Depósito de QDs y/o MNPs:** después del paso 3, las muestras son adecuadamente empaquetadas y enviadas al IES (UPM) para el depósito de los QDs y/o MNPs por técnicas de *wet coating*. Este paso ha sido realizado por el Dr. M. Mendes.
5. **Depósito de capas activas en la parte frontal:** Una vez devueltas las muestras a nuestro laboratorio con las partículas QDs y/o MNPs ya depositadas, las muestras fueron introducidas de nuevo en la cámara del equipo PECVD para el depósito de la segunda capa (i) a-SiCx:H (20 nm) y la capa (n) a-Si:H (30 nm). La temperatura del sustrato durante estos depósitos se mantiene por debajo de los 200 °C para no alterar las propiedades de los QDs y las MNPs.
6. **Depósito de la capa ARC:** Después de los depósitos realizados por PECVD, las muestras se introducen en la cámara del equipo de *sputtering* para realizar el depósito de la capa de ITO que cumple la función de ARC.
7. **Definición del área activa frontal:** La secuencia de procesos que intervienen en este paso está detallada en la figura 4.11 presentada en la sección IV.2.1.1.
8. **Depósito del contacto óhmico frontal:** La secuencia de procesos que intervienen en este paso se ilustra en la figura 4.12 presentada en la sección IV.2.1.1. El diseño de la malla y el espesor del Au depositado por *sputtering* es el mismo que en estructuras anteriores.
9. **Depósito del contacto posterior:** El último paso consiste en la formación del contacto óhmico trasero. En la estructura sobre sustrato de (p) c-Si se deposita una capa de Al por evaporación térmica de 1.5 μm de espesor en la parte posterior de la muestra. Posteriormente se realiza un proceso de *laser-firing* para crear el contacto óhmico. En las estructuras fabricadas sobre sustratos de (p) c-GaAs el contacto óhmico se forma depositando la multi-estructura metálica de Au/Zn/Au presentada anteriormente en el capítulo III.2.4

Lo primero a destacar es que ninguna de las muestras fabricadas ha presentado problemas relacionados con la de adherencia de las partículas depositadas por *wet coating* (QDs, MNPs). Este

aspecto no es irrelevante, por lo que se destaca el grado de control de proceso alcanzado en este sentido.

El proceso de fabricación de estas muestras no es una cuestión trivial. La utilización de varios métodos de depósito implica interrupciones en el proceso de formación de la unión *pn*. La transferencia de las muestras entre los diferentes equipos utilizados, especialmente entre los procesos de depósito de las capas de silicio amorfo, son los más críticos en cuanto a la susceptibilidad a la contaminación y por consiguiente a una degradación en la calidad de las interfaces.

En las tablas IV.14 y IV.15 se recogen todas las muestras fabricadas. Se han fabricado muestras con QD y/o MNP. Por otro lado se han fabricado dos tipos de referencias. Las muestras REF son muestras que han sido sometidas a todos los pasos de fabricación excepto al *wet coating* utilizado para el depósito de QD y/o MNP. Las muestras REF_MNP no contienen MNPs pero han pasado por el mismo procesado que las muestras que incorporan MNPs. De esta forma se pretende evaluar el impacto de este procesado más allá de la incorporación de las MNPs.

Nombre muestra	QD	MNP
HIT_pSi_QD_REF	-	-
HIT_pSi_QD_REF_MNP	-	-
HIT_pSi_QD_20Au	-	Au 20 nm
HIT_pSi_QD_80Au	-	Au 80 nm
HIT_pSi_QD_2PbS	PbS de 2 nm	-
HIT_pSi_QD_2PbS_20Au	PbS de 2 nm	Au 20 nm
HIT_pSi_QD_3PbS	PbS de 3 nm	-
HIT_pSi_QD_3PbS_80Au	PbS de 3 nm	Au 80 nm
HIT_pSi_QD_5PbS	PbS de 5 nm	-

Tabla IV.14 Muestras fabricadas sobre sustrato (p) c-Si utilizadas para el estudio de la incorporación de QD y/o MNP.

