



Análisis microestructural de materiales fotovoltaicos mediante métodos ópticos y microscopía electrónica

Fredy E. Rojas Tarazona

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.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) 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 ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (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.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) 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 o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (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.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) 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 nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those 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.



FACULTAT DE FÍSICA
Departament de Física Aplicada i Òptica
Martí Franquès 1, 08028 Barcelona

Doctorat en Tècniques Instrumentals de la Física i la Ciència de
Materials

Análisis microestructural de materiales fotovoltaicos
mediante métodos ópticos y microscopía electrónica

Fredy E. Rojas Tarazona

Memoria presentada para optar por el título de Doctor
Barcelona, Julio 2014



FACULTAT DE FÍSICA
Departament de Física Aplicada i Òptica
Martí Franquès 1, 08028 Barcelona

Doctorat en Tècniques Instrumentals de la Física i la Ciència de
Materials
Bienni 2004-2006

Análisis microestructural de materiales fotovoltaicos
mediante métodos ópticos y microscopia electrónica

Fredy E. Rojas Tarazona

Directors:

Dr. Joan Bertomeu Balagueró

Dr. José Miguel Asensi López

Tutor:

Dr. José Miguel Asensi López

Memoria presentada para optar por el título de Doctor
Barcelona, Julio 2014

*Si vas a intentarlo, ve hasta el final
de lo contrario, no empieces siquiera.
Tal vez suponga perder novias, esposas, familia, trabajo
y quizás la cabeza
Tal vez suponga no comer durante tres o cuatro días.
Tal vez suponga helarte en el banco de un parque.
Tal vez suponga la cárcel, tal vez suponga humillación.
Tal vez suponga desdén, asilamiento.
El aislamiento es el premio;
todo lo demás es para poner a prueba tu resistencia.
Tus auténticas ganas de hacerlo. Y lo harás.
A pesar del rechazo, además de las ínfimas probabilidades.
Y será mejor que cualquier cosa que pudieras imaginar.
Si vas a intentarlo, ve hasta el final.
No existe una sensación igual.
Estarás solo con los dioses
y las noches arderán en llamas.
Llevarás las riendas de la vida hasta la risa perfecta.
Es por lo único que vale la pena luchar.*

*Tomado de "Factotum"
Charles Bukowski*

Agradecimientos

Todo el material de esta tesis que no deriva de mis propias observaciones y análisis ha sido tomado de referencias técnicas o son el resultado de conversaciones, opiniones y discusiones académicas con todas aquellas personas «colaboradores» que se han involucrado directamente con mi trabajo.

Entenderéis que todo ello abarcó un periodo considerable de tiempo, tantas idas y vueltas que, no vale la pena mencionar..., no obstante, estos amigos «colaboradores» son fácilmente identificables sea dentro del texto que fuera de él. Sería redundante nombrar a estos 5 chicos a quienes brindo uno a uno los capítulos de esta tesis. Tampoco nombraré a los miembros del Departamento de Física Aplicada i Òptica, profesores, secretarios y operarios técnicos que me enseñaron y ayudaron en tantas cosas e hicieron que mi adaptación y pertenencia a este País Catalán y a esta cultura fuese algo casi inmediato. Aunque sus nombres no figuren en estas páginas podré en el futuro corresponderles, mas nunca tendré con que pagarles.

Esta Tesis Doctoral está dedicada a mi mejor amigo Marco Stella, porque además de ser mi compañero, ha sido mi hermano, mi familia, mi conciencia y todo mi soporte durante estos años, gracias a él y a su familia he podido llegar al final en esta carrera de fondo.

Esta tesis doctoral ha sido posible gracias a:

Los Doctores Joan Bertomeu y José Miguel Asensi que han dirigido mi trabajo durante todos estos años, sus ideas, sus continuas correcciones, esas tardes de discusiones académicas, gramaticales, han hecho que este trabajo tuviera forma, significado y coherencia, ya que mi manera de escribir es un absoluto desastre; su confianza y tolerancia y apoyo durante todos estos años ha sido la motivación extra para llegar al final.

Caterina Summonte y Emanuele Centurioni me entregaron la llave y la oportunidad más bonita de esta tesis, ellos me tutoraron, solucionaron mis recurrentes preguntas y me alentaron a aprender nuevas experiencias a través de sus opiniones y sugerencias incluso hasta el día de hoy. Cada respuesta recibida me ayudó creer día a día en este trabajo.

Quim Portillo, Félix Mata, Joan Mendoza, Sònia Estradé, Lluís Yedra y Claus han sido las personas que me han enseñado todo lo poco que sé de TEM, ellos me han transmitido su interés y la pasión por la microscopía y esto al menos en algún porcentaje trato de reflejarlo en este trabajo.

El profesor Jayaraj confió en mí y dio credibilidad a mis contribuciones académicas, todo ello ayudó durante este último período de asimilación y escritura ya que generó en mi motivación, confianza y seguridad.

El Doctor Gerardo Gordillo fue la persona que me abrió la puerta en el fotovoltaico, fue él quien me dio el carácter necesario para afrontar éste y futuros retos. Con el tiempo entendí, aprendí, y pude reconocer que tuvo la razón, honestamente siempre la tuvo.

A Enrique Vila y Jordi Muñoz, sin su amistad, apoyo y confianza nada de todo lo que he logrado habría sido posible

Finalmente quiero expresar mi agradecimiento, respeto y la más sincera admiración a mis compañeros de Departamento, Luigi, Marta, Leyre, Adrián, Silvia Bengoetxea y Martí, así como a mi gran amigo Fernando Jijón.

Una tarde de café José Miguel me dijo que este libro era para toda la vida, así que aprovecho este espacio para pedir disculpas a todos aquellos que desilusioné y a todos aquellos a quienes fallé y defraudé. Han sido años difíciles, pero espero algún día de toda mi vida compensaros con credibilidad; aun así, algunos de vosotros continuáis firmes a mi lado desde el primer día y eso es algo que no tiene precio.

Resumen

Este trabajo se enmarca dentro de la modelización óptica y estructural de capas delgadas semiconductoras, particularmente de óxidos conductores transparentes del tipo ZnO y ZnO:Al, así como de capas dopadas tipo *p* y tipo *n* de $\mu\text{c-Si:H}$, todas ellas con propiedades para ser utilizadas como parte integral de células solares tipo *p-i-n* de $\alpha\text{-Si:H}$ y de $\mu\text{c-Si:H}$.

A partir de un modelo óptico de medio efectivo basado en medidas de transmitancia y reflectancia, se caracteriza la microestructura de capas delgadas de los materiales previamente mencionados. Estos resultados son contrastados con los obtenidos mediante técnicas de caracterización morfológica y estructural tales como microscopía de fuerzas atómicas (AFM) espectroscopia Raman, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de trasmisión (TEM).

Posteriormente, con la experiencia adquirida del análisis microestructural de las muestras estudiadas, se realiza la modelización microestructural de una célula solar completa tipo *p-i-n* depositada sobre un substrato rugoso comercial.

El presente trabajo está estructurado en 4 bloques.

En el primer bloque se estudian los fundamentos teóricos de los modelos ópticos utilizados en el presente trabajo doctoral. En dicho estudio se describe la manera de deducir de los parámetros ópticos y estructurales de capas delgadas a partir de métodos ópticos simples, basados en medidas de transmitancia y reflectancia espectral y del ajuste de las medidas experimentales. Esto se lleva a cabo utilizando diferentes aproximaciones tales como el método de suma aplicado a capas delgadas homogéneas y heterogéneas, y finalmente utilizando un método matricial y la aproximación de Medio Efectivo para modelizar la microestructura de las capas delgadas semiconductoras.

Finalmente se presentan 2 modelos que permiten tratar la rugosidad en la caracterización microestructural de capas delgadas. El primero de ellos utilizado en capas muy delgadas o en aquellas que tienen una rugosidad rms σ_{rms} inferior a 10-15 nm, y el segundo modelo aplicado a 2 medios separados por una interfaz rugosa con ($15 \text{ nm} \leq \sigma_{\text{rms}} \leq 50 \text{ nm}$).

En el segundo bloque se estudia la microestructura de series de capas delgadas de ZnO depositadas sobre substratos de vidrio tipo Corning 1737F a temperaturas de substrato variable comprendidas entre la temperatura ambiente y 200°C, y series de capas depositadas a igual temperatura de substrato (100°C) pero con diferente fracción de dopaje con Al₂O₃ en intervalo de (0.5-2 wt%).

El análisis microestructural de este grupo de capas delgadas, con espesores entre 300 – 500 nm, se realizó a partir del cálculo de las constantes ópticas del material usando para ello el modelo de Sellmeier para el cálculo del índice de refracción n en todo el intervalo de longitudes de onda. El cálculo del coeficiente de absorción se realizó con la relación de Tauc en el frente de alta absorción. Con los datos de n , α y d se realiza una simulación del espectro experimental, y esta, a su vez, es mejorada usando un modelo de medio efectivo EMA a través de la inclusión de una pequeña capa superficial, la cual tiene como objeto simular la rugosidad superficial de las capas delgadas mediante la mezcla de pequeña fracción de microcavidades junto con los valores de las constantes ópticas previamente calculadas.

Dicho estudio se ha correlacionado con los resultados obtenidos mediante técnicas de análisis morfológico y estructural tales como AFM, XRD y TEM.

El tercer bloque aborda el estudio de las propiedades microestructurales de capas muy delgadas dopadas tipo p y tipo n de silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si:H}$), que han sido obtenidas a baja temperatura de sustrato mediante HWCVD con características para ser utilizadas en células solares tipo *p-i-n* basadas en $\alpha\text{-Si:H}$ y $\mu\text{c-Si:H}$. Este estudio se realizó mediante la aplicación de un modelo de EMA y, posteriormente, fue correlacionado con medidas de TEM. Los espesores estudiados se encuentran entre 20 y 60 nm, y todas las capas delgadas fueron caracterizadas microestructuralmente utilizando un modelo de 3 capas delgadas (capa superficial, zona de crecimiento y fase de incubación), los resultados obtenidos fueron correlacionados con medidas de AFM, espectroscopia Raman, y TEM. A partir de la correlación entre las técnicas se observó que el modelo óptico es fiable para reproducir la microestructura de una capa delgada sin importar su espesor.

En el cuarto bloque se presenta la modelización óptica de una multiestructura de capas delgadas que, en este caso particular, correspondió a una célula solar tipo *p-i-n* de $\alpha\text{-Si:H}$ utilizando un modelo de medio efectivo basado en medidas de transmitancia y reflectancia. Este proceso se desarrolló en seis pasos, y consistió en primer lugar en caracterizar microestructuralmente las capas delgadas de manera individual depositadas sobre sustrato plano y sobre sustrato rugoso y, posteriormente, se fueron añadiendo una a una las capas que componen la célula y se estudió caso a caso hasta completar la célula solar.

Finalmente, se analizaron algunas características de la microestructura de las capas que constituyen el dispositivo, tales como espesores, cristalinidad, réplica y propagación de la rugosidad, y algunos defectos estructurales propios del proceso de depósito de las mismas. Estas características fueron analizadas contrastando las microestructuras obtenidas por el modelo óptico frente a técnicas de microscopía tales como SEM y TEM

Resum

Aquest treball de tesi s'emmarca dins de la modelització òptica i estructural de capes primes semiconductores, particularment d'òxids conductors transparents del tipus ZnO i ZnO:Al, així com de capes dopades tipus *p* i tipus *n* de $\mu\text{c-Si:H}$, totes elles amb propietats per ser utilitzades com a part integral de cèl·lules solars tipus *p-i-n* de $\alpha\text{-Si:H}$ i de $\mu\text{c-Si:H}$.

A partir de mesures de transmitància i reflectància i mitjançant l'ús d'un model òptic de medi efectiu basat en, es caracteritza la microestructura de capes primes dels materials abans esmentats. Aquests resultats són contrastats amb aquells que han estat obtinguts mitjançant tècniques de caracterització morfològica i estructural tals com microscòpia de forces atòmiques (AFM) espectroscòpia Raman, difracció de raigs X (XRD), microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i de transmissió (TEM).

Posteriorment, amb l'experiència adquirida de l'anàlisi microestructural de les mostres estudiades, es realitza la modelització microestructural d'una cèl·lula solar completa tipus *p-i-n* dipositada sobre un substrat rugós comercial.

Aquest treball s'ha estructurat en 4 blocs.

Al primer bloc s'estudien els fonaments teòrics dels models òptics utilitzats en el present treball doctoral. En aquest estudi es descriu la manera de deduir dels paràmetres òptics i estructurals de capes primes a partir de mètodes òptics simples, basats en mesures de transmitància i reflectància espectral i de l'ajust de les mesures experimentals. Això es realitza mitjançant diferents aproximacions, tals com el mètode de suma aplicat a capes primes homogènies i heterogènies i, finalment, utilitzant un mètode matricial i l'aproximació de Medi Efectiu per modelitzar la microestructura de les capes primes semiconductores.

Finalment es presenten 2 models que permeten tractar la rugositat en la caracterització microestructural de capes primes. El primer d'ells utilitzat en capes molt primes o en aquelles que tenen una rugositat rms σ_{rms} inferior a 10-15 nm, i el segon model aplicat a 2 medis separats per una interfície rugosa amb ($15 \text{ nm} \leq \sigma_{\text{rms}} \leq 50 \text{ nm}$).

Al segon bloc s'estudia la microestructura de sèries de capes primes de ZnO dipositades sobre substrats de vidre tipus Corning 1737F a temperatura variable en el rang entre temperatura ambient i 200°C, i sèries de capes dipositades a igual temperatura de substrat (100°C) però amb diferent fracció de dopatge amb Al₂O₃ en el rang de (0.5 – 2 wt%).

L'anàlisi microestructural d'aquest grup de capes primes, amb gruixos entre 300 - 500 nm, s'ha realitzat a partir del càlcul de les constants òptiques del material, utilitzant amb aquesta finalitat el model de Sellmeier per al càlcul de l'índex de refracció n en tot el rang de longituds d'ona. El càlcul del coeficient d'absorció s'ha dut a terme amb la relació de Tauc al front d'alta absorció.

Amb les dades de n , α i d es realitza una simulació de l'espectre experimental, i aquesta, al seu torn, és millorada usant un model de medi efectiu EMA per mitjà de la inclusió d'una petita capa superficial, la qual té el propòsit de simular la rugositat superficial de les capes primes mitjançant la barreja d'una petita fracció de microcavitats, juntament amb els valors de les constants òptiques prèviament calculades.

Aquest estudi s'ha correlacionat amb els resultats obtinguts mitjançant tècniques d'anàlisi morfològica i estructural tals com AFM, XRD i TEM.

El tercer bloc aborda l'estudi de les propietats microestructurals de capes molt primes dopades tipus p i tipus n de silici microcristal·lí ($\mu\text{c-Si:H}$), que han sigut obtingudes a baixa temperatura de substrat mitjançant HW-CVD amb característiques per ser utilitzades en cèl·lules solars tipus $p-i-n$ basades en $\alpha\text{-Si:H}$ i $\mu\text{cSi:H}$. Aquest estudi s'ha realitzat mitjançant l'aplicació d'un model d'EMA i, posteriorment, s'ha correlacionat amb mesures de TEM.

El rang de gruixos estudiats es troba entre 20 i 60 nm, i totes les capes primes han estat caracteritzades microestructuralment emprant un model de 3 capes primes (*capa superficial, zona de creixement i fase d'incubació*), els resultats obtinguts han estat correlacionats amb mesures d'AFM, espectroscòpia Raman, i TEM.

A partir de la correlació entre les tècniques s'ha observat s va observar que el model òptic és fiable per reproduir la microestructura d'una capa prima sense importar el seu gruix.

En el quart bloc es presenta la modelització òptica d'una multiestructura de capes primes que, en aquest cas particular, correspon a una cèl·lula solar tipus $p-i-n$ de $\alpha\text{-Si:H}$ utilitzant un model de medi efectiu basat en mesures de transmitància i reflectància. Aquest procés s'ha desenvolupat en sis passos, i ha consistit, en primer lloc, en caracteritzar microestructuralment les capes primes de manera individual dipositades sobre substrat pla i sobre substrat rugós i, posteriorment, s'han anat afegint una a una les capes que componen la cèl·lula i s'ha estudiat cas a cas fins a completar la cèl·lula solar.

Finalment, s'han analitzat algunes característiques de la microestructura de les capes que constitueixen el dispositiu, tals com gruixos, cristal·linitat, rèplica i propagació de la rugositat, així com defectes estructurals propis del procés de dipòsit de les mateixes. Aquestes característiques han estat analitzades contrastant les microestructures obtingudes pel model òptic davant tècniques de microscòpia tals com SEM i TEM

Abstract

The framework of this doctoral thesis is the optical and structural modelling of semiconductor thin films, particularly transparent conducting oxides such as ZnO and ZnO: Al, as well as doped layers *p*-type and *n*-type $\mu\text{c-Si:H}$, which are used as layers in $\alpha\text{-Si:H}$ and $\mu\text{c-Si:H}$ *p-i-n* solar cells.