Nombre muestra	QD	MNP
HIT_pGaAs_QD_REF	-	-
HIT_pGaAs_QD_REF_MNP	-	-
HIT_pGaAs_QD_20Au	-	Au 20 nm
HIT_pGaAs_QD_80Au	-	Au 80 nm
HIT_pGaAs_QD_2PbS	PbS de 2 nm	-
HIT_pGaAs_QD_2PbS_20Au	PbS de 2 nm	Au 20 nm
HIT_pGaAs_QD_3PbS	PbS de 3 nm	NO
HIT_pGaAs_QD_3PbS_80Au	PbS de 3 nm	Au 80 nm
HIT_pGaAs_QD_5PbS	PbS de 5 nm	-

Tabla IV.15 Muestras fabricadas sobre sustrato (p) c-GaAs utilizadas para el estudio de la incorporación de QD y/o MNP.

La caracterización I-V de las muestras fabricadas evidencia dos hechos que se cumplen en todas las muestras fabricadas:

- Todas las muestras presentan un comportamiento fotovoltaico.
- Todas las muestras presentan una forma S en sus respuestas I-V en condiciones de iluminación.

Debido a la incógnita de la influencia exacta de la forma S en los parámetros característicos, el estudio de estas muestras se ha centrado en analizar cómo influye el tipo de nano-partículas incluidas en la tensión de polarización a la que sucede el punto de inflexión de la forma S (V_{pi}) en la respuesta I-V en iluminación. Se considera que cuanto menor es la diferencia entre la V_{oc} y la V_{pi} (ΔV_{oc-pi}) mejor es la respuesta de la muestra.

$$\Delta V_{oc-pi} = V_{oc} - V_{pi} \quad (4.5)$$

En la gráfica 4.68 se representan las respuestas I-V de las muestras de referencia. A partir de esta gráfica se pone de manifiesto que espesores de 40 nm de la capa intrínseca de la estructura HIT de silicio pueden dar lugar a la aparición de la forma S en la respuesta I-V. Por otro lado el proceso que interviene en la incorporación de las MNPs degrada significativamente la respuesta I-V.

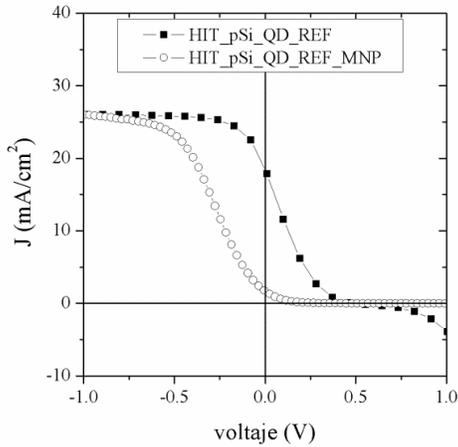


Fig. 4.68 Repuestas I-V en iluminación de las muestras de referencias fabricadas con sustratos (p) c-Si.

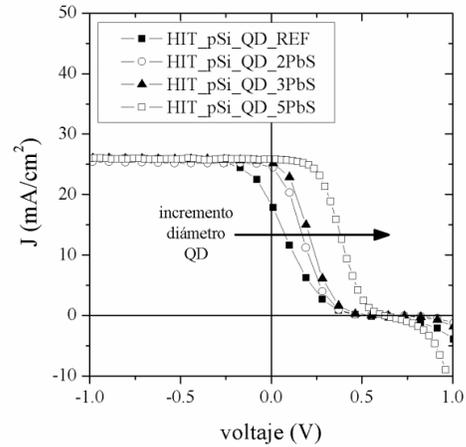


Fig. 4.69 Influencia del incremento del diámetro de los QDs en la respuesta IV en iluminación de las muestras HIT_pSi_QD.

En la gráfica 4.69 también se observa que las muestras con QDs presentan un ΔV_{oc-pi} menor que las muestras de referencia. También se aprecia una tendencia clara basada en un decremento del ΔV_{oc-pi} a medida que aumenta el diámetro de los QDs. En la figura 4.65 presentada anteriormente se refleja una asociación directa basada en una disminución del *gap* del QD a medida que aumenta su diámetro físico. Parece que la disminución del *gap* del QD favorece los mecanismos de transporte a través de las capas (i) a-SiCx:H lo que explicaría que la muestra de referencia REF presente un ΔV_{oc-pi} mayor.