Using the effective medium approximation optical model (EMA) on the transmittance and reflectance, the aforementioned materials have been structurally characterized. The results have been contrasted with those obtained by morphological and structural characterization techniques such as atomic force microscopy (AFM) Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Finally, with the gained experience in the microstructural analysis of the samples, the modelling of a complete *p-i-n* solar cell deposited on a rough substrate type was performed.

This doctoral thesis is divided into four sections.

In the first section the theoretical bases of the optical models used in this work have been studied. The deduction of the optical and structural parameters of thin films from simple optical methods is presented. These methods are based on the measurement of spectral transmittance and reflectance, and the adjustment of experimental measurements. This is accomplished by using different approaches such as the addition method usually employed to homogeneous and heterogeneous thin films and, finally, using a matrix method and an effective medium approximation model to deduce also the microstructure of the semiconductor thin films.

Finally, we present two models that allow treating the roughness on microstructural characterization of thin films. The first one is used in very thin layers or layers with an rms roughness σ_{rms} values lower than 10-15 nm, and the second model applied to media separated by an interface with roughness in the range of ($15 \text{ nm} \leq \sigma_{\text{rms}} \leq 50 \text{ nm}$).

In the second section we deal with the microstructure of the ZnO thin films series deposited on Corning 1737F glass substrates at different substrate temperatures in the range between room temperature and 200°C and a series of layers deposited at 100 °C, but with different doping concentration of Al₂O₃ in the range of (0.5 – 2 wt %).

The microstructural analysis of this group of thin films having a thickness of 300-500 nm was made from the calculation of the optical constants of the material, by using the Sellmeier model to calculate the refractive index over the range of wavelengths. The absorption coefficient calculation was performed using the Tauc relation in the high absorption region.

With the data of n , α d we can simulate the experimental spectra of $T(\lambda)$ and $R(\lambda)$. This fitting is further improved by using a model of effective medium approximation EMA and the addition of a very thin surface layer, which is intended to simulate the surface roughness of the thin layers. This surface layer is formed by a mixture of voids and the material with the optical constants previously calculated.

This study has been correlated with the results obtained by techniques of morphological and structural analysis such as AFM, XRD and TEM.

The third section deals with the study of the microstructural properties of very thin p -type and n -type doped layers of microcrystalline silicon $\mu\text{c-Si:H}$, which were deposited at low substrate temperature by HWCVD and were suitable to be used in $p-i-n$ solar cells based on $\alpha\text{-Si:H}$ and $\mu\text{c-Si:H}$. This study was conducted by applying a model of EMA, and subsequently has been validated with TEM and HRTEM measurements. The thickness range studied was between 20 and 60 nm, and all the thin films were microstructurally characterized by using a 3-thin-layer model (surface layer, bulk area and the incubation area), the results were also correlated with measures of AFM, Raman spectroscopy, and TEM. From the correlation between the techniques it was noticed that the optical model is reliable to reproduce the microstructure of a thin layer regardless of its thickness.

The fourth section is about the study of the optical modelling of a multi-structure system of thin layers, which particularly corresponds to an $\alpha\text{-Si:H}$ $p-i-n$ solar cell, using a model of EMA based on measurements of spectral transmittance and reflectance. This process was developed in six steps, and consisted first in microstructural characterization of individually thin layers deposited on flat substrate and later on rough substrate. Subsequently were added one by one the layers that make the cell up.

Finally, some features of the microstructure of the layers constituting the photovoltaic device such as thickness, crystallinity, roughness replica and propagation of the surface roughness, and some structural defects typical of the deposition process are analysed. These features were tested by contrasting the microstructures obtained by the optical model versus microscopy techniques such as SEM and TEM.

Tabla de contenidos

RESUMEN	6
RESUM	8
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS	20
1. INTRODUCCIÓN	23
1.1 ANTECEDENTES EN EL GRUPO DE ENERGÍA SOLAR	24
1.2 MOTIVACIONES Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	26
1.3 REFERENCIAS	28
2 MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES	31
2.1 CRECIMIENTO DE CAPAS DELGADAS	32
2.2 CÉLULA SOLAR TIPO P-I-N	33
2.2.1 Óxidos conductores transparentes	34
2.2.2 Capas delgadas basadas en silicio	37
2.2.3 Propagación de la rugosidad en capas delgadas	39
2.3 REFERENCIAS	42
3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	45
3.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	45
3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON CAÑÓN DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)	47
3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	48
3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	50
3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	50
3.6 REFERENCIAS	53
4 ANÁLISIS ÓPTICO DE CAPAS DELGADAS	54
4.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	54
4.1.1 Análisis óptico mediante el método de suma	57
4.1.2 Método Matricial	60
4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL	62
4.2.1 Espectrofotómetro HP 8452A	63
4.2.2 Perkin Lambda 19	65
4.3 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES	65
4.3.1 Modelo de Aproximación de Medio Efectivo	65
4.3.2 Multiestructura de capas delgadas	67
4.3.3 Modelo óptico de la rugosidad	68
4.3.4 Características ópticas de algunos materiales para aplicaciones fotovoltaicas	70
4.3.5 Identificación de fases amorfa y cristalina	72

4.4	PROCESO DE AJUSTE PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE CAPAS DELGADAS	73
4.5	REFERENCIAS	78
5	ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE CAPAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ZINC	84
5.1	EL ÓXIDO DE ZINC	84
5.2	SERIES ESTUDIADAS: CONDICIONES DE DEPÓSITO	86
5.3	PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES: SIMULACIÓN ÓPTICA	86
5.3.1	<i>Descripción de los resultados de la caracterización óptica</i>	86
5.3.2	<i>Simulación óptica de las medidas de transmitancia y reflectancia</i>	91
5.3.3	<i>Interpretación de los resultados de la simulación óptica</i>	93
5.3.4	<i>Constantes ópticas: resultados y discusión</i>	95
5.4	PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES: RESULTADOS DE MEDIDAS DE AFM	99
5.5	PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES: RESULTADOS DE MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	102
5.6	PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES: RESULTADOS DE MEDIDAS DE TEM	103
5.7	REFERENCIAS	119
6	MICROESTRUCTURA DE CAPAS DELGADAS DOPADAS TIPO P Y N DE MC-Si:H	123
6.1	IDENTIFICACIÓN DE LA FASE CRISTALINA	124
6.2	SIMULACIÓN TEÓRICA DE LOS ESPECTROS DE CAPAS DOPADAS TIPO P Y N DE MC-Si:H	126
6.3	MICROESTRUCTURA DE LAS CAPAS DELGADAS DOPADAS P Y N DE MC-Si:H	130
6.4	CONSTANTES ÓPTICAS DE CAPAS DELGADAS DOPADAS TIPO P Y N DE MC-Si:H	133
6.5	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE CAPAS DELGADAS DOPADAS TIPO P Y N DE MC-Si:H	135
6.5.1	<i>AFM</i>	136
6.5.2	<i>Raman</i>	137
6.5.3	<i>TEM y HRTEM</i>	139
6.6	REFERENCIAS	151
7	MICROESTRUCTURA DE UNA CÉLULA SOLAR TIPO P-I-N DE A-Si:H	154
7.1	MODELOS ÓPTICOS	154
7.2	METODOLOGÍA	155
7.3	DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS	156
7.7	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	158
7.7.1	<i>Capas p e i de α-Si:H depositadas sobre Corning 1737-F</i>	158
7.7.2	<i>Substrato Asahi-U y capa p de α-Si:H sobre Asahi-U</i>	161
7.7.3	<i>Estructura p-i-n y célula solar de α-Si:H</i>	167
7.7.4	<i>Análisis de la estructura p-i-n mediante microscopía electrónica</i>	170
7.8	REFERENCIAS	180
8	CONCLUSIONES	182

Lista de Figuras

Figura 2.1 <i>Formación de una capa delgada</i>	32
Figura 2.2 <i>Estructura de una célula solar tipo p-i-n</i>	33
Figura 2.3 <i>Esquema del crecimiento de un óxido conductor transparente</i>	36
Figura 2.4 <i>Esquema de la transición de la fase amorfa a la microcristalina en una capa delgada de silicio en función de un parámetro de depósito, p. ej. D_{Fib}, P_{parcial}, d_{f-s}</i>	38
Figura 2.5 (a) <i>Perfil de la dilución de hidrógeno utilizado en el modelo de CHV en función del tiempo de depósito, (b) Esquema del sistema CHV utilizado en el depósito de las capas dopadas tipo p y n</i> Gráfico tomado de [Villar 2010]	39
Figura 2.6 <i>Crecimiento de una capa delgada sobre un sustrato rugoso (a) Modelo estándar con crecimiento perpendicular al sustrato (b) Aproximación realística del crecimiento de una capa delgada (c) Micrografía de SEM de una multiestructura de capas delgadas donde se muestra la pérdida de réplica de la rugosidad inicial con el espesor.</i>	40
Figura 3.1 <i>Función de autocorrelación de la superficie de una imagen de AFM y el área de grano promedio se interpreta como la medida promedio de los granos presentes en la imagen</i>	47
Figura 3.2 <i>Procedimiento gráfico para calcular la medida de grano lateral de una capa delgada a partir de la medida de AFM</i>	47
Figura 3.3 <i>Preparación de una capa delgada utilizada para la caracterización estructural mediante TEM. (a) Muestras enganchadas a contra-cara, (b) Adelgazamiento de la muestra con un disco de carburo de silicio o diamante a una frecuencia constante, (c) Adelgazamiento de la muestra con disco de metal y pasta de diamante. (d y e) Esquema adelgazamiento iónico con Ar^+ –última etapa de preparación de una muestra.</i>	52
Figura 4.1 (a) <i>Curva típica del coeficiente de absorción en función de la energía de una capa delgada semiconductor y (b) Gráfica de α en función de la energía usada para evaluar la energía de Urbach E^0 y la densidad de defectos en el gap</i> [Shah 2010]	56
Figura 4.2 <i>Óptica de una capa delgada – Método de la suma</i>	57
Figura 4.3 (a) <i>Modelo de capa delgada homogénea depositada sobre un sustrato grueso. (b) Representación del espectro de transmitancia en función de la longitud de onda de una capa delgada homogénea, a través de la cual se observan las regiones de absorción.</i>	58
Figura 4.4 (a) <i>Modelo de capa delgada heterogénea depositada sobre un sustrato grueso. (b) Representación de los espectros de transmitancia de una capa delgada semiconductor de espesor de espesor $d \approx 900$ nm de espesor homogéneo, y la misma capa con $\sigma_{\text{rms}}=15$ nm.</i>	59
Figura 4.5 <i>Representación de la propagación de la luz multiestructura de capas delgadas como una mezcla de medios coherentes e incoherentes con $U = E ^2$ para las componentes de propagación incidente y reflejada</i>	61
Figura 4.6 <i>Esquema del sistema óptico del espectrofotómetro HP 8425A</i>	63
Figura 4.7 <i>Esquema del procedimiento empleado para realizar medidas de reflectancia con el espectrofotómetro HP8425A (a) Esquema descriptivo del sistema de reflectancia (b) Camino óptico seguido por el rayo de luz (Fuente de luz-capa delgada-detector), (c) Tamaño del spot de luz utilizado en medidas de Reflectancia y Transmitancia, (d) Fotografía del soporte para medidas de reflectancia.</i>	64
Figura 4.8 <i>Esquema del sistema óptico del Lambda 19 (ref. Manual de operaciones Perkin Lambda 19[Perkin 1992])</i>	65
Figura 4.9 <i>Representación gráfica del modelo de multiestructura de capas delgadas como un conjunto de medios coherentes/incoherentes</i>	66

Figura 4.10 Modelo de capa rugosa basada en una elevada fracción de microcavidades en superficie	69
Figura 4.11 Valores teóricos de n y k del ZnO obtenidos a partir de la aproximación de medio efectivo para diferentes fracciones cristalinas.	71
Figura 4.12 (a) Valores de n y k desde la fase amorfa a la fase cristalina en el Si, (b) Valores característicos del coeficiente de absorción para el a-Si y el c-Si.	72
Figura 4.13 Simulación de un espectro de transmitancia y reflectancia de una capa delgada con un espesor de 50 nm.	73
Figura 4.14 Simulación teórica de un TCO con Optical 0.1.8, empleando un sistema monocapa (a) y bi-capa (b)	75
Figura 4.15 Capa muy delgada de $\mu\text{-Si:H}$, simulada teóricamente mediante la utilización de Optical 0.1.8, empleando en dicho proceso un sistema monocapa.	76
Figura 4.16 Capa muy delgada de $\mu\text{-Si:H}$ que ha sido simulada teóricamente mediante Optical 0.1.8 [Centurioni 2005], empleando un sistema de 2 capas.	77
Figura 4.17 Capa muy delgada de $\mu\text{-Si:H}$ que ha sido simulada con Optical 0.1.8, empleando un sistema constituido por 3 capas	78
Figura 5.1 ZnO aplicado a diferentes configuraciones de célula solar: (a) célula solar p-i-n de a-Si:H y (b) célula solar de seleniuro de cobre indio galio.	85
Figura 5.2 Espectros de transmitancia y reflectancia de capas delgadas de ZO depositadas por RF-sputtering a diferentes temperaturas de sustrato.	87
Figura 5.3 Frentes de absorción de capas delgadas de ZnO depositadas por RF-Sputtering a diferentes temperaturas de sustrato.	88
Figura 5.4 Medidas de transmitancia y reflectancia de capas delgadas de AZO depositadas por pulverización catódica magnetrón con diferentes concentraciones de Al_2O_3 a igual temperatura de sustrato.	89
Figura 5.5 Ampliación del espectro de transmitancia mostrado en la Figura 5.4 en la zona del frente de absorción.	90
Figura 5.6 Ampliación del espectro de reflectancia mostrado en la Figura 5.4 en la zona del frente de absorción	90
Figura 5.7 Simulación teórica de espectros de transmitancia y reflectancia de capas delgadas de ZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (a) 20°C, (b) 100°C, (c) 150°C y (d) 200°C.	91
Figura 5.8 Simulación teórica de espectros de transmitancia y reflectancia de capas delgadas de AZO depositadas a partir de blancos con diferentes fracciones de Al_2O_3 (a) 0% wt, (b) 0.5% wt, (c) 1.0 % wt y (d) 2.0 % wt.	92
Figura 5.9 Comparación de métodos de cálculo del espesor de capas delgadas de ZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (a) y de capas delgadas de AZO depositadas con diferente fracción de Al_2O_3	94
Figura 5.10 Microestructuras de capas delgadas de ZO depositadas a una temperatura de sustrato de variable (a) Temperatura ambiente, 20°C, (b) 100°C, (c) 150°C y (d) 200°C.	94
Figura 5.11 Microestructuras de capas delgadas de AZO depositadas a una temperatura de sustrato de 100°C, variando la fracción de Al_2O_3 de 0 a 2%. (a) 0%, (b) 0.5% wt, (c) 1 % wt y (d) 2% wt.	95
Figura 5.12 Índices de refracción de capas delgadas de ZO y AZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (a), y con diferente fracción de Al_2O_3 e igual temperatura de sustrato (b)	96
Figura 5.13 (a) Coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ y (b) deducción del gap óptico de capas delgadas de ZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.	97
Figura 5.14 (a) Coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ y (b) deducción del gap óptico en la zona de crecimiento de las capas delgadas de ZnO:Al depositadas a diferente concentración de Al_2O_3 e igual temperatura de sustrato.	98