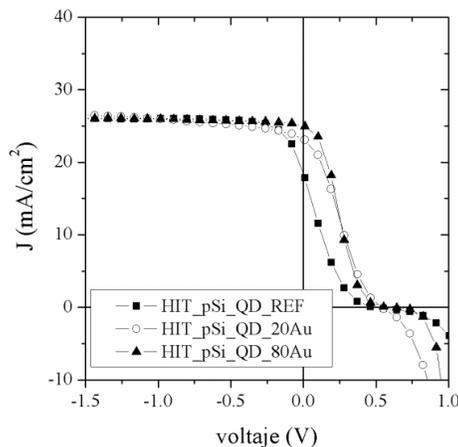


Fig. 4.70 Repuestas I-V en iluminación de las muestras que incorporan MNPs fabricadas con sustratos (p) c-Si.

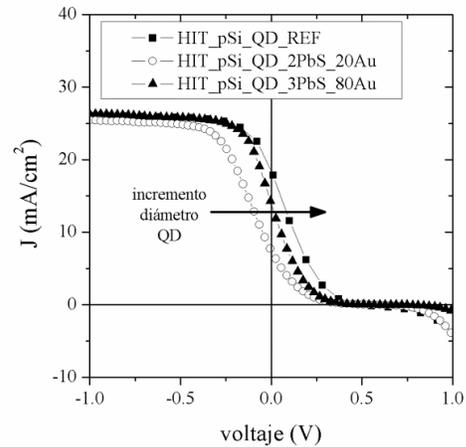


Fig. 4.71 Influencia de la incorporación de QDs y MNPs en la respuesta I-V en iluminación de las muestras HIT_pSi_QD.

El parámetro ΔV_{oc-pi} de las muestras HIT_pSi_QD con únicamente MNP no parece estar influido significativamente por el tipo de MNP incorporado. Sin embargo la inclusión de estas partículas también provoca una reducción de este parámetro respecto a la muestra REF.

Por último el análisis de la gráfica 4.71 confirma la tendencia del parámetro ΔV_{oc-pi} en relación al *gap* del QD. Estas medidas demuestran la reproducibilidad de la tendencia y del proceso de fabricación. Sin embargo la combinación de los QDs y las MNPs provoca que los valores del parámetro ΔV_{oc-pi} sean superiores al de la referencia REF, aunque siguen siendo menores que el de la referencia REF_MNP.

Las primeras medidas *EQE* de estas muestras no han demostrado todavía ninguna respuesta *sub-bandgap*. Medidas con mayor sensibilidad y a baja temperatura se están realizando para descartar o no este comportamiento. Se deben tener presente dos cuestiones en el análisis de estas medidas:

- La respuesta de los QDs de 2.4 nm y 3.4 nm de diámetro tienen un *gap* superior al del c-Si lo que puede dificultar la detección de su influencia en las medidas *EQE*.
- Esta primera aproximación solo incluye una capa de nano-partículas lo que puede dificultar la detección de la respuesta asociada a estas partículas.

En cuanto a las muestras fabricadas con sustratos (p) c-GaAs se observan comportamientos significativamente diferentes. Lo primero que se constata es que todas las muestras que contienen QDs y/o MNP presentan un ΔV_{oc-pi} mayor que el de la muestra de referencia REF. Por otro lado las muestras HIT_pGaAs_QD_5PbS y HIT_pGaAs_QD_80Au presentan serios problemas de no saturación en la región inversa de polarización. Este hecho dificulta el análisis de las tendencias.

Un comportamiento que se repite respecto a las muestras HIT_pSi_QD, es que la muestra REF presenta un ΔV_{oc-pi} significativamente menor que el de las muestras REF_MNP. Lo que refleja que este procesado es crítico.

Al contrario de lo que sucedía con las muestras HIT_pSi_QD, el decremento del *gap* del QD provoca un incremento del parámetro ΔV_{oc-pi} (figura 4.73). Sin embargo los problemas con la muestra HIT_pGaAs_5PbS podrían cuestionar esta observación.

Difícilmente se pueden extraer conclusiones del análisis de la influencia del tamaño o el tipo de MNP incorporada, debido a los problemas que presenta la respuesta de la muestra HIT_pGaAs_QD_80Au.

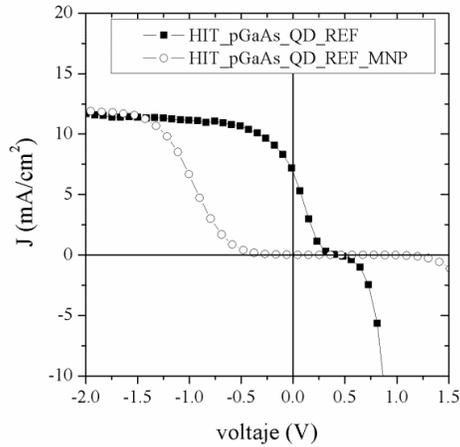


Fig. 4.72 Repuestas IV en iluminación de las muestras de referencias fabricadas con sustratos (p) c-GaAs.

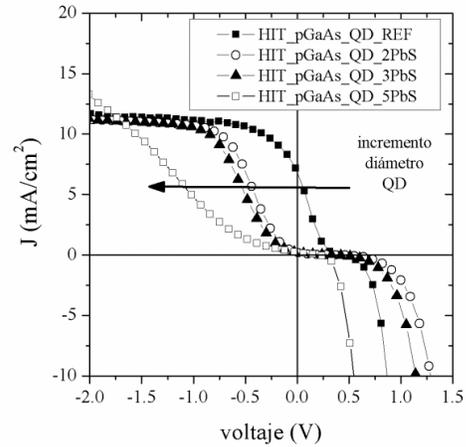


Fig. 4.73 Influencia del incremento del diámetro de los QDs en la respuesta IV en iluminación de las muestras HIT_pGaAs_QD.

La figura 4.75 confirma la tendencia del parámetro ΔV_{oc-pi} respecto al *gap* de los QDs incorporados. Sin embargo se pone de manifiesto, al igual que con las muestras HIT_pSi_QD, que la combinación de los QDs y MNP da lugar a valores más elevados de ΔV_{oc-pi} que los que presentan las muestras que únicamente contienen QDs.

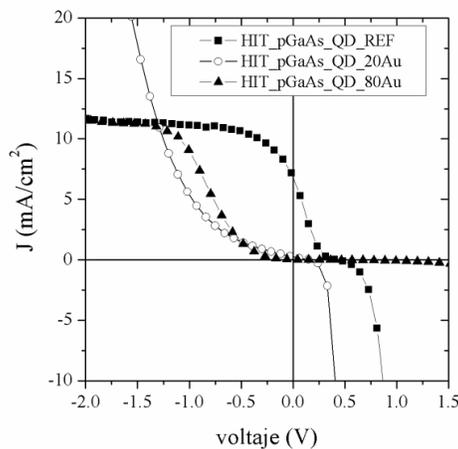


Fig. 4.74 Repuestas I-V en iluminación de las muestras que incorporan MNPs fabricadas con sustratos (p) c-GaAs.

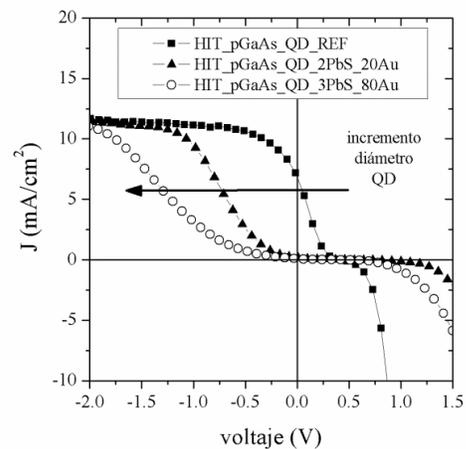


Fig. 4.75 Influencia de la incorporación de QDs y MNPs en la respuesta IV en iluminación de las muestras HIT_pGaAs_QD.