Figura 5.15 Imágenes de la morfología de capas delgadas de ZnO depositadas por RF-sputtering a diferente temperatura de sustrato.	99
Figura 5.16 (a) Rugosidad $R_{p,p}$, rugosidad rms(σ_{rms}) y espesor de la capa superficial deducido de la caracterización óptica (EMA) en función de la temperatura de depósito (serie ZO) b) Curvas de correlación para obtener el área de grano.	100
Figura 5.17 Imágenes de la morfología de capas delgadas de AZO depositadas a 100°C con diferente concentración de Al_2O_3 .	101
Figura 5.18 (a) Rugosidad $R_{p,p}$, rugosidad rms(σ_{rms}) y espesor de la capa superficial deducido de la caracterización óptica (EMA) en función de la concentración de Al_2O_3 , (b) Curvas de correlación para obtener el área de grano.	101
Figura 5.19 Difracción de rayos-X (XRD) de muestras de ZO (a) y AZO (b) depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y diferentes concentraciones de Al_2O_3 , respectivamente	102
Figura 5.20 Micrografías TEM de las secciones transversales de capas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.	104
Figura 5.21 Micrografías TEM de las secciones transversales de capas delgadas de ZnO:Al depositadas con diferente concentración de Al_2O_3 .	105
Figura 5.22 Patrón de difracción de electrones de la muestra ZO-RT en la zona de crecimiento.	106
Figura 5.23 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 100°C, (c y d) Ídem en la zona de crecimiento.	107
Figura 5.24 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 150°C, (c y d) Ídem en la zona de crecimiento.	109
Figura 5.25 Cristal columnar de ZO que crece desde la fase de incubación con orientación (002) y espaciado atómico de 2.66 nm aprox.	110
Figura 5.26 Zonas de XRD realizadas con TEM en la fase de incubación y la zona de crecimiento de la capa delgada ZO-150	110
Figura 5.27 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 0.5wt% (muestra AZO-0.5-100)	111
Figura 5.28 Micrografía TEM de la sección transversal de una capa delgada de ZnO:Al depositada a 100 °C con una fracción de Al_2O_3 de 0.5wt%.	112
Figura 5.29 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 1wt% (muestra AZO-1-100)	113
Figura 5.30 Patrones de difracción de electrones obtenidos en la fase de incubación (a), en la zona de crecimiento (b) y en la interfaz zona de crecimiento/superficie (c) de la capa de AZO depositada con una fracción de Al_2O_3 de 1wt%	114
Figura 5.31 Micrografía de HRTEM de la sección transversal de un cristal de ZO con orientación (002) ubicado entre la zona de crecimiento y la superficie de la muestra AZO de fracción de Al_2O_3 de 1wt%	115
Figura 5.32 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 2wt% (muestra AZO-2-100)	116
Figura 5.33 Imágenes de HRTEM correspondientes a la zona de crecimiento de la muestra depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 2wt% (muestra AZO-2-100) (a) Imagen a 250000 aumentos, (b) Imagen a 300000 aumentos.	118
Figura 5.34 (a) Transformada de Fourier y, (b) ampliación de la imagen de la Figura 5.33(b) en la región donde se observan franjas de red cristalina.	118
Figura 6.1 Espectros de reflectancia en función de la energía de capas muy delgadas de μ c-Si:H dopado tipo p (a) y tipo n (b) depositadas por HW-CVD	125

Figura 6.2 Espectros de transmitancia y reflectancia de capas muy delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD	127
Figura 6.3 Medidas experimentales y simulación teórica mediante un modelo de tres capas de los espectros de transmitancia de capas delgadas dopadas tipo p de $\mu\text{-Si:H}$. Los parámetros obtenidos se presentan en la tabla 6.3.	128
Figura 6.4 Medidas experimentales y simulación teórica mediante un modelo de tres capas de los espectros de transmitancia de capas delgadas dopadas tipo n de $\mu\text{-Si:H}$. Los parámetros obtenidos se presentan en la tabla 6.3.	129
Figura 6.5 Índices de refracción y coeficientes de extinción en la región de incubación, zona de crecimiento y superficie de capas delgadas dopadas tipo p de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD	134
Figura 6.6 Índices de refracción y coeficientes de extinción en la región de incubación, zona de crecimiento y superficie de capas delgadas dopadas tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD	134
Figura 6.7 Coeficiente de absorción en función de la energía y energías de Urbach de capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD obtenido a partir de medidas de PDS y del modelo óptico de EMA	135
Figura 6.8 Espectros Raman de capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD	138
Figura 6.9 Secciones transversales de imágenes de TEM de capas delgadas dopadas tipo p de $\mu\text{-Si:H}$ obtenidas por HWCVD (ver Tabla 6.1 para una descripción de las muestras)	140
Figura 6.10 Patrón de difracción (DP) de electrones de la muestra dopada tipo p de $\mu\text{-Si:H}$ (530pa).	141
Figura 6.11 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la muestra dopada tipo p de $\mu\text{-Si:H}$ (530pa) obtenida con 400 mil aumentos.	142
Figura 6.12 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la capa delgada de $\mu\text{-Si:H}$ dopada tipo p (627p) Formación de estructuras cristalinas cónicas en la interfaz capa delgada/Substrato.	143
Figura 6.13 Secciones transversales de alta resolución de TEM de la muestra dopada tipo p de $\mu\text{-Si:H}$ (627p). (a) Planos atómicos observables en la zona de crecimiento y cerca del sustrato de la capa delgada, (b) Superposición de planos cristalinos a partir de la formación de cristales desde el sustrato, (c) Defectos en la microestructura de la estructura de la capa delgada asociados al desplazamiento de planos cristalinos.	145
Figura 6.14 Secciones transversales de imágenes de TEM de capas delgadas dopadas tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ obtenidas por HWCVD (ver tabla 6.1 para una descripción de las muestras)	146
Figura 6.15 DP de la muestra dopada tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ (116n).	147
Figura 6.16 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la muestra dopada tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ (905nb).	148
Figura 6.17 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la muestra dopada tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ (905nb).	149
Figura 6.18 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la muestra dopada tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ (905nb).	150
Figura 7.1 Esquema de células solares tipo p-i-n basadas en $\alpha\text{-Si:H}$ de intercaras (a) planas y (b) rugosas	154
Figura 7.2 Esquema de la estructura de las distintas muestras estudiadas.	156
Figura 7.3 Esquema de la configuración y el tamaño de la célula solar tipo p-i-n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD	158
Figura 7.4 Iluminación por ambos lados para las medidas de transmitancia y reflectancia de las capas delgadas de $\alpha\text{-Si:H}$ depositadas sobre Corning 1737F: (a) Capa tipo p, (b) Capa tipo i.	159
Figura 7.5 Valores experimentales y simulaciones teóricas de los espectros de transmitancia y reflectancia de capas delgadas p e i depositadas sobre Corning 1737F mediante HWCVD. (a) Capa tipo p, (b) Capa tipo i.	159
Figura 7.6 Microestructura de la capa delgada dopada tipo p depositada sobre sustrato de vidrio	160

Figura 7.7 Índice de refracción n y coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ de las capas p e i de $\alpha\text{-Si:H}$. Se comparan con valores publicados por otros autores que han realizado estudios similares (Schropp/Zeman) y, en el caso del coeficiente de absorción, también con los valores típicos del silicio amorfo y cristalino.	161
Figura 7.8 Configuraciones utilizadas en las medidas ópticas del sistema vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ (Asabi-U): (a) iluminación a través de la capa de $\text{SnO}_2\text{:F}$, (b) iluminación a través del sustrato de vidrio.	162
Figura 7.9 Transmitancia y Reflectancia de Asabi-U (Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$) iluminado en “estructura sustrato” (a través del TCO) y en “estructura superestrato” (a través del vidrio) y las respectivas simulaciones teóricas para cada caso.	163
Figura 7.10 Imagen de SEM de Asabi-U	164
Figura 7.11 Imagen de SEM de Asabi-U	165
Figura 7.12 Transmitancia y reflectancia de la estructura p -($\alpha\text{-Si:H}$)/Asabi-U, y microestructura deducida del ajuste: (a) y (b) configuración tipo “sustrato”, (c) y (d) configuración tipo “superestrato”.	166
Figura 7.13 Transmitancia y reflectancia de la estructura p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada sobre un sustrato Asabi-U, y microestructura deducida del ajuste: (a) y (b) iluminando a través de la capa, (c) y (d) iluminado a través del sustrato.	168
Figura 7.14 Ajuste de la reflectancia de una célula solar tipo p - i - n de ($\alpha\text{-Si:H}$) depositada por HWCVD	169
Figura 7.15 Índices de refracción n y coeficientes de extinción k en las distintas capas de la célula tipo p - i - n .	170
Figura 7.16 Micrografía de TEM realizada a 250000 aumentos de una capa tipo p perteneciente a una célula solar tipo p - i - n depositada por HWCVD de $\alpha\text{-Si:H}$	171
Figura 7.17 Imagen de HRTEM, DP e IFFT realizada a 400000 aumentos de la capa delgada tipo p perteneciente a la célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD.	172
Figura 7.18 Sección transversal obtenida a 25000 aumentos por TEM de una capa intrínseca de $\alpha\text{-Si:H}$ que pertenece a una célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD	173
Figura 7.19 Imagen de TEM realizada a 300000 aumentos de la capa delgada tipo n perteneciente a la célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD.	174
Figura 7.20 Imagen de TEM obtenidas a 400000 aumentos(a) y 800000 aumentos (b) de la capa delgada tipo n perteneciente a la célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD	175
Figura 7.21 Comparación entre los perfiles de rugosidad del Asabi-U y en la interfaz n -($\alpha\text{-Si:H}$)/Ag obtenidos a partir de la imagen de una sección transversal de SEM de una célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD	176
Figura 7.22 Imágenes de secciones transversales de SEM obtenidas a 40K aumentos(a) y 80K aumentos (b) de una célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD, en las cuales se observa disminución de la réplica de la superficie rugosa del sustrato de Asabi-U sobre la estructura tipo p - i - n	176
Figura 7.23 Micrografía de TEM obtenida a 8000 aumentos de la sección transversal una célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD, y e en la cual se aprecia que no hay réplica entre el sustrato tipo Asabi-U y la estructura p - i - n	177
Figura 7.24 Imágenes de TEM 30000 aumentos de una célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD, en la cual se aprecia levemente la réplica del sustrato sobre la unión p - i - n	177
Figura 7.25 Imagen de TEM 25000 aumentos de una célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD, en la cual se aprecia levemente la réplica del sustrato sobre la unión p - i - n	178
Figura 7.26 Imágenes de HRTEM obtenidas a 400000 y 600000 aumentos de una célula solar tipo p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD en la cual se observa la formación de grietas o fisuras en la estructura p - i - n depositada sobre un sustrato rugoso	179
Figura 7.27 Formación de grietas en capas delgadas debidas a la geometría del sustrato	179

Lista de Acrónimos y Símbolos

	Acrónimos
afb	Altura media
EMA	Aproximación de un Medio Efectivo
CHV	Ciclos de Hidrógeno Variable
AM1.5	Coeficiente Air Mass /Distribución Espectral AM
CVD	Depósito químico en fase vapor
APCVD	Depósito Químico en Fase Vapor a Presión Atmosférica
HWCVD	Depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente
PECVD	Depósito químico en fase vapor asistido por plasma
D_H	Dilución de hidrógeno
d_{sf}	Distancia substrato-filamento
QE	Eficiencia cuántica
EN	Estándares Europeos
E_g	Gap óptico
DIN	Instituto Alemán de Normalización
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
TCO	Óxido conductor transparente
ITO	Óxido de Indio dopado con Estaño
AZO	Óxido de Zinc dopado con Aluminio ZnO:Al
DP	Patrón de difracción de electrones
NIR	Intervalo espectral Infrarrojo Cercano
UV	Intervalo espectral Ultra Violeta
V_{is}	Intervalo espectral Visible
SCP	Sin Calentamiento Previo

Símbolos

B	Anchura a media altura de un pico de difracción
Θ	Ángulo de Bragg
S_{total}	Área de la muestra
χ^2	Chi cuadrado
A	Coefficiente de absorción
α_s	Coefficiente de absorción del substrato
K	Coefficiente de extinción
Σ	Conductividad eléctrica
σ_D	Conductividad eléctrica en oscuridad
I_f	Corriente del filamento
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito
I_A	Energía absorbida
E^0	Energía de Urbach
I_R	Energía reflejada
I_T	Energía transmitida
d_{film}	Espesor de la capa delgada
d	Espesor de una capa delgada
d_s	Espesor del substrato
\bar{d}	Espesor promedio
χ_c	Factor de cristalinidad
K	Factor de forma de un cristal
$\Phi_{B_2H_6}$ (sccm)	Flujo de diborano
Φ_{PH_3} (sccm)	Flujo de fosfina
Φ_{H_2}	Flujo de Hidrógeno
Φ_{SiH_4}	Flujo de silano
f_a	Fracción amorfa
f_c	Fracción cristalina
f_v	Fracción de microcavidades
F	Fracción de volumen
ϵ	Función dieléctrica
E_g	Gap óptico
n_c	Índice de refracción de la capa delgada
n_0	Índice de refracción del aire

s	Índice de refracción del sustrato
I_0	Intensidad de luz
L	Medida lateral de grano
$\langle D \rangle$	Medida promedio de un cristal
$\text{SnO}_2:\text{F}$	Óxido de Estaño dopado con Flúor
$\alpha\text{-ZnO}$	Óxido de Zinc Amorfo
$\tilde{\chi}_{\text{máx}}$	Pico máximo
$R(\lambda)$	Reflectancia espectral en función de la longitud de onda
σ_{rms}	Rugosidad cuadrática media
$R_{\text{p-v}}$	Rugosidad pico-valle
$\alpha\text{-Si:H}$	Silicio amorfo hidrogenado
c-Si	Silicio cristalino
$\mu\text{c-Si:H}$	Silicio microcristalino hidrogenado
nc-Si:H	Silicio nanocristalino hidrogenado
$n\text{-Si:H}$	Silicio nanocristalino hidrogenado
$p\text{-Si:H}$	Silicio protocristalino hidrogenado
T_e	Temperatura de equilibrio
T_s	Temperatura de sustrato
T_c	Temperatura del calefactor
T_0	Temperatura Inicial
$T(\lambda)$	Transmitancia espectral en función de la longitud de onda
$\tilde{\chi}_{\text{mín}}$	Valle más profundo
Δd	Variación del espesor

1. Introducción

Obtener información de una estructura de capas delgadas según sus características y sus propiedades ópticas es un aspecto importante de cara a optimizar la aplicación para la cual ha sido diseñada. Las constantes ópticas son sensibles a la microestructura del material y estas, a su vez, se ven afectadas por los parámetros de depósito empleados. El estudio de la óptica de capas delgadas puede realizarse a través de varios métodos de cálculo, los cuales tendrán mayor complejidad en la medida que se involucre o sea tenida en cuenta más de una capa delgada en la estructura, así como cambios en el material en función del espesor, o rugosidad superficial.

La determinación de las propiedades ópticas de una capa delgada a partir de los coeficientes de transmisión y reflexión medidos experimentalmente no es una tarea sencilla. De un lado, pueden utilizarse métodos de cálculo iterativo que combinen los coeficientes de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ para calcular las constantes ópticas de una capa delgada [Heavens 1965, Tomlin 1972], incluso considerando el efecto de la rugosidad superficial [Szcyrbowski 1977, Szcyrbowski 1979].

En el caso más sencillo, de una sola capa homogénea sobre un sustrato plano, puede utilizarse el *método de envolventes* [Lyashenko 1964, Manificier 1976], para extraer las propiedades ópticas del material. Básicamente, el método de envolventes analiza las interferencias en el espectro de transmitancia de la muestra. Puede ampliarse el método para el caso de heterogeneidades [Swanepoel 1984, Mygburg 1987] o para medidas de reflectancia [Minkov 1989].

Otros métodos basados en el análisis simultáneo de medidas de transmitancia y reflectancia para el cálculo de constantes ópticas de capas delgadas surgieron posteriormente. Algunos de ellos están basados en antiguos modelos [Fritz 1989], o, como ocurre en el caso del modelo de Goos-Male [Pekker 2003], precisan de la correlación entre las medidas de T y R con iluminación por los dos lados de la estructura y del cálculo numérico para la determinación de n , k y d de la capa delgada.

En los últimos 20 años se han desarrollado modelos más complejos a través de los cuales se pueden estudiar capas muy delgadas (5 -150 nm) y multiestructuras de capas delgadas, como es el caso del modelo matricial presentado por Gushterova [Gushterova 2004] el cual está basado en medidas de reflectancia, o los modelos de Medio Efectivo (EMA) basados en medidas de transmitancia y reflectancia, a través de los cuales no se pretende identificar las propiedades ópticas de monocapas o multiestructuras de capas delgadas, sino además pretenden describir y simular las características microestructurales de las

mismas tal y como puede hacerse a través de métodos basados en elipsometría [Azizam 1977, Prentice 2000, Katsidis 2002, Centurioni 2005].

En dispositivos fotovoltaicos, tales como células solares, los modelos de análisis de multiestructuras de capas delgadas tienen un notable interés, ya que permiten estudiar in-situ cómo las características ópticas y estructurales de cada capa delgada intervienen en el desempeño del dispositivo y cómo, a través dichas características, se puede optimizar el mismo. El rol adicional de estos nuevos modelos óptico-estructurales es tratar de describir de manera fiable aquellas características estructurales que solo podrían analizarse mediante técnicas tales como difracción de rayos-X (XRD) y técnicas de microscopía de alta resolución.

Cada vez se tienen en cuenta más factores de cara realizar una buena modelización óptica y estructural de las células solares. En la actualidad se trabaja con métodos de elementos finitos, los cuales hacen hincapié en el efecto rugosidad presente en las intercaras de una estructura para estudiar el confinamiento óptico [Zeman 2000, Lacombe 2011, Dewan 2011, Soltntev 2011, Jäger 2012, Jovanov 2013].

1.1 Antecedentes en el Grupo de Energía Solar

En el Grupo de Energía Solar (GES) de la Universitat de Barcelona se han realizado algunos estudios que tienen en cuenta el análisis óptico/estructural de capas delgadas como parte integral de algunos trabajos de tesis doctorales que involucran los mismos materiales estudiados en el presente trabajo.

El primero de ellos es el trabajo realizado por el Dr. David Peiró [Peiró 1999] a través del cual realiza el estudio de la microestructura de capas dopadas tipo p de silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si:H}$) para aplicaciones fotovoltaicas, con espesores entorno a $1\mu\text{m}$ depositadas por depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HWCVD) sobre sustratos de $c\text{-Si}$ con orientación (111).

En dicho estudio, además de analizar la influencia de los parámetros de depósito sobre las propiedades de capas delgadas microcristalinas demostró que el crecimiento de este tipo de material es columnar y la naturaleza policristalina del mismo en la interfaz con el sustrato. Así mismo se mostró que la orientación de los cristales presentes en las capas delgadas está condicionada por la estructura del sustrato, si este es cristalino y sus cristales tienen una orientación preferencial. También se puso de manifiesto que las propiedades ópticas y las características estructurales de los cristales presentes en las capas delgadas pueden regularse según las condiciones de depósito y en pro de las propiedades eléctricas del dispositivo.

Este primer acercamiento hacia el estudio de la microestructura de capas delgadas basadas en silicio reveló, entre otros inconvenientes, la dificultad en realizar dicho estudio sobre sustratos amorfos, y la dificultad en preparación de las muestras para el análisis con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Estos factores impidieron realizar un estudio óptico/estructural sobre un gran número de

capas muy delgadas $15 \text{ nm} < d < 150 \text{ nm}$ depositadas sobre sustratos diferentes al c-Si.

La tesis doctoral del Dr. Cristobal Voz [Voz 2001] fue un trabajo en paralelo al realizado por el Dr. David Peiró [Peiró 1999], pero su caso concierne al estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de capas delgadas de silicio nanocristalino (nc-Si:H), prestando atención en aquellos factores que tienen mayor impacto sobre el desempeño de una célula solar. Al igual que en caso anterior, los análisis microestructurales fueron realizados sobre capas delgadas con espesores del orden de las micras.

Los estudios más recientes realizados en el Grupo de Energía Solar sobre capas delgadas de silicio amorfo (α -Si:H) y nc-Si:H son los trabajos doctorales de la Dra. Marta Fonrodona [Fonrodona 2004] y del Dr. Fernando Villar [Villar 2010]. En el primero de ellos, se centró, entre otros aspectos, en la optimización del sistema de depósito de HWCVD con perspectivas a la obtención de células solares estables basadas en nc-Si:H. En dicho trabajo, además de los aspectos tecnológicos involucrados en el depósito de las capas delgadas, se dio una especial atención en el rol del sustrato y la dilución de hidrógeno (D_{H}) sobre la microestructura de las capas intrínsecas y dopadas de nc-Si:H. Este estudio involucró técnicas de caracterización estructural tales como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), y espectroscopia Raman de capas delgadas intrínsecas con espesores en el intervalo de $0.4 - 3.3 \mu\text{m}$ y capas dopadas con espesores en torno a $0.1 \mu\text{m}$. Se realizó un estudio con TEM de un número limitado de capas delgadas dadas las dificultades mencionadas previamente.

De otro lado, el trabajo doctoral del Dr. Villar dio continuidad al trabajo de la Dra. Fonrodona y tuvo en cuenta aspectos tecnológicos importantes tales como el depósito de capas delgadas a baja temperatura de sustrato mediante HWCVD, orientado al depósito sobre sustratos flexibles tipo PEN mediante sistemas *Roll-to-Roll*, así como el estudio de capas delgadas dopadas tipo p y n de silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si:H}$) con el objetivo de eliminar la fase de incubación amorfa al depositar a baja temperatura, y así reducir las pérdidas ópticas por absorción en las capas dopadas de células solares tipo $p-i-n$ de α -Si:H.

En el trabajo mencionado se realizó el estudio microestructural de un número limitado de capas dopadas muy delgadas mediante Elipsometría, cálculos del factor de cristalinidad χ_c mediante espectroscopia Raman y algún análisis no concluyente con TEM debido, entre otros factores, a las dificultades en preparación y manejo de la técnica de caracterización, tal como ha ocurrido en los casos anteriores.

Hasta el presente trabajo, en el Grupo de Energía Solar (GES) de la Universitat de Barcelona no se habían realizado estudios completos sobre la microestructura de capas delgadas de α -Si:H ni $\mu\text{c-Si:H}$ con espesores en el intervalo de los utilizados en células solares sobre sustratos amorfos de vidrio, tal y como ocurre en módulos solares de gran escala. Tampoco se había estudiado la variación de las propiedades

ópticas en función del espesor de las capas, ni los cambios de fase, o cambios en la estructura de las capas delgadas vistas desde la interfaz con el sustrato hasta la superficie de las mismas.

Finalmente, en referencia a los Óxidos Conductores Transparentes (TCO's), existe un trabajo doctoral reciente desarrollado en el GES por la Dra. Paz Carreras [Carreras 2013] dedicado exclusivamente al estudio de este tipo de materiales. Principalmente se estudian capas delgadas de óxido de zinc (ZnO) dopadas con aluminio (Al) y galio (Ga), así como el estudio de capas delgadas de multicompuestos de óxido de zinc y de óxido de estaño dopado con indio (ZnInSnO) con la motivación de utilizar compuestos basados en ZnO como integrantes del reflector posterior en células solares tipo *p-i-n* de α -Si:H, o como contacto frontal. Dicho trabajo se encarga de analizar algunas propiedades ópticas y estructurales de este tipo de materiales en función de los parámetros de depósito, además de la correlación dichas características con las propiedades de transporte eléctrico de las capas delgadas.

1.2 Motivaciones y estructura de la tesis

La implementación y el desarrollo de un modelo óptico para el estudio de capas delgadas es una herramienta fundamental para un grupo de investigación dedicado al análisis y al desarrollo de dispositivos fotovoltaicos en capa delgada.

El trabajo de tesis presentado a continuación se soporta en la utilización de un Modelo de Medio Efectivo [Centurioni 2005] basado en medidas de transmitancia y reflectancia para el estudio de las propiedades ópticas y estructurales de capas delgadas.

Los resultados obtenidos en los trabajos de la Dra. Fonrodona [Fonrodona 2003] y del Dr. Villar [Villar 2010] han sido motor y base fundamental del presente trabajo de tesis, ya que aquí se abordan aquellos aspectos que en sus trabajos no se profundizaron por limitaciones de tiempo y extensión de los mismos.

Esta tesis doctoral trata de la modelización óptica y estructural de capas delgadas semiconductoras dopadas tipo *p* y tipo *n* de μ c-Si:H así como de TCO's utilizados como parte integral de células solares tipo *p-i-n* de α -Si:H, de μ c-Si:H, o en células micromorfas, ya sea como contacto frontal o como contacto posterior.

Por otra parte, a partir de un método basado en medidas ópticas que no requieren la destrucción de la muestra y de simulaciones de estas medidas, se pretende deducir la microestructura de capas delgadas semiconductoras y multiestructuras de capas delgadas. Dichos resultados se contrastan con los obtenidos mediante técnicas de caracterización morfológica y estructural tales como espectroscopia Raman, XRD, microscopía de fuerzas atómicas (AFM) microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Con la experiencia adquirida a través del análisis óptico/estructural de capas delgadas dopadas p y n como de los TCO's se buscará realizar la modelización microestructural de una célula solar completa tipo $p-i-n$ depositada sobre un substrato rugoso comercial. Dicho estudio se permitirá entre otros aspectos el estudio de algunas características y defectos estructurales de las capas involucradas que propios del depósito de las mismas.

Esta tesis doctoral no pretende en ningún caso evaluar la calidad y el buen desempeño de las capas delgadas dentro de las aplicaciones fotovoltaicas, sino que intenta proponer algunos métodos y técnicas como una herramienta sencilla, fiable y accesible en aplicaciones de este y otros grupos de investigación.

En este sentido, algunas de las técnicas utilizadas en este trabajo han contribuido al desarrollo de otras tesis doctorales de nuestro grupo [*Stella 2010, Villar 2010, Carreras 2013*] y trabajos en paralelo a esta tesis doctoral, o realizados en colaboración con otros grupos de recerca [*Stella 2009, Carreras 2012, Krishnaprasad 2012, Anesh 2013, Krishnaprasad 2014*]. En algunos casos se han estudiado materiales o multiestructuras de capas delgadas diferentes a los analizados en el presente trabajo de tesis.

A continuación se describe brevemente el contenido de los capítulos restantes en que se estructura el presente trabajo:

En el Capítulo 2 se hace referencia a la microestructura de los materiales en capa delgada, las características morfológicas, las fases de crecimiento y los defectos estructurales. En detalle, dichos procesos han sido explicados para capas delgadas basadas en silicio amorfo y microcristalino, y óxidos conductores transparentes. Finalmente se describe el proceso de propagación de la rugosidad en multiestructuras de capas delgadas.

En el Capítulo 3 se presentan las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo. En primer lugar se describen los instrumentos utilizados para realizar la caracterización óptica de capas delgadas. Posteriormente se detalla el proceso empleado para realizar la caracterización morfológica de las mismas con Microscopía de Fuerza Atómica (AFM); y finalizando con los procesos seguidos para realizar la caracterización estructural de las capas delgadas mediante XRD, SEM y TEM.

El Capítulo 4 tiene como finalidad presentar los fundamentos teóricos sobre los cuales se basa el presente trabajo doctoral. Dicha descripción incluye la deducción de los parámetros ópticos y estructurales de una capa delgada a partir de métodos ópticos simples, basados en medidas de transmitancia y reflectancia espectrales, y la simulación de estas medidas. Para este fin se utilizan diferentes aproximaciones, tales como el método de suma aplicado a capas delgadas homogéneas e heterogéneas, para llegar finalmente al uso de un método matricial y la aproximación de Medio Efectivo, con la cual, entre otras aplicaciones, puede modelizarse la microestructura de capas delgadas semiconductoras.

El Capítulo 5 está dedicado al estudio de la microestructura de capas delgadas de óxido de zinc (ZnO) que fueron depositadas por pulverización catódica (*Sputtering*) sobre sustratos tipo Corning 1737F a diferentes temperaturas de sustrato y a temperatura de sustrato constante y con una fracción de dopaje variable de Al₂O₃. Dicho estudio ha permitido correlacionar las propiedades ópticas de las muestras según las condiciones de depósito y sus características microestructurales observadas a partir de técnicas de análisis morfológico y estructural tales como AFM, XRD y TEM.

En el Capítulo 6 se presenta el estudio de las propiedades ópticas y microestructurales de capas muy delgadas dopadas tipo *p* y tipo *n* de silicio microcristalino ($\mu\text{-Si:H}$), que han sido obtenidas a baja temperatura de sustrato mediante HWCVD con características para ser utilizadas en células solares tipo *p-i-n* basadas en $\alpha\text{-Si:H}$ y $\mu\text{-Si:H}$. Este estudio se realizó mediante la aplicación de un modelo de Medio Efectivo y posteriormente fue correlacionado con medidas de TEM.

El Capítulo 7 presenta la modelización óptica de una multiestructura de capas delgadas, que en este caso particular correspondió a una célula solar, utilizando un modelo de medio efectivo basado en medidas de transmitancia y reflectancia. Este proceso desarrollado en 6 pasos consistió en caracterizar en primer lugar capas delgadas de manera individual depositadas sobre sustrato plano y sobre sustrato rugoso y, posteriormente, ir completando paso a paso un sistema de múltiples capas delgadas hasta completar la célula solar. Finalmente, algunas características de la microestructura, tales como espesores, réplica de la rugosidad, y defectos estructurales, son analizadas en detalle a partir de técnicas de microscopía.

Finalmente, en el Capítulo 8 se resumen las conclusiones más importantes obtenidas de los resultados mostrados en los Capítulos 5, 6 y 7. Al final del presente trabajo se ha incluido un anexo que resume tutorialmente el manejo de la interfaz gráfica del software Optical 0.1.8.

1.3 Referencias

- Aneesh 2014* Aneesh P.M., Jayaraj M.K., Reshmi, R, Ajimsha R. S., Kukreja L.M.; Antony A., Rojas F., Bertomeu J., López-Vidrier J., Hernández S., Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2014) In press. DOI: 10.1166/jnn.2014.9497.
- Azzam 1977* Azzam R. M., and Bashara N. M., “*Ellipsometry and Polarized light*” North-Holland 1977.
- Carreras 2013* Carreras M. de la P., “*Doped and multi-compound ZnO-based transparent conducting oxides for silicon thin film solar cells*”. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2013).

- Carreras 2011* Carreras P., Antony A., Rojas F., and Bertomeu J., Thin Solid Films, 520, Issue 4, Dec.1 (2011) 1223
- Centurioni 2005* Centurioni E., Appl. Phys., 44, 35, (2005)7532
- Fonrodona 2003* Fonrodona M., “*Progress in Hot-Wire deposited nanocrystalline silicon solar cell*”. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2003)
- Fritz 1989* Fritz T., Hahn J., Böttcher H., Thin Solid Films 170 (1989) 249
- Gushterova 2004* Gushterova P., Sharlandjiev P., Vacuum 76 (2004) 185
- Heavens 1965* Heavens O. S., “*Optical properties of thin films*”. 2nd. Ed. Dover Publication, Inc. New York (1965)
- Jäger 2012* Jäger K., Fisher M., Swaaij R. A. C. M. M., Zeman M., Journal of Applied Physics 111 (2012) 083108
- Jovanov 2013* Jovanov V., Xu. X., Shrestha S., Schulte M., Hüpkes J., Zeman M., Knipp D., Solar Energy & Solar Cells 112 (2013) 182
- Katsidis 2002* Katsidis C. C. and Siapkas D. I., Appl. Opt. 41, 19 (2002) 3978
- Krishnaprasad 2012* Krishnaprasad S., Mailadil S., Rojas F., Antony A. and Jayaraj M. MRS Proceedings – Vol. 1454, DOI: 10.1557/opl.2012.1264 (2012)
- Krishnaprasad 2014* Krishnaprasad P.S. Antony A., Rojas F., Bertomeu J., Jayaraj M.K., Journal of Alloys and Compounds 586 (2014) 524
- Lacombe 2011* Lacombe J., Sergeev O., Chakanga K., von Maydell K., Agert C., Journal of Applied Physics 110 (2011) 023102
- Lyashenko 1964* Lyashenko S. P. and Milovslaskii V.K. Optic. Spectrosc. 16 (1964) 80
- Manifacier 1976* Manifacier J.C., Gasiot J., and Fillard J. P., J. Phys. E: Sci. Instrum., 9 (1976) 1002
- Minkov 1989* Minkov D. A., J. Phys. D: Appl. Phys., 22 (1989) 1157
- Myburg 1987* Myburg G. Swanepoel R. Japanese Journal of Applied Physics, 26, 3, (1987) 341
- Peiró 1999* Peiró D., “*Microcrystalline silicon obtained by Hot-wire chemical vapour deposition for photovoltaic applications*”. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (1999)
- Pekker 2003* Pekker D., Pekker L., Thin Solid Films, 425 (2003) 203
- Phillips 1968* Phillips J. C. Phys. Rev. Lett. 20 (1968) 550

Prentice 2000 Prentice J. S. C., J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 3139.

Solntsev 2011 Solntsev S., Zeman M., Energy Procedia, 10 (2011) 308

Stella 2010 Stella M. “*Study of organic semiconductors for device applications*”. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2010)

Stella 2008 Stella M., Villar F., Rojas F. E., Della Pirriera M., Voz C., Puigdollers J., Asensi J. M., Andreu J., and Bertomeu J., J. Mater. Res. AA05.40 (2008)1091

Swanepoel 1983 Swanepoel R. J. Phys. E: Sci. Instrum., 17 (1984) 896

Swanepoel 1984 Swanepoel R., J. Phys. E: Sci. Instrum., 16 (1983) 1214.

Szcyrbowski. 1977 Szcyrbowski J. and Czapla A., J. Phys. D: Appl. Phys, 12 (1979) 1737

Szcyrbowski. 1979 Szcyrbowski J. and Czapla A., Thin Solid Films, 46 (1977) 127

Tomlin 1972 Tomlin S. G. J. Phys. D: Appl. Phys., 5 (1972) 847

Villar 2010 Villar F., “*Dispositivos fotovoltaicos en capa delgada a baja temperatura*” Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2010)

Voz 2001 Voz C., “*Thin film nanocrystalline silicon solar cells obtained by Hot-Wire CVD*”. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2001)

Wemple 1969 Wemple S. H. and DiDomenico Jr. M., Phys. Rev. Lett. 23, 20 (1969) 1156

Wemple 1971 Wemple S. H. and DiDomenico Jr. M., Phys. Rev. B 3, 4 (1971)1338

Zeman 2000 Zeman M., Swaaij R. A. C. M. M., Metselaar J. W., Schropp R. E. I., Journal of Applied Physics, 88 (2000) 6436

2 Microestructura de los materiales

Generalmente al hablar de microestructura se hace referencia a la descripción microscópica y a la distribución espacial de los elementos que constituyen un material. Particularmente en capas delgadas, la microestructura se relaciona con la fracción relativa (%) y las características de los materiales involucrados en las diferentes fases de crecimiento de la capa delgada. Entre estas características se encuentran: la constitución de los granos presentes en la capa, la forma y orientación de los cristales, la fracción amorfa, así como algunos *defectos estructurales* en la capa (tales como, dislocaciones, tensión mecánica, microcavidades, grietas o fisuras) y la presencia materiales diferentes a los involucrados en el depósito de la misma, y que se consideran como contaminantes.