Por último en la figura 4.76 se presentan las primeras medidas *EQE* de las muestras que incorporan QDs y MNPs con sustrato de (p) c-GaAs. Estas medidas parecen indicar una respuesta *sub-bandgap* en la región entre 925 – 1050 nm. Sin embargo se están repitiendo estas medidas con un equipo de mayor sensibilidad y capaz de medir a bajas temperaturas para poder contrastar estos resultados y garantizar esta observación.

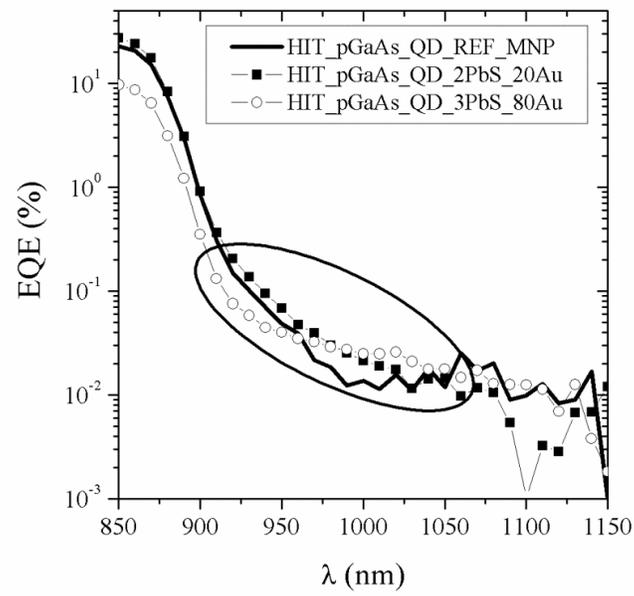


Fig. 4.76 Medidas *EQE* de las muestras HIT_pGaAs_QD con QDs y MNPs.

V. CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS

En el capítulo II se ha estudiado el depósito de capas GaAs(Ti) como material candidato a presentar BI. El análisis se ha centrado en el comportamiento del coeficiente de absorción, en la composición atómica de las capas (en especial el contenido de Ti y la relación de estequiometría Ga/As) y la cristalinidad. A continuación se exponen las conclusiones extraídas de este estudio.

- El desarrollo de capas GaAs por *sputtering* ha permitido acotar las condiciones de depósito de las capas GaAs(Ti). Los resultados obtenidos con estas capas son similares a los reportados en la literatura, garantizando que nuestro equipo permite el depósito de este tipo de capas. Los resultados de este apartado concluyen que la reducción de E_o y el nivel de absorción *sub-bandgap* se consigue trabajando a potencias bajas y temperaturas de sustrato elevadas.
- Las medidas Tof-SIMS de las capas GaAs(Ti) demuestran una gran uniformidad en el perfil de concentración de Ti de las capas depositadas por la técnica *sputtering*.
- Los resultados EPMA revelan concentraciones atómicas de Ti superiores a 10^{20} átomos/cm³ independientemente de la temperatura o la potencia de depósito.
- Las medidas XRD reflejan que la cristalización de las capas GaAs(Ti) sigue un comportamiento similar al de las capas GaAs, según trabajos previos, y aumenta en función de la temperatura y la potencia de depósito. Además revelan la aparición de nuevos picos asociados con una nueva fase estructural que no se pueden asociar al Ti metálico y que avalan la hipótesis de la presencia de compuestos diferentes al GaAs.
- La evolución del parámetro Ga_{exces} en relación a la evolución del contenido de Ti en función de la temperatura de depósito indican que el Ga y el Ti compiten por enlazarse con el As. Esta hipótesis se refuerza con los resultados de las medidas XPS que reflejan un estado de oxidación de las especies Ti que solo se puede justificar si el Ti está enlazado con el As.

- A pesar de que no se ha detectado una evidencia de la presencia de la BI en el coeficiente de absorción, la tendencia de E_{tauc} con la temperatura de depósito no sigue el mismo comportamiento que el de las capas GaAs y parece estar relacionada de una forma inversa con el contenido de Ti de la capa, lo que implicaría que la incorporación de Ti provoca un decremento en el *gap* del material.
- Se ha explorado el depósito de capas de GaAs(Ti) a diferentes temperaturas y potencias y en ambiente de H₂. La presencia del H₂ en el proceso de depósito tiene una gran influencia en el coeficiente de absorción de la capa y en su composición atómica. Esta influencia se debe a una incorporación del H₂ en la capa y probablemente a la combinación del H₂ con las especies pulverizadas afectando a la estequiometría final de las capas. Se concluye que el uso del H₂ como gas de proceso puede funcionar como un mecanismo de control de la estequiometría de las capas. El depósito de capas GaAs(Ti) en ambiente H₂ permite obtener capas con una relación de estequiometría Ga/As cercana a la unidad. Sin embargo también se observa que la presencia de H₂ puede reducir significativamente la incorporación del Ti. Se sospecha que el Ti y el H₂ compiten por incorporarse a la capa.
- Se demuestra que mediante técnicas de *co-sputtering* se puede llegar a concentraciones de Ti superiores a $2.5 \cdot 10^{20}$ átomos Ti/cm³. Este hecho invita a desarrollar depósitos de capas GaAs(Ti) para incrementar aún más el contenido de Ti de las capas.
- Se ha realizado una caracterización de las propiedades de las capas (i) a-SiC_xH y (n) a-Si:H para evaluar la influencia de la temperatura de depósito. Este análisis está motivado por la necesidad de trabajar a temperaturas atípicamente bajas (175 °C) en la fabricación de los dispositivos para preservar las características de los materiales candidatos a presentar BI incorporados. Los resultados reflejan que esta temperatura no impide obtener unas propiedades aceptables de este tipo de capas depositadas.

El capítulo III se ha centrado en la capa ARC y los contactos óhmicos utilizados en la Tesis. Se ha profundizado en el diseño del contacto frontal de los dispositivos. Por otro lado se ha desarrollado un nuevo contacto sobre sustratos (p) c-GaAs. Se concluye:

- La optimización de las condiciones del depósito de la capa de ITO, para trabajar a bajas potencias y evitar la utilización de pasos térmicos, ha concluido que con una potencia de 50W y una presión residual de $8.5 * 10^{-6}$ mbar se obtiene una transmitancia media del 90% y una resistividad de $4.5 * 10^{-4}$ Ω cm.
- El depósito de Al por evaporación térmica permite una buena caracterización eléctrica de las capas de silicio amorfo hidrogenado y la capas GaAs(Ti). Para llevar a cabo estas medidas se han propuesto estructuras TLM que han demostrado su idoneidad.
- El diseño del contacto frontal, de la capa ARC de ITO, el contacto trasero de Al con un proceso de *laser-firing* junto con las capas a-Si:H desarrolladas en el capítulo II permiten obtener dispositivos HIT con sustratos (p) c-Si con una eficiencia del 11.8%, una V_{oc} de 610 mV y una J_{sc} de 26.28 mA. Por consiguiente, la adaptación de las condiciones de proceso para trabajar a bajas temperaturas no impide la fabricación de dispositivos que permitan evaluar cómodamente el impacto de la incorporación de materiales de BI.

Se ha desarrollado un nuevo contacto sobre sustratos (p) c-GaAs moderadamente dopados. El desarrollo de este contacto concluye:

- El contacto consiste en el depósito por *sputtering* de una estructura metálica Au/Zn/Au y la utilización de un proceso *laser-firing* para provocar la difusión del Zn en el GaAs. De esta forma se eluden procesos de recocido y por consiguiente se evita el estrés térmico de la estructura donde se incorpora este contacto.
- El estudio de la influencia de la potencia de depósito de la capa Zn ha demostrado que el aumento en la potencia no permite formar el contacto óhmico. Este estudio también ha revelado que la estructura Zn/Au no presenta problemas de adherencia.
- La optimización de los parámetros del proceso *laser firing* concluye que trabajando a 1.7 W y 251 pulsos se obtiene una resistividad específica de contacto inferior a 2×10^{-4} Ω cm².
- Se ha confirmado que el área de contacto del punto LFC puede llegar a ser tres veces mayor que el área del cráter creado.