Una capa delgada jamás será completamente uniforme, independientemente de la técnica empleada para su depósito, y siempre presentará unas características propias de su proceso de crecimiento. La primera fase de crecimiento de una capa delgada depende de la interacción entre el material involucrado en el depósito y el sustrato, el cual generalmente es de un material diferente. La densidad de *defectos estructurales* en esta región suele ser alta debido al mal acople entre las estructuras atómicas del material depositado y el sustrato [Obring 2002].

La superficie de la capa delgada también suele ser una región con una elevada densidad de defectos estructurales; en esta región priman mayoritariamente las estructuras discontinuas debido a que en esta fase se suspende el proceso de depósito de la capa y muchos enlaces atómicos del (los) material (les) involucrado(s) quedan incompletos en la matriz de depósito. A esto puede añadirse otros factores tales como porosidad y contaminantes externos como la oxidación los cuales tienen un fuerte impacto sobre las propiedades óptico/eléctricas de la capa delgada [Favre 1987].

En la *zona de crecimiento* de la capa delgada ocurren procesos tan importantes como cambios de fase (p. ej. el paso de fase amorfa a la fase cristalina, o el cambio de la fase de policristalinidad hacia la fase cristalina de un material), formación de estructuras granulares que culminan con la constitución de un grano característico de la capa delgada, la formación de estructuras columnares o cónicas, siempre que el material sea cristalino y que los cristales que constituyen el material presenten una orientación característica.

Por otra parte, esta región también está caracterizada por la formación de microcavidades, las cuales pueden ser debidas a fluctuaciones durante el proceso de crecimiento de la capa delgada, tales como cambios repentinos en la temperatura de depósito, o a un elevado ritmo de depósito. Por otra parte, esta región también está

caracterizada por la formación de microcavidades, las cuales pueden ser debidas a fluctuaciones durante el proceso de crecimiento de la capa delgada, tales como cambios repentinos en la temperatura de depósito, o a un elevado ritmo de depósito. Estas fluctuaciones harán que los átomos que constituyen la capa delgada tengan baja movilidad y formen aglomeraciones entre los granos de la capa que terminarán generando además de cavidades vacías enlaces incompletos, defectos estructurales discontinuidades en la estructura del material depositado, dislocaciones y estrés mecánico entre los granos y/o cristales de la misma [Andrew 1982, Williams 2009].

2.1 Crecimiento de capas delgadas

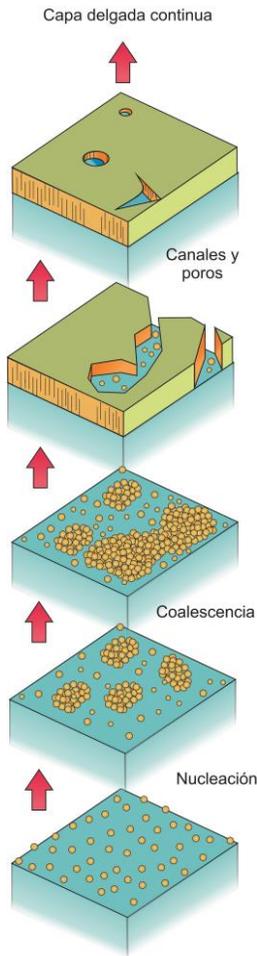


Figura 2.1 Formación de una capa delgada

En la formación de una capa delgada se presentan varias etapas de crecimiento, las cuales se inician con la *nucleación*, cuyo proceso ocurre en el sustrato a través de pequeños núcleos de material que van creciendo de tamaño y se van uniendo poco a poco con otros formando pequeños cúmulos o aglomeraciones, posteriormente con el aumento en el tamaño y la unión de éstos con otros cúmulos de material ubicados en otras regiones del sustrato generará un mayor recubrimiento del sustrato, dando lugar a una etapa llamada *coalescencia*.

El aumento en el espesor de la capa delgada traerá consigo que dichas regiones en etapa de *coalescencia* estén separadas entre sí por *canales* que irán poco a poco estrechándose hasta formar una *capa delgada continua* [Obring 2002].

Según Ernst Bauer [Bauer 1958] existen tres modos de crecimiento de capas delgadas, el primero de ellos es el modelo de *Frank-Van der Merwe* [Merwe 1949, Merwe 1949-B] o también denominado “Modelo *LbL* (*Layer by Layer*)”, en el cual el crecimiento ocurre cuando las interacciones interatómicas entre el sustrato y los materiales involucrados en el depósito de la capa delgada son más fuertes y más atractivas que aquellas ocurridas entre las propias especies presentes en el mismo proceso.

En el caso opuesto, los átomos se hallan ligados con mayor fuerza entre sí que del sustrato, en este caso el crecimiento de la capa se da a través de la formación de cúmulos de material o también denominado modelo de *Volmer-Weber* [Bauer 1958].

Finalmente, podría darse también el caso intermedio que el crecimiento de la capa se da de *capa a capa (LbL) + cúmulos*. Este es el modelo de crecimiento es el más común en capas delgadas y es denominado *Stranski-Krastanov* [Obring 2002] caracterizado porque primero ocurre la formación de

capa a capa sobre el sustrato, pero por alguna razón el sistema cambia y comienza a nuclear y desarrollar cúmulos o aglomeraciones de material.

En cualquier caso, las tensiones o deformaciones en la estructura del material depositado tendrán un remarcable efecto sobre la morfología de la capa condicionando así el modo de crecimiento de la misma.

2.2 Célula solar tipo p-i-n

Una célula solar tipo *p-i-n* está fabricada con una configuración sustrato/*p-i-n*/metal, en la cual la unión *p-i-n* está depositada sobre un sustrato comercial de vidrio recubierto por un óxido conductor transparente rugoso, usualmente ZnO:Al, SnO₂:F o el In₂O₃:Sn (ITO) de espesor ~800 nm y rugosidad aproximada de 35-43 nm que cumple las funciones de electrodo.

La capa dopada tipo *p*, tiene un espesor aproximado de (10-20 nm), posteriormente se tiene una capa de α -Si:H intrínseco de 250 a 400 nm aproximadamente y la capa dopada tipo *n* tiene un espesor aproximado de 20 nm, ver (Fig. 2.2).

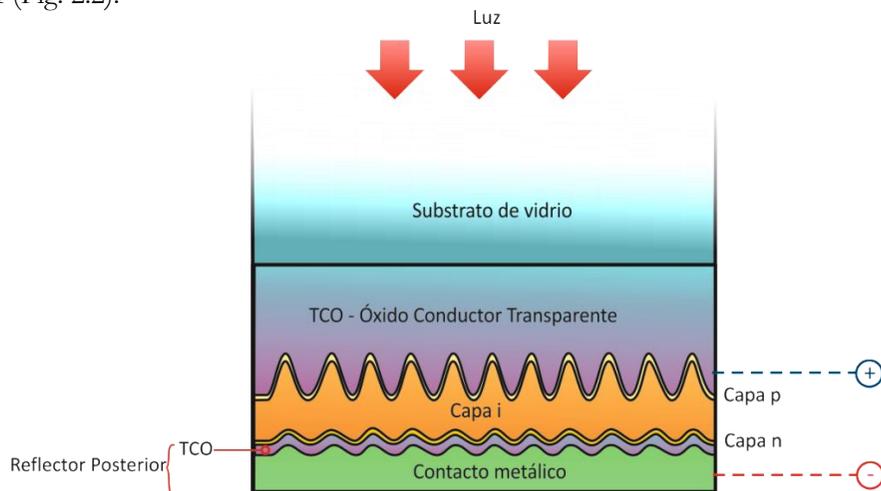


Figura 2.2 Estructura de una célula solar tipo *p-i-n*

El TCO usado como contacto frontal debe principalmente cumplir con las siguientes características:

- Transmisión $> 85\%$ en todas las regiones del espectro en las cuales la capa absorbente de la célula es activa, e índice de refracción adecuado para facilitar la entrada de luz en la capa absorbente.
- Baja resistencia laminar (preferiblemente $< 10\Omega/\square$) para minimizar las pérdidas por resistencia en serie.
- Baja resistencia de contacto con la capa *p*.

La morfología del contacto frontal está descrita por la textura superficial del TCO [Sai 2010]. La superficie del contacto frontal determina la dispersión/difracción de la luz incidente.

La capa tipo p es la capa que sucede TCO frontal deberá entre otros roles actuar como ventana óptica permitiendo el paso de luz a la capa activa de la célula, generar un campo eléctrico \vec{E} en la capa intrínseca lo suficientemente intenso como para que los portadores de carga fotogenerados sean arrastrados hacia las zonas dopadas sin recombinar en ella, y finalmente, proporcionar un buen contacto óhmico con el TCO frontal ya que un mal contacto óhmico provocaría un aumento de la resistencia en serie del dispositivo.

Es conveniente que las capas dopadas tengan el mínimo espesor posible (10 -60 nm) de cara a facilitar el incremento de la corriente en la capa activa; sin embargo, en capas dopadas microcristalinas el principal inconveniente es la diferencia en las características microestructurales de los materiales presentes en la fase inicial de crecimiento y en la *zona de crecimiento* de la capa delgada.

En células solares basadas en α -Si:H y μ c-Si:H los materiales dopantes más habituales son el boro, usado para obtener capas dopadas tipo p y el fósforo usado para obtener capas dopadas del tipo n . Este dopaje se consigue añadiendo en la fase gas diborano B_2H_6 o trimetilboro (TMB) en el caso del dopaje tipo p y fosfina PH_3 en capas tipo n .

Finalmente, el TCO usado como *reflector posterior* (ver Fig. 2.2) permite mejorar la absorción de luz en la célula, y previene la difusión del contacto metálico en la capa dopada; su morfología está descrita por la réplica de la textura rugosa del $TCO_{Frontal}$ en la interfaz capa $n/TCO_{Posterior}$ [Sai 2010]. La textura presente en el contacto posterior determina la dispersión/difracción de la luz a grandes longitudes de onda así como las pérdidas en el contacto metálico posterior.

2.2.1 Óxidos conductores transparentes

Un amplio número de aplicaciones para recubrimientos de dispositivos optoelectrónicas utilizando óxidos conductores transparentes ha suscitado un especial interés a nivel de investigaciones relacionadas con el crecimiento y la caracterización de este tipo de materiales. Entre las aplicaciones más comunes se incluyen las células solares, módulos solares de concentración y sensores de gas.

En el área fotovoltaica los TCO's tienen diferentes características dependiendo de la aplicación y/o la tecnología en la que sean implementados

La efectividad de los TCO's se debe particularmente a las siguientes ventajas:

- (a) Son materiales de bajo coste y no tóxicos.

(b) Las capas delgadas del óxido conductor transparente permiten la transmisión de radiación solar en la región activa (Región visible – en células solares basadas en Si o CdS) con muy baja atenuación.

(c) Fácil fabricación, puede obtenerse a baja temperatura lo cual no representa un problema en la formación de la unión.

Algunos materiales combinan de manera razonable conductividad eléctrica y transparencia óptica en un amplio intervalo del espectro solar, algunos de ellos son:

El In_2O_3 , el SnO_2 y el $\text{ZnO} = \text{ZO}$, los cuales son típicamente dopados ya sea con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn} = \text{ITO}$), flúor ($\text{SnO}_2:\text{F} = \text{FTO}$) y aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al} = \text{AZO}$).

La Tabla 2.1 presenta las principales características de los TCO's empleados en dispositivos fotovoltaicos.

Tipo de Célula	Aplicaciones actuales del TCO	Requerimientos del TCO
Heterounión formada con una capa delgada intrínseca – Célula (HIT).	Óxido de indio dopado con estaño (ITO)	Alta homogeneidad, buen acople mecánico en las intercaras del material, alta conductividad eléctrica, baja temperatura de depósito y buen confinamiento óptico
Seleniuros de Cobre-Indio y Galio (CIGS)	$\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ intrínseco	Estabilidad en la interfaz con el CdS, depósito a baja temperatura, buena barrera anti-difusora.
Teluro de Cadmio (CdTe)	$(\text{SnO}_2)\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	Interfaz estable con el CdS/CdTe y con la temperatura, buena barrera anti-difusora
Célula de Polímero Nano-híbrida.	ZnO , SnO_2 , TiO_2	Escalabilidad estructural, buena función de trabajo, debe tener una buena interfaz con el material orgánico, mejora de las propiedades eléctricas dependiendo del nivel de dopaje.
Célula Grätzell	Óxido de titanio (TiO_2)	Nanoestructura de alta movilidad eléctrica.
Si - amorfo ($\alpha\text{-Si}:\text{H}$)	SnO_2 , ITO, y ZnO ; En varios casos las células emplean dos TCO's	Estabilidad a la temperatura, estabilidad química, y debe tener una textura apropiadas en las dos capas utilizadas como TCO.

Tabla 2.1 Óxidos conductores transparentes (TCO's) utilizados en dispositivos fotovoltaicos [Fortunato 2007]

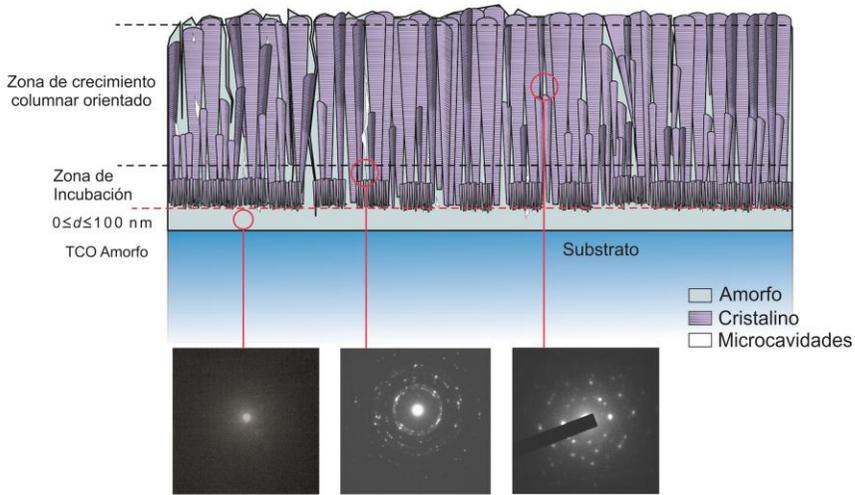


Figura 2.3 Esquema del crecimiento de un óxido conductor transparente

En los óxidos conductores transparentes las características estructurales del substrato condicionan la primera etapa de crecimiento de este.

Por ejemplo, en substratos amorfos de vidrio tales como, el Corning 1737F o el borofloat tradicionalmente utilizado para aplicaciones fotovoltaicas, la primera etapa de crecimiento de un TCO es amorfa en un intervalo que puede ir de 0 a 100 nm medidos desde la interfaz con el substrato. Posteriormente el crecimiento de la capa cambia hacia la formación de una zona policristalina caracterizada por la nucleación de cristales sin una orientación preferencial característica que crece sobre la matriz amorfa. La policristalinidad finaliza con el crecimiento columnar de cristales con una orientación preferencial que crece sobre la fase policristalina, esta característica ha sido observada en TCO's tales como TiO_2 , $\text{SnO}_2\text{:F}$, ZnO , ZnO:Al , ZITO entre otros [Hosono 2010].

En el GES se ha querido dar especial atención al análisis de características microestructurales del ZnO dadas las perspectivas para su uso en futuras aplicaciones fotovoltaicas.

El ZO se trata de un material que puede cristalizar con una estructura hexagonal tipo wurtzita o con una estructura cúbica tipo blenda, siendo la primera la más habitual. En el caso en que cristaliza con estructura hexagonal P63mc [Ellmer (2008)], puede ser obtenido en forma de capa delgada mediante una gran variedad de métodos de depósito [Ellmer 2008, Gordillo 2001, Lazhar 2009].

El ZO es un material “no-tóxico” y abundante en la naturaleza comparado con otro tipo de materiales del tipo TCO [Ellmer 2001, Jin 1988] y con grandes perspectivas en la industria de semiconductores, ya sea utilizado en dispositivos emisores de luz o en dispositivos optoelectrónicos, dadas sus buenas propiedades electroquímicas y ópticas; estas cualidades hacen de este material un candidato potencial para ser utilizado como contacto frontal en células solares y módulos fotovoltaicos de gran área.

En este material se cumple que la fase inicial de crecimiento es amorfa (a-ZnO) cuando es depositado sobre un sustrato amorfo y posteriormente desarrolla un crecimiento cristalino columnar cuya orientación preferencial característica es la (002) y espaciado atómico de 0.2604 nm [Yoshino 1998, Yoshino 2000].

En el ZO la morfología de la superficie del sustrato es uno de los factores más importantes para el crecimiento de un cristal o de una superficie cristalina, El tamaño de los cristales, la forma, y el factor de cristalinidad del ZO dependen de la rugosidad superficial del sustrato [Hosono 2010].

Por otra parte, en la elaboración de dispositivos fotovoltaicos basados en Si, el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) se ha convertido en pieza fundamental, ya sea cumpliendo la función de *contacto frontal* especialmente en estructuras tipo p-i-n y cuya texturación puede lograrse directamente durante el depósito [Meier 2000] ó la superficie texturizada obtenerse mediante “*etching*” con HCl [Klub 1999, Owen 2011]. Así mismo el AZO suele ser usado como parte integral del *reflector posterior*.

Entre las técnicas de depósito más comunes utilizadas para obtener capas delgadas de basadas en ZO se encuentra el LPCVD, muy utilizado en aplicaciones módulos fotovoltaicos basados en CIGS, α -Si:H y μ c-Si:H pare el depósito de ZnO:B, y el Spray pirólisis y la pulverización catódica magnetrón (RF o DC) , usadas para la preparación de capas delgadas de ZnO en células solares de pequeña escala.

2.2.2 Capas delgadas basadas en silicio

El silicio microcristalino hidrogenado (μ c-Si:H) fue introducido por primera vez por Veprek y Marecek [Veprek 1968] para describir una nueva forma de silicio capa delgada. Estructuralmente este material es esencialmente una forma de silicio policristalino obtenido a temperaturas de depósito relativamente bajas (<300 ° C) y está compuesto de un agregado cristales de Si cuyo tamaño típico se encuentra en el orden de las decenas de nm, siendo una de sus características más distintivas la presencia de fronteras de grano. Los defectos estructurales relacionados con las superficies fronterizas con otros cristales están asociados a enlaces incompletos de átomos de Si, y en esto radica la diferencia fundamental con respecto al α -Si:H, en el cual dichos enlaces incompletos están distribuidos homogéneamente en el material. El hidrógeno cumple un rol importante en ambos materiales, pasivando aquellos enlaces incompletos y haciendo que estos defectos sean eléctricamente inactivos.

Al igual que el c-Si, el μ c-Si:H tiene un E_g indirecto cuyo valor se encuentra en torno a 1.1 eV y presenta una mayor absorción en la región de la banda de energía prohibida, lo cual abre la posibilidad de fabricar células solares con espesores de dispositivos entre 1-2 micras utilizando como capa intrínseca μ c-Si:H, ya que puede obtenerse a baja temperatura y con las mismas tecnologías usadas en células basadas en α -Si:H, además de evitar la degradación del dispositivo por efecto Staebler-Wronski [Staebler-Wronski 1977].

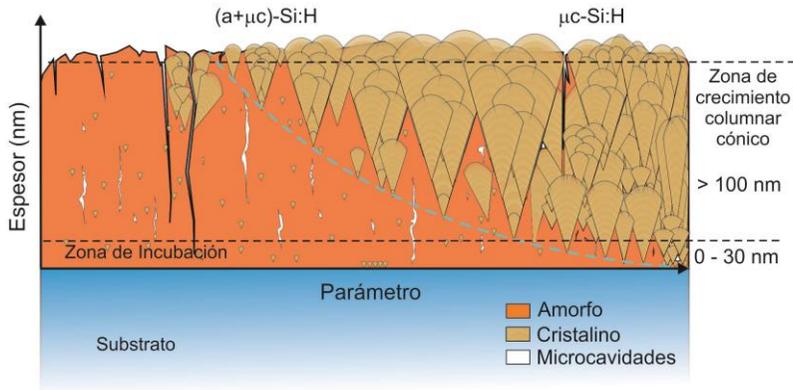


Figura 2.4 Esquema de la transición de la fase amorfa a la microcristalina en una capa delgada de silicio en función de un parámetro de depósito, p. ej. D_{Et} , $P_{parcial}$, $d_{f,s}$

A través de técnicas de depósito tales como HWCVD y PECVD pueden obtenerse dispositivos basados en α -Si:H o en μc -Si:H de características estructurales diferentes simplemente jugando con los parámetros tecnológicos y en particular con la dilución de hidrógeno.

Por ejemplo, a una alta dilución de hidrógeno el régimen de crecimiento de la capa delgada involucra dos zonas que corresponden a dos etapas de crecimiento: una *zona de incubación* y una *zona de crecimiento* o “Bulk”.

En el silicio microcristalino la *zona de incubación* se caracteriza por la presencia de una zona amorfa muy delgada y/o por la formación silicio protocristalino (β -Si:H) constituido por cristales nanométricos (2- 5 nm) muy dispersos en dicha matriz amorfa [Elzakkker 2007, Collins 2002, Kob 1988].

La *zona de Crecimiento* de la capa delgada se produce a una cierta distancia de la interfaz con el sustrato. En esta región coexiste una mezcla de fases $(\alpha + \mu c)$ -Si:H que resultan de la nucleación de nano y/o microcristales, que aumentan su tamaño a medida que incrementa el espesor de la capa delgada [Collins 2002], (véase Figura 2.4). En esta región el tamaño de los cristales puede ser considerable (~10 - 15 nm) y al disminuir la distancia de separación entre ellos pueden generarse dislocaciones internas [Koyunov 1996].

El crecimiento de una capa microcristalina suele caracterizarse por la formación columnar-cónica de cristales de Si cuya orientación más habitual es la dirección (220) y espaciado atómico 0.192 nm. En el caso de las capas dopadas en células solares, el control del espesor de la zona de incubación amorfa merece una especial atención, ya que al tratarse de capas muy delgadas puede llegar a ser perjudicial para las propiedades de la célula solar, no solo eléctricamente, sino que también pueden influir negativamente absorbiendo en exceso.

Algunos grupos de investigación han utilizado la técnica de depósito denominada “*layer by layer (LbL)*” [Elzakkker 2007, Elzakkker 2006, Shirai 1991,

Asano 1990], como método para inhibir la formación de una fase de incubación amorfa en capas dopadas. Este proceso se basa en la utilización de Ciclos de Hidrógeno Variable (CHV), ver 2.4 (a) y (b).

La Figura 2.4 muestra un esquema del perfil de la dilución de hidrógeno en función del tiempo de depósito. Para mayores detalles al respecto de la técnica CHV ver [Villar 2010].

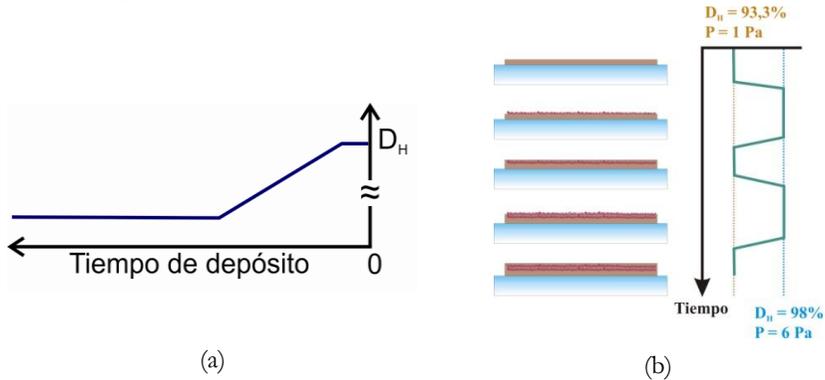


Figura 2.5 (a) Perfil de la dilución de hidrógeno utilizado en el modelo de CHV en función del tiempo de depósito, (b) Esquema del sistema CHV utilizado en el depósito de las capas dopadas tipo p y n Gráfico tomado de [Villar 2010]

2.2.3 Propagación de la rugosidad en capas delgadas

La aproximación *estándar* del crecimiento de una capa delgada, es decir, cuando el espesor de esta es igual en todas las regiones, ocurre cuando esta crece perpendicular al sustrato local. Dicha aproximación puede darse mediante la utilización de técnicas de depósito tales como el CVD o PECVD.

Algunos grupos de investigación explican la formación de superficies rugosas como un proceso en el cual, en la capa delgada se desarrollan aleatoriamente discontinuidades en su estructura, fracturas o grietas, microcavidades debidas a aglomeraciones de material, crecimiento columnar atípico y/o carecer de una medida de grano estándar independiente de la técnica y de las condiciones de depósito de la misma [Messier 1985, Tang 1990]; este hecho ha sido observado también en capas delgadas depositadas con técnicas tales como *S. Pyrolysis/chemical decomposition*.

Sin embargo, algunas técnicas de depósito tales como el PECVD, o el LPCVD contribuyen a la reducción de la rugosidad debida a la geometría del sistema de depósito permitiendo una mayor relajación entre los granos que constituyen la superficie de la capa [Cobianu 1999].

La transmisión o réplica de la rugosidad en aplicaciones fotovoltaicas tales como la célula solar tiene una importancia relevante de cara a aumentar la fotocorriente y mejorar la absorción de luz en la capa activa.

En una célula solar tipo *p-i-n* la densidad de corriente depende fuertemente de un correcto confinamiento óptico. De cara a maximizar la I_{sc} el contacto frontal y el contacto posterior deben tener una textura rugosa.

Si unión *p-i-n* depositado sobre un TCO texturizado siguiese un crecimiento *estándar* su superficie mostraría la réplica exacta de la rugosidad del TCO ya que esta crecería normal a la superficie del substrato base de vidrio, ver Figura 2.6(a); en consecuencia, el espesor esta estructura sería igual en toda el área de depósito.

En cambio, una aproximación realística del crecimiento de la unión *p-i-n* mostraría una morfología en su superficie diferente a la del TCO, de manera que, su espesor no sería igual en toda el área de depósito, ya que esta crecería perpendicular a la superficie del substrato local de TCO ver Figura 2.6(b y c). En este caso, las distancias pico-valle entre capa/substrato no son equidistantes y la morfología de la capa puede además verse afectada además por efectos de sombra generados en aquellas regiones donde el espesor de la capa es mayor [Jovanov 2013].

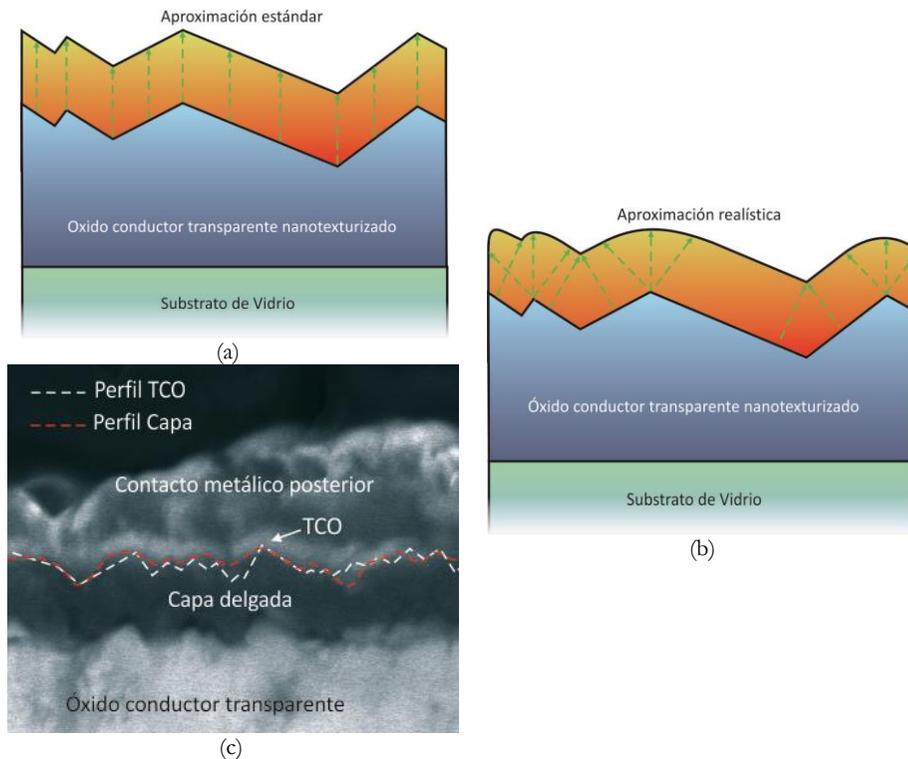


Figura 2.6 Crecimiento de una capa delgada sobre un substrato rugoso (a) Modelo estándar con crecimiento perpendicular al substrato (b) Aproximación realística del crecimiento de una capa delgada (c) Micrografía de SEM de una multiestructura de capas delgadas donde se muestra la pérdida de réplica de la rugosidad inicial con el espesor.

La Figura 2.6(c) se muestra a través de una micrografía de SEM la sección transversal de una célula solar con estructura $p-i-n$; en ella se aprecia que el crecimiento de la capa delgada ha seguido la aproximación real.

La comparación de los perfiles de rugosidad por una parte, muestra una disminución de la rugosidad en la interfaz capa delgada/ $\text{TCO}_{\text{Posterior}}$ y en el $\text{TCO}_{\text{Posterior}}$ /Contacto metálico posterior respecto al perfil rugoso del sustrato local rugoso de TCO, y por otra parte, se observa una disminución de la rugosidad inicial con el aumento en el espesor de la estructura.

Para entender lo que ocurre a medida que aumenta el espesor de la capa delgada, puede decirse que, existen pequeñas diferencias entre la morfología de la capa p que tiene un espesor muy pequeño (10 - 30 nm aproximadamente) y la del sustrato de TCO; dichas diferencias se ven reflejadas en el aumento y/o disminución de la superficie de depósito y por consiguiente un aumento o disminución de su espesor.

Si el espesor de la capa p aumenta se incrementa la absorción de luz en la parte frontal de la célula, que es importante para longitudes de onda inferiores a 450 nm; y la eficiencia cuántica en esta región se reducirá.

El caso de la capa i es bien diferente al tener un espesor mayor (250-400 nm). El crecimiento de esta capa dependerá de la morfología de la capa p que cumplirá la función de sustrato. En aquellas regiones donde la morfología de la capa p es diferente a la del TCO la superficie de depósito de la capa i será menor, esto comparativamente mostrará diferencias morfológicas con respecto al TCO rugoso, ya que la réplica de su morfología y rugosidad se irán perdiendo con el espesor.

En la capa i el aumento en el espesor incrementará la absorción a grandes longitudes de onda (mayores que 550 nm); en consecuencia, la eficiencia cuántica será mayor a grandes longitudes de onda.

La capa n aunque sea muy delgada tendrá una superficie de depósito menor y será aún menos rugosa que el TCO inicial.

Algunos grupos de investigación que han hecho esfuerzos en tratar de explicar las condiciones en que se da la réplica y transmisión la rugosidad en una capa delgada han demostrado que la rugosidad del TCO-Frontal decae en la interfaz capa n /TCO aproximadamente un 20 - 25 % del valor inicial; este hecho indica que incluso la interfaz $\text{TCO}_{\text{Posterior}}$ /contacto metálico posterior es aún menos rugosa [Jovanov 2013, Jäger 2012, Madzharov 2011].