En el capítulo IV se presentan los diseños y los procesos de fabricación de los dispositivos fotovoltaicos. Estos dispositivos han incorporado la capa ARC y los contactos óhmicos desarrollados en el capítulo III. Las estructuras fotovoltaicas se han enfocado a incorporar tres tipos de materiales candidatos a presentar BI: sustratos (p) c-Si con altas dosis de Ti implantado; las capas GaAs(Ti) desarrolladas en el capítulo II; puntos cuánticos y nano-partículas metálicas. Estas estructuras se han desarrollado a temperaturas inferiores a 200 °C y sin la intervención de procesos químicos con el fin de preservar las características de los materiales incorporados. De este capítulo se destacan las siguientes observaciones:

Estructuras HIT con sustratos (p) c-Si con implantación de Ti (HIT_pSi(Ti))

- Estas estructuras han demostrado una respuesta *sub-bandgap* en la medidas *EQE* por encima de la respuesta de la muestra referencia e independientemente de la resistividad del sustrato. Sin embargo todas las muestras HIT_pSi_IBSC presentan una degradación de la V_{oc} .
- Se han analizado tres posibles causas de la degradación de la V_{oc} .
 - El efecto túnel entre la BI y la BC del emisor n : El incremento del espesor de la capa intrínseca provoca un incremento en el parámetro V_{oc} de las muestras IBSC. El incremento del dopado del emisor n provoca un decremento en la V_{oc} . Estos dos resultados avalan la hipótesis de la presencia del efecto túnel.
 - La influencia de la resistividad del sustrato en la configuración de bandas: El incremento en la resistividad del sustrato provoca la desaparición de la forma S en la respuesta I-V. La utilización de sustratos más resistivos permite un incremento de más del 50 % en el valor de la V_{oc} degradada. Esta mejora de la respuesta I-V va acompañada de una reducción en el nivel de respuesta *sub-bandgap* en la medida *EQE*.
 - La presencia de las colas de implantación: La eliminación, mediante un ataque químico, de la capa superficial con fuerte implantación de Ti ha permitido evaluar el impacto de la presencia de las colas de implantación. El estudio del impacto de la presencia de las colas de implantación ha revelado que la máxima V_{oc} posible con la presencia de estas colas es de 314 mV para las muestras 0.4Ωcm y 379 mV para las muestras 1.7Ωcm. También se constata que la eliminación de la zona de fuerte implantación permite un mejor ajuste de la relación entre I_o y V_{oc} según el criterio propuesto.
- Las células solares HIT_pSi_IBSC que presentan los mejores resultados reflejan una eficiencia del 2.56 %.

Estructuras HIT con sustratos (p) c-GaAs. Incorporación de capas GaAs(Ti)

Los materiales incorporados en estas estructuras tiene un *gap* superior a 1.4 eV con la intención de dilucidar si la respuesta de las capas GaAs(Ti), en la región espectral entre 1.1 – 1.4 eV, contribuye a la corriente fotogenerada.

- Se han desarrollado estructuras HIT sobre sustratos de (p) c-GaAs (HIT_pGaAs) y se ha analizado la influencia de los parámetros de diseño. Las estructuras que incorporan 30 nm de capa intrínseca a-SiCx:H presentan una $V_{oc} = 440$ mV, una $J_{sc} = 12.12$ mA/cm² y una eficiencia del 2.93 %.
- Se han incorporado capas de GaAs(Ti) en estructuras HIT_pGaAs. Todos los dispositivos fabricados han demostrado un comportamiento fotovoltaico sin embargo también todos ellos presentan una forma S en su respuesta I-V. Este resultado se asocia a los desajustes en los *gaps* de los distintos materiales incorporados.
- El incremento del espesor y la temperatura de depósito, de la capas GaAs(Ti) incorporadas en las estructuras HIT_pGaAs, provocan un incremento del parámetro ΔV_{oc-pi} .
- Las muestras HIT_pGaAs que incorporan capas de GaAs(Ti) depositadas a 200 °C parecen demostrar una respuesta *sub-bandgap* en la medida EQE realizada con dos fuentes de luz.