2.3 Referencias

- Andrew 1982* Andrew R., Lloyd J. R. Thin Solid Films, 88 (1982) L25
- Asano 1990* Asano A., Appl. Phys. Lett. 56, (1990) 533
- Bauer 1958* Bauer E., Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 110, (1958) 372
- Bourée 2001* Bourée J. E., Niikura C., Poissant Y., Kleider J. P., Proc. 17th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf., (2001) 2857
- Cobianu 1999* Cobianu C. Plugaru R., Nastase N., Flueraru C., Modreanu M., Adamczewska J., Paszkowicz W., Auleytner J., Cosmin P. Semiconductor Conference, CAS '99 Proc. Vol.1(1999) 201
- Collins 2002* Collins R. W., Ferlauto A. S., Curr. Opin. Solid-State Mater. Sci.,6 (2002) 425
- Collins 2003* Collins R. W., Ferlauto A. S., Ferreira G. M., Chi Chen, Koh J., Koval R. J., Lee Y., Pearce J. M. and Wronski C. R., Sol. En. Mat & Solar Cells 78 (2003) 143
- Ellmer 2001* Ellmer K., J. Phys. D: Appl. Phys., 34 (2001) 3097
- Ellmer 2008* Ellmer K., Klein A., Rech B., “Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells” (Springer Series in Materials Science), 1a Ed. (2008).
- Elzakker 2006* Elzakker G van., Tichelaar F. D., Zeman M., Thin Solid Films, 515 (2007) 7460
- Elzakker 2007* Elzakker, G van, Tichelaar F. D & Zeman M., Proceedings of the 9th STW Annual Workshop on Semiconductor Advances for Future Electronics and Sensors (2006) 465
- Favre 1987* Favre M, Curtins H., Shah A.V., Journal of Non-Crystalline Solids, Volumes 97–98, Part 1, 2 December 1987, Pages 731-734
- Frank 1949* Frank F. C. and Merwe J. H. van der, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 198, 1053 (1949). 205
- Frank 1949-B* Frank F. C. and Merwe J. H. van der, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 198, 1053 (1949) 216
- Fortunato 2007* Fortunato E., Ginley D., Ozono H., Paine D. C., MRS Bulletin

32 (2007) 242

- Gordillo 2001* Gordillo G. and Calderón C., Solar Energy Materials and Solar Cells, 69, 3, (2001) 251
- Hosono2010* Hosono H., Paine D. C., Ginley D., “Handbook of transparent conductors”, Springer, New York (2010)
- Jäger 2012* Jäger K., Misher M, Van Swaaij R. A. C. M. M., Zeman M, Journal of Applied Physics, 111 (2012) 083108
- Jin 1988* Jin Z. C., Hamberg I. and Granqvist C. G., J. Appl. Phys., 64, 10, (1988) 5117
- Jovanov 2013* Jovanov V., Xu X., Sherestha S., Schulte M., Hüpkes J., Zeman M., Knipp D., Solar Energy Materials & Solar Cells 112 (2013) 182
- Kardar 1986* Kardar M., Parisini G. and Bruinsma R., Phys Rev. Lett., 56 (1986) 889
- Karunasiri 1989* Karunasiri R. P. U., Bruinsma P., Phys. Rev. Lett., 62 (1989) 788
- Klüh 1999* Klüh O., Rech B., Houben L., Weider S., Schöpe G., Beneking C., Wagner H., Löffl A., Schock H. W., Thin Solid Films 351 (1999) 247
- Koynov 1996* Koynov S., Grebner S., Radojkovic P., Hartmann E., Schwarz R., Vasilev L., Krankenhagen R., Sieber I., Henrion W., Schmidt M., Journal of Non-crystalline Solids, 198, (1996) 1012
- Lazhar 2009* Lazhar H., Labidi H., Assouar M. B., Easwarakhanthan T., Bougdira J., Attaf N., and Salah M. A., Semicond. Sci. Technol. 24 (2009) 035006
- Madzharov 2011* Madzharov D., Dewan R., Knipp D., Optics Express, 19 (2011) A95
- Meier 2000* Meier J., Kroll U., Dubail S., Golay S., Fay S., Dubail J, Shah A., 28th IEEE PVSC, Anchorage USA, (2000) 746
- Messier 1985* Messier R. and Jehoda J. E., J. Appl. Phys., 58, 10, (1985) 3739
- Nasuno 2002* Nasuno Y., Kondo M., Matsuda A., Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3155
- Niikura 2001* Niikura C., Kim S. Y., Drevillon B., Poissant Y., Roca i Cabarrocas P., Bourée J. E., Thin Solid Films 395 (2001) 178
- Niikura 2008* Niikura C, Brenot R, Guillet J, Bourée J. E, Thin Solid Films 516 (2008) 568

- Ohring 1992* Ohring M., “The Materials Science of thin films”, Academic press, San Diego, California (1992)
- Owen 2011* Owen J. I., Hupkes J., Zhu H., Bunte E., and Pust S. E., P Phys. Status Solidi A 208, No. 1, (2011) 109
- Sai 2010* Sai H., Jia H., Kondo M., Journal of Applied Physics 108, (2010) 044505
- Schropp 1998* Schropp R. E. I. and Zeman M., “AMORPHOUS and MICROCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS Modeling, Materials and Device Technology” Kluwer Academic Publishers, London (1998)
- Shah 2010* Shah A. “Thin-Film Silicon Solar Cells” EPFL Press (2010)
- Shirai 1991* Shirai H., Hanna J., and Shimizu I., Jpn. J. Appl. Phys. 30, (1991) L881
- Staebler-Wronski 1977* Staebler D.L. and Wronski C.R., Appl. Phys.Lett. 31, (1977) 292.
- Stearns 1993* Stearns D. G., Appl. Phys. Lett 62, (1993) 1745
- Tang 1990* Tang C., Alexander S. and Bruinsma R., Phys Rev. Lett., 64 (1990) 772
- Veprek 1968* Veprek S., Marecek V., Sol. State. Electron. 11, 683 (1968)
- Villar 2010* Villar López F., “Dispositivos fotovoltaicos de capa delgada a baja temperatura”, Tesis Doctoral, Grup d'Energia Solar, Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona, Marzo (2010)
- Willimas 2009* Williams D. B., C .B. Carter “Transmission Electron Microscopy” Springer Science, USA (2009)
- Yang 2009* Yang W., Liu Z., Peng D., Zhang F., Huang H., Xie Y., Wu Z., Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 5669
- Yoshino 1998* Yoshino Y., Inoue K., Takeuchi M., Makino T., Katayama Y., Vacuum, 59 (2000) 403
- Yoshino 2000* Yoshino Y., Inoue K., Takeuchi M., Onwada K., Vacuum, 51 (1998) 601

3 Técnicas de Análisis Microestructural

En este capítulo se presentan algunas de las técnicas de caracterización que permiten describir cualitativa y cuantitativamente la microestructura de una capa delgada.

Las secciones 3.1 y 3.2 describen las técnicas de caracterización morfológica de capas delgadas mediante Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo; y las secciones 3.3 y 3.5 describen la caracterización estructural de capas delgadas mediante Espectroscopia Raman, Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión.

3.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para la caracterización morfológica de las capas delgadas estudiadas en el presente trabajo se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) de la firma “*Digital Instruments Metrology Group*” operado en modo “*tapping*” [Digital Instr. 2000].

En el modo “*tapping*” la punta sujeta el voladizo o micropalanca del AFM (“*cantilever*”) oscila a una frecuencia cercana a la frecuencia de resonancia ω_R con amplitudes típicas de 20 nm a 100 nm. A medida que oscila, la punta toca ligeramente la superficie de muestra durante el barrido, en tanto que el circuito de retroalimentación mantiene constante la amplitud de la oscilación de la micropalanca.

El software de caracterización y análisis estadístico *Nanoscope 6.13* permite realizar el análisis cuantitativo del mapa topográfico obtenido. Algunos de los parámetros más importantes que pueden obtenerse de una caracterización morfológica son:

- Rugosidad RMS (σ_{rms})
- Rugosidad pico-valle (R_{pv})
- Altura media (afh)
- Medida lateral de grano (L)
- Área de la muestra (S_{total})
- Área de grano ($A_g \text{ nm}^2$)

Valor cuadrático medio de la rugosidad σ_{rms}

El valor cuadrático medio de la rugosidad de una capa delgada (σ_{rms}) corresponde a la rugosidad promedio descrita a través de los perfiles de alturas, el cual está definido como:

$$\sigma_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\tilde{z}(x_i) - \bar{\tilde{z}})^2} \quad 3.1$$

Donde n es el número de puntos en la matriz de la imagen, $\tilde{z}(x_i)$ es la altura localizada sobre el punto x_i de la red y $\bar{\tilde{z}}$ es la altura promedio del perfil estudiado.

$$\bar{\tilde{z}} \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \tilde{z}(x_i) \quad 3.2$$

Rugosidad pico-valle R_{p-v}

Se define por la diferencia entre la altura pico máximo ($\tilde{z}_{máx}$) y la del valle más profundo ($\tilde{z}_{mín}$) [*Digital Instr. 2000*]:

$$R_{p-v} = \tilde{z}_{máx} - \tilde{z}_{mín} \quad 3.3$$

Esta característica será importante siempre que se tenga una rugosidad regular, es decir, siempre que en el plano estudiado no existan ni valles ni picos aislados que sobresalgan exageradamente del resto.

Dimensión de grano

Uno de los parámetros más utilizados en la caracterización morfológica de materiales mediante *AFM* es la dimensión de grano. La información respecto a este parámetro puede ser obtenida a través de dos métodos.

El primer método para el cálculo de la dimensión de grano utiliza la función de autocorrelación bidimensional altura-altura:

$$C(\vec{r}) = \langle [\tilde{z}(\vec{x}) - \bar{\tilde{z}}] \cdot [\tilde{z}(\vec{x} + (\vec{r} - \vec{x}_{cent})) - \bar{\tilde{z}}] \rangle_{\vec{x}} \quad 3.4$$

donde \vec{x}_{cent} se refiere a las coordenadas del punto central del área de la imagen escaneada, y $(\vec{r} - \vec{x}_{cent})$ es la distancia que se desplaza la imagen con respecto a sí misma. Cuando las imágenes se muestran perfectamente superpuestas $\vec{r} = \vec{x}_{cent}$ y la función de autocorrelación presentará el valor máximo $C_{máx}$. Al desplazar las imágenes ($\vec{r} \neq \vec{x}_{cent}$) estas dejan de estar superpuestas y el valor de la función de correlación disminuye. El valor medio del área de los granos presentes en la estructura (A_g) puede definirse como el área circunscrita por el perímetro que forman los picos de altura $C_{máx}/e$ [*Elsbolz (2005)*, *Escarré (2008)*].

El valor de la medida lateral del grano L se estimará del radio del área de grano A_g suponiendo que esta es circular.

$$L = \sqrt{\frac{A_g}{\pi}} \quad 3.5$$

La Figura 3.1 mostrada a continuación, describe una función de correlación representativa de la superficie de una imagen de AFM a través de la cual se calcula el área de grano característico.

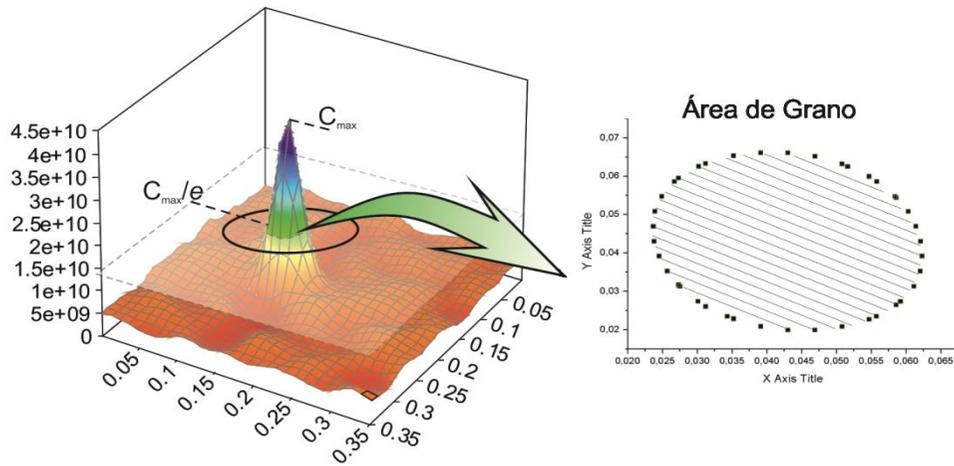


Figura 3.1 Función de autocorrelación de la superficie de una imagen de AFM y el área de grano promedio se interpreta como la medida promedio de los granos presentes en la imagen

El segundo método para el cálculo de la dimensión de grano está basado en la medida directa de la longitud del grano L mediante un software de análisis gráfico [Digital Instr. 2000] que permite seleccionar perfiles bidimensionales de la superficie de la muestra para su posterior análisis. En la Figura 3.2 se muestra uno de dichos perfiles.

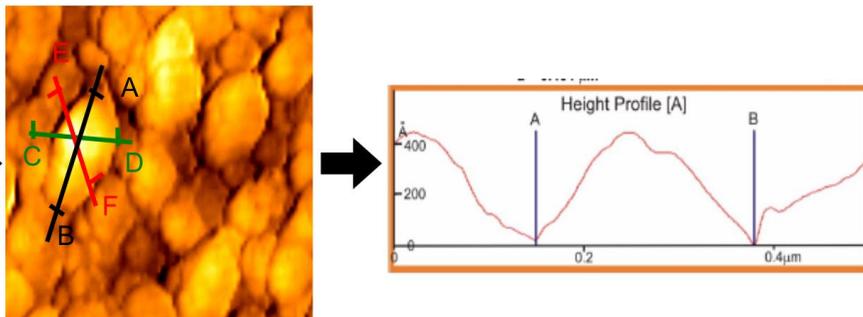


Figura 3.2 Procedimiento gráfico para calcular la medida de grano lateral de una capa delgada a partir de la medida de AFM

3.2 Microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (FE-SEM)

En la microscopía electrónica de barrido FE-SEM se utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo en lugar de un filamento incandescente, lo que mejora la resolución espacial. Para observar una imagen de FE-SEM, o una imagen de SEM en general, la muestra en cuestión debe ser eléctricamente

conductor y estar conectada a tierra para prevenir la acumulación de carga electrostática en la superficie de la misma, lo que provocaría defectos en el barrido de la imagen.

Aquellos electrones que salen del cañón son enfocados sobre la muestra mediante dos grupos de lentes condensadoras y un objetivo. En el caso de muestras aislantes, sensibles, muy delgadas o muestras biológicas los electrones pueden ser acelerados utilizando un bajo voltaje (0.2 – 4 kV) para evitar el deterioro de las mismas, en este caso se trabaja en modo ESEM. Generalmente en muestras muy conductoras se utilizan voltajes superiores a 15 kV, esto mejora la calidad de la imagen y permite un mayor número de aumentos.

La preparación de las muestras depende del tipo de análisis. La preparación para el análisis de superficies es menos rigurosa que en el caso del análisis de secciones transversales de capas delgadas preparadas sobre sustratos de vidrio, dada la dificultad, en este último caso, de realizar un corte limpio sin dañar la muestra.

El microscopio electrónico de barrido utilizado para el análisis estructural de las muestras pertenecientes a este trabajo es un Phillips-ME2000 el cual operó con una diferencia de potencial en el intervalo de 15-20 kV y 0 – 80 k aumentos.

3.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva de alta resolución que proporciona información acerca de las características químico/estructurales de los materiales.

La espectroscopia Raman se basa en el análisis de la dispersión de la luz en un material al incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 . Generalmente se utiliza la luz monocromática de un láser en el intervalo comprendido por el espectro visible, el infrarrojo cercano (NIR) o el ultravioleta cercano (NUV). Una pequeña fracción de la luz incidente es dispersada inelásticamente mostrando un desplazamiento de la frecuencia que da información sobre los modos del fonón en el sistema; lo que se utiliza para deducir las propiedades estructurales de la muestra. Este fenómeno es denominado “efecto Raman”, y fue descubierto en 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman. La fracción de luz que mantiene la frecuencia ν_0 al dispersarse, y que constituye la fracción principal de la luz incidente, no aporta información al respecto de las características estructurales del material y es conocida como dispersión Rayleigh.

El estudio de capas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ incluye la identificación de la fracción cristalina debido a que el material se compone de una fase amorfa y una fase cristalina. La fracción cristalina de un material tiene una importante influencia sobre las propiedades ópticas y eléctricas, estas tienen gran relevancia en aplicaciones fotovoltaicas [Rizzoli 2001].

En el $\mu\text{c-Si:H}$ es interesante determinar la parte del espectro debida a la fase amorfa y la parte del espectro debida a la fase cristalina; esto puede ser logrado con espectroscopia Raman teniendo como referencia dos picos característicos del Si, el primero de ellos ubicado en 480 cm^{-1} , característico de la fase amorfa, y otro ubicado en 520 cm^{-1} , característico de la fase cristalina. Existen numerosos métodos para extraer la fracción cristalina de un material a partir del espectro Raman, cada uno de estos métodos se basan en la obtención del mejor ajuste gráfico para los picos del espectro.

En el caso del $\mu\text{c-Si:H}$ el método más empleado para calcular el factor de cristalinidad incluye la utilización de una curva Gaussiana y otra Lorentziana [Richter 1981]; sin embargo, para algunos autores un tercer pico ubicado entre $500\text{--}510\text{ cm}^{-1}$ puede ser interpretado dentro del espectro como una fase intermedia del material [Klein 2005], esta información extra puede ser incluida en el proceso de cara a mejorar la caracterización del material.

El cálculo del factor de cristalinidad obtenido mediante el espectro Raman, es un método sensible tanto a la elección de los parámetros de ajuste, como de la detección de las posiciones de los picos presentes en el espectro; estas pueden ser determinantes en la descripción microestructural del material estudiado. Un ejemplo de ello se observa en el pico que corresponde a la fase cristalina en capas delgadas de $\mu\text{c-Si:H}$ el cual es asimétrico y presenta variaciones en anchura y posición dependiendo del tamaño y de la geometría de los cristales muestra [Rizzoli 2001].