Heterouniones con sustratos (p) c-GaAs (HT_pGaAs)

Estas estructuras se han desarrollado para eliminar algunas de las interfaces implicadas en las estructuras HIT_pGaAs. De las respuestas medidas se destaca:

- Todas estas estructuras también manifiestan una respuesta I-V con forma de S. Se demuestra que la eliminación de las capas (i) a-SiCx:H conlleva una reducción del parámetro ΔV_{oc-pi} . Este hecho se manifiesta de forma más pronunciada en las muestras con capas GaAs(Ti) depositadas a 300 °C.
- Al igual que con las estructuras HIT_pGaAs, el incremento del espesor y la temperatura de depósito de las capas GaAs(Ti) provoca un incremento del parámetro ΔV_{oc-pi} . La temperatura de depósito es el parámetro más influyente en esta cuestión.
- Las muestras que parecen presentar una respuesta *sub-bandgap* en las medidas EQE con dos fuentes de luz son las que incorporan las capas GaAs(Ti) depositadas a 200 °C.

Estructura HIT con sustratos (p) c-Si. Incorporación de QD y/o MNP (HIT_pSi_QD)

La caracterización I-V de las muestras fabricadas evidencia los siguientes hechos:

- Todas las muestras HIT_pSi_QD manifiestan un comportamiento fotovoltaico. Por otro lado todas presentan también una forma S en sus respuestas I-V en condiciones de iluminación.
- Se aprecia una tendencia clara basada en un decremento del ΔV_{oc-pi} a medida que aumenta el diámetro de los QDs.
- Por otro lado la incorporación de las MNPs solas o combinadas con los QDs conlleva un aumento de este parámetro. Se ha demostrado que el proceso de incorporación de las MNPs degrada la respuesta I-V del dispositivo.

Estructura HIT con sustratos (p) c-GaAs. Incorporación de QD y/o MNP (HIT_pGaAs_QD)

Estas estructuras trabajan con materiales que presentan un *gap* superior a 1.4 eV con la intención de facilitar la detección de una posible respuesta *sub-bandgap* en la medida *EQE*.

- La respuesta I-V de estas muestras es antagónico al comportamiento de las estructuras HIT_pSi_QD en relación a las características de los QD incorporados. El aumento en el diámetro del QD incorporado provoca un aumento del parámetro ΔV_{oc-pi} .
- La caracterización de estos dispositivos confirma que el proceso de incorporación de MNPs degrada significativamente la respuesta I-V de los dispositivos.
- Las muestras que incorporan la combinación de QDs y MNPs parecen presentar una respuesta *sub-bandgap* en la medida *EQE*.

Futuras líneas de investigación

Los resultados obtenidos en los distintos tipos de células solares fabricadas a lo largo del desarrollo de esta Tesis permiten establecer futuras líneas de investigación como continuación del trabajo realizado.

Las posibles líneas de actuación más destacables son las siguientes:

- Las HIT-IBSC fabricadas sobre sustratos de (p) c-Si con alta implantación de Ti presentan una importante reducción en su V_{oc} . El estudio relacionado con los dopados del emisor, la resistividad de los sustratos, el análisis del uso de sustratos tipo (n) implantados con Ti y la reducción en las colas de implantación de Ti son los aspectos más interesantes que pueden abordarse en el futuro para reducir la degradación de la tensión V_{oc} de los dispositivos.
- Las estructuras HIT-IBSC fabricadas sobre sustratos de (p) c-GaAs con incorporación de capas de GaAs(Ti) depositadas por sputtering presentan claros indicios de BI atendiendo a la absorción sub-bandgap observada en las medidas de EQE. El depósito por co-sputtering de las capas GaAs(Ti) para incrementar el contenido de Ti de las capas es una futura línea de trabajo que debe ser contemplada para analizar su efecto en estos dispositivos.
- Por otro lado, puede ser interesante el análisis de otro tipo de compuestos como GaAs(V) o GaAs(Mo) que han sido reportados recientemente como candidatos a presentar BI.
- El desarrollo de heterouniones de GaAs en las que se incorpore emisores de GaAs con las técnicas de depósito comúnmente utilizadas para este material como el MBE o el MOCVD.
- Finalmente, respecto a las células solares fabricadas que incorporan QD's y MNPS, sería de gran interés el estudio de procesos de fabricación que permitan aumentar la concentración de QD's incorporados en las capas así como una ordenación adecuada de los mismos.