En la caracterización de las muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ presentadas en este trabajo, se utilizó un espectrofotómetro *Raman Jobin Yvon T64000* el cual funciona con una fuente de excitación visible correspondiente a un láser Coherent-INNOVA 3000 ($\lambda = 514\text{ nm}$) a una potencia de 2 mW y 50 aumentos.

El factor de cristalinidad de los espectros de $\mu\text{c-Si:H}$ fue obtenido mediante la deconvolución de los mismos utilizando tres Gaussianas, una de ellas con un máximo en 520 cm^{-1} (*fase cristalina*), otra con máximo en 480 cm^{-1} (*fase amorfa*) y finalmente otra con máximo en 510 cm^{-1} (*fase intermedia del material*) [Klein 2005].

$$\chi_c = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}} \quad 3.6$$

Además de hacer una estimación del factor de cristalinidad de las muestras, el espectro Raman es sensible sea al stress entre cristales o granos [Wolf 1996] como al tamaño de los cristales presentes en la capa delgada cuando, siempre que estos sean muy pequeños [Büscher 1996].

3.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite analizar la estructura cristalina de los materiales, incluyendo sus parámetros de red, la geometría, orientación de los cristales individuales presentes, la identificación de materiales policristalinos en geometrías de reflexión, transmisión y en función de la temperatura, goniometría de texturas, medidas con haz rasante para capas muy delgadas, identificación de defectos, tensiones entre otras características.

En algunos casos la difracción de rayos X suele usarse como técnica complementaria a otras de caracterización morfológica y estructural tales como AFM y TEM.

La cristalinidad de las capas delgadas estudiadas en el presente trabajo ha sido identificada con un difractómetro de rayos X (PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1, con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) utilizando la geometría Bragg-Brentano.

La medida promedio $\langle D \rangle$ de los cristales presentes en estas ha sido calculada a partir de la fórmula de Scherrer a partir de la amplitud de la integral como dada por la:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 3.7$$

Donde K es el factor de forma del cristal, y su valor es 1, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es el ángulo de Bragg que correspondiente a la posición del pico de la difracción, y β es la anchura a media altura del pico de la difracción.

3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) surge como una herramienta descriptiva y diagnóstico de cara a comprender el mecanismo de crecimiento de una capa delgada o la formación de un material; estas entre otras características ofrecen una visión detallada respecto a cambios de fase, defectos, cambios térmicos, cristalización, amorfización, presencia de contaminantes y análisis de la interfaz entre dos medios materiales [Houben 1998].

La TEM es una técnica en la cual un haz de electrones es transmitido a través de una muestra muy delgada interactuando con las materiales que conforman la estructura de esta. La imagen de TEM es obtenida cuando los electrones transmitidos a través de la muestra son enfocados y ampliados por lentes sobre una pantalla fluorescente y finalmente registrados como una micrografía [Williams 2009].

Desde 1939 Kosell y Möllensted implementaron en la TEM una herramienta complementaria para estudio microestructural de un materiales, esta precisa de la difracción de electrones sobre una muestra de para definir entre otras características la cristalografía (parámetros de red, simetría), la estructura y defectos en un material,

fases presentes; dicha información se interpreta a través de un patrón de difracción de electrones (DP). Los DP proporcionan una información similar a la obtenida en los difractogramas de rayos X y pueden ser obtenidos sobre áreas seleccionadas mucho más pequeñas sin un tiempo de conteo elevado.

En ciertas ocasiones para estudiar en detalle la estructura del material es imprescindible la utilización de herramientas de simulación de imágenes de alta resolución HRTEM.

Por ejemplo, en aquellas regiones donde resulta imposible realizar un DP, ya sea porque el área del ‘spot’ del haz de electrones sea mayor que la región que se pretenda estudiar, p. ej., cerca de una interfaz; en regiones muy pequeñas con una alta densidad de defectos estructurales, en regiones en las cuales el adelgazamiento de la muestra no haya sido completamente uniforme, podrá entonces utilizarse una herramienta de simulación de DP’s mediante la transformada rápida de Fourier (FFT). Dicha herramienta está presente en todos los software de análisis de imágenes de TEM.

La FFT puede proporcionarnos un nano-DP de los cristales presentes en dicha región; a partir de dicho patrón y utilizando la transformada inversa IFFT puede obtenerse una imagen de la nanoestructura simulada y puede identificarse en ella, regiones amorfas, defectos estructurales, dislocaciones y franjas de red cristalina propias de aquellos cristales presentes.

Uno de los aspectos más importantes que conlleva la utilización del TEM es la preparación de la muestra. Esta, al final del proceso, deberá ser lo más delgada posible ($d \leq 50$ nm) para que alcance la *electro transparencia*. La condición de *transparencia* se da cuando el haz de electrones atraviesa suficientemente de manera que puede iluminar completamente la muestra proyectando una imagen de su estructura en la pantalla. Generalmente este requisito es función tanto de la energía del electrón como del número atómico del espécimen [Williams 2009].

Existen numerosos métodos de preparación de muestras muy delgadas dependiendo de las características del material a analizar y dependiendo del substrato y de aquello que se pretenda estudiar, p. ej., (cambios de fase, diferencia de compuestos, dislocaciones, tamaño de cristales, tomografías o reconstrucción de imágenes en 3D). Sin embargo, independientemente del requerimiento o de la naturaleza de la muestra, toda técnica de preparación de involucra un proceso de corte y adelgazamiento, el cual, de no tomar precauciones, puede llegar alterar a la estructura de la muestra afectando el análisis cualitativo de la misma (p. ej. recristalización, cambios químicos). En la referencia [Williams 2009] (capítulos 1 y 10) se describen algunas técnicas de preparación de muestras para TEM.

En la Figura 3.3 se describe el método “*standard*” de preparación de muestras para secciones transversales de TEM usado en caracterización estructural de capas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$, $\alpha\text{-Si:H}$, TCO’s, y multiestructuras de capas delgadas tales como las estudiadas en el presente trabajo de tesis.

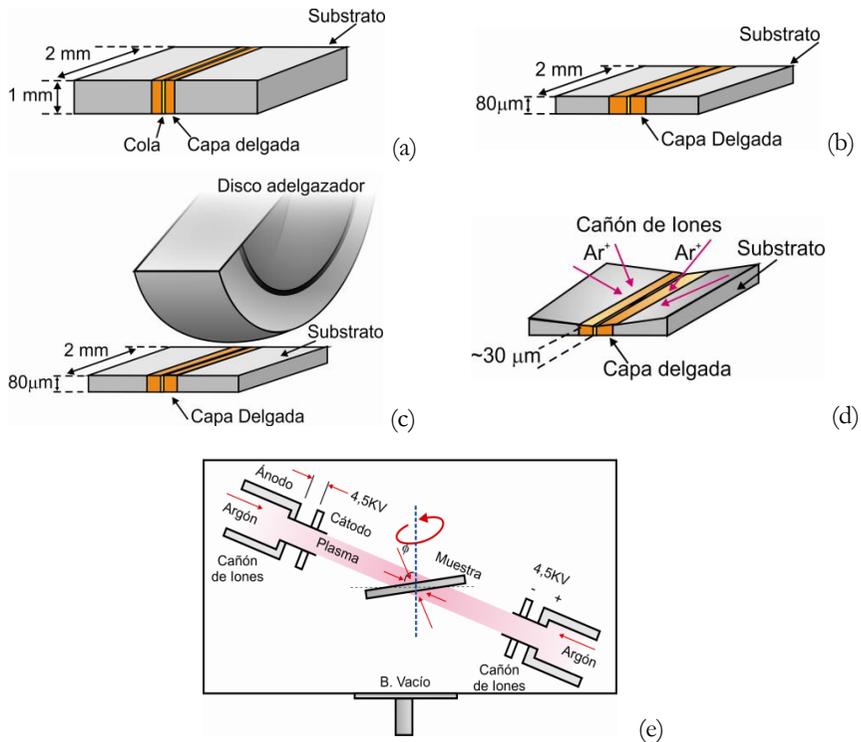


Figura 3.3 Preparación de una capa delgada utilizada para la caracterización estructural mediante TEM. (a) Muestras enganchadas a contra-cara, (b) Adelgazamiento de la muestra con un disco de carburo de silicio o diamante a una frecuencia constante, (c) Adelgazamiento de la muestra con disco de metal y pasta de diamante. (d y e) Esquema adelgazamiento iónico con Ar^+ –última etapa de preparación de una muestra.

El proceso de preparación de una muestra se resume básicamente de la siguiente manera; la muestra es cortada a un tamaño aproximado de 2×1 mm y puesta a contra cara con otra muestra de las mismas dimensiones (Figura 3.3-a). Las muestras son enganchadas con *m-bond*, un adhesivo altamente resistente a la humedad y a altas y bajas temperaturas (4 - 640 K), posteriormente la muestra entra a una primera fase de adelgazamiento manual utilizando un disco giratorio a frecuencia constante y con equipado con papel de lija de carburo de silicio, que puede ser de 250 a 600 micrones de rugosidad. Cuando la muestra tiene un espesor de 100 a 80 μm (Figura 3.3-b) se inicia una segunda fase de adelgazamiento utilizando un disco metálico lubricado con pasta de diamante, cuyo objetivo es adelgazar la muestra hasta un espesor aproximado de 30 μm (Figura 3.3-c). Cuando se ha alcanzado este espesor, se entrará en la fase de adelgazamiento iónico con un cañón de iones de argón, el cual forma un pequeño plasma que puede atacar la muestra “opcionalmente” por la parte superior e inferior a diferentes tipos de ángulos hasta llevarla a un espesor inferior a 50 nm y realizando un pequeño hueco que permitirá el paso del haz de electrones en el microscopio.

3.6 Referencias

- Digital Instr.* 2000 Digital Instruments Veeco Metrology Group. “*Nano Scope software 6.10 user guides*” (2000).
- Elsholz* 2005 Elsholz F., “*Rough surface characterization of rms roughness from coherent light scattering*” Technische Universität Berlin, Germany, October 22 (2005)
- Escarré* 2008 Escarré i Palou J., “*Técnicas de confinament òptic en cel·lules solars sobre substrat plàstic*”, Doctoral Thesis Universitat de Barcelona (2008)
- Houben* 1998 Houben L., Luysberg M., Hapke P., Carius R., Finger F. and Wagner H., *PHILOSOPHICAL MAGAZINAE*, 77, 6(1998)1447
- Klein* 2005 Klein S., Finger F., and Carius R., *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 024905
- Richter* 1981 Richter H., Wang Z. P., and Ley L., *Solid state communications*, 39, (1981) 625
- Rizzoli* 2001 Rizzoli R., Summonte C., Plà J., Centurioni E., Ruani G., Desalvo A., Zignani F., *Thin Solid Films* 383(2001) 7
- Williams* 2009 Williams D. B., and Carter C. B., “*Transmission electron Microscopy – A Textbook for Material Science*”, Springer Science, (2009)
- Wolf* 1996 Wolf, I *Semicond. Sci. Technol.* 11, (1996). 139
- Zi* 1996 Zi J., Büscher H., Falter C., Ludwig W., Zhang K. and Xie X., *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996) 200

4 Análisis Óptico de capas delgadas

Las propiedades ópticas de una capa delgada están estrechamente relacionadas con sus propiedades microestructurales. Los parámetros que caracterizan las propiedades ópticas pueden obtenerse mediante el análisis de los espectros de reflectancia y transmitancia de las capas delgadas y, utilizando un procedimiento riguroso de ajuste, obtener correlaciones con las características microestructurales de las muestras.

En la sección 4.1 se revisan los conceptos teóricos fundamentales necesarios para el tratamiento óptico de los sistemas multicapa. En la sección 4.2 se describe el sistema experimental utilizado para realizar las medidas de transmitancia y reflectancia. En la sección 4.3 se presenta el método de “aproximación de medio efectivo” (EMA) utilizado para interpretar los resultados experimentales. La utilización del método EMA nos permitirá relacionar el comportamiento óptico con las características microestructurales de las capas delgadas y permitirá revisar desde el punto de vista teórico, la influencia de diferentes características físicas (homogeneidad, rugosidad, cristalinidad) en el comportamiento óptico de las capas delgadas. Así mismo se presentan las características ópticas de los materiales base estudiados en esta tesis.

Finalmente, en la sección 4.4 se describe el proceso de ajuste para la determinación de los parámetros característicos de capas delgadas y la extracción de las propiedades microestructurales.

4.1 Fundamentos teóricos

Los dispositivos utilizados para aplicaciones fotovoltaicas son diseñados para aprovechar al máximo la radiación solar. En el caso de las células solares en capa delgada, donde los espesores utilizados son muy pequeños, esta problemática resulta fundamental. Una célula solar en capa delgada es, en general, una estructura multicapa optimizada para aprovechar al máximo la luz incidente. Debe cumplir ciertos requisitos tales como: baja reflexión en sus superficies, dispersión, transparencia, buen confinamiento óptico y alta absorción si se trata de la capa activa.

A continuación se presentan brevemente los conceptos fundamentales para describir el comportamiento óptico de los materiales utilizados en la fabricación de las células solares en capa delgada, y se exponen los métodos más utilizados para calcular el comportamiento óptico de las estructuras multicapas. En especial, el método matricial que es el utilizado en este trabajo para simular el comportamiento óptico de las muestras estudiadas.

Parámetros ópticos

Cuando un haz de luz, de intensidad I_0 (W/m^2) incide sobre la superficie de una muestra (p. ej. una capa delgada), en general parte de la energía se transmite (I_T), parte se refleja (I_R) y parte se absorbe (I_A). Se cumple:

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad 4.1$$

Dividiendo por I_0 obtenemos:

$$T + R + A = 1 \quad 4.2$$

donde T es la transmitancia ($T=I_T/I_0$), R la reflectancia ($R=I_R/I_0$) y A la absorbancia ($A=I_A/I_0$). Mediante medidas de espectroscopia óptica podemos determinar experimentalmente como dependen estos parámetros con la longitud de onda de la luz (λ). Los espectros de transmitancia $T(\lambda)$ y reflectancia $R(\lambda)$ dependen de propiedades intrínsecas del material, como son el índice de refracción $n(\lambda)$ o el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ del material, y de la geometría particular de la muestra. La relación de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ con dichas características puede ser complicada, sobre todo si la muestra no es homogénea o presenta rugosidad. Antes de abordar esta problemática revisaremos los conceptos fundamentales que intervienen en la descripción óptica de la multicapa.

El parámetro fundamental que describe el comportamiento óptico del material es el índice de refracción. Para dar cuenta de los fenómenos de absorción se utiliza el índice de refracción complejo:

$$N = n - ik \quad 4.3$$

Donde la parte imaginaria k del índice de refracción es el llamado coeficiente de extinción, el cual está relacionado con el coeficiente de absorción del material. El índice de refracción depende de la longitud de onda, fenómeno que recibe el nombre de “dispersión”. En general, para los materiales transparentes y en la región visible del espectro, el índice de refracción disminuye al aumentar la longitud de onda: se habla entonces de “dispersión normal”.

Una aproximación simple de este comportamiento puede hacerse utilizando la fórmula de Cauchy (1836) [Born 1975, Martil 1992, Jenkins 2001].

$$n = E + \frac{F}{\lambda^2} \quad 4.4$$

Donde E y F son constantes características del material.

La fórmula de Cauchy es una aproximación empírica que no describe la dispersión en todo el intervalo espectral. Es posible utilizar una expresión más completa, que describe también el comportamiento del índice de refracción en la banda de absorción, en una zona en la que el índice de refracción disminuye al aumentar la longitud de onda (“dispersión anómala”). Esta es la ecuación de Sellmeier [Born 1975, Jenkins 2001].

$$n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad 4.5$$

El coeficiente de absorción α indica cómo se atenúa la intensidad de la luz a medida que esta se propaga por el material. Está relacionado con el coeficiente de extinción, k , a través de la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad 4.6$$

La medida de la dependencia espectral del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ es muy utilizada en el estudio de materiales semiconductores para deducir parámetros importantes relacionados con su estructura de bandas, como la anchura de la banda prohibida o *gap* (E_g) o la densidad de defectos dentro del *gap*. En la Figura 4.1 se muestra un ejemplo de la dependencia espectral del coeficiente de absorción en un semiconductor típico utilizado en las células solares de capa delgada donde pueden identificarse tres regiones: la región A está relacionada con las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción y de su análisis puede extraerse el *gap* del material, la región B es debida a las transiciones entre los estados localizados en las colas de banda y las bandas de valencia o conducción* [Urbach 1953] y la región C es debida a transiciones entre estados de defecto dentro del *gap* y las bandas de valencia o conducción.

* (Un ejemplo particular de ello ocurre con en el silicio amorfo, en el cual las colas de banda localizadas en la banda de valencia son más pronunciadas que aquellas en la banda de conducción. $\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E^0)$. Donde $h\nu < E_g$ y E^0 es la Energía de Urbach)

El análisis de las regiones B y C nos permite obtener información de la calidad del material de cara a utilizarlo como célula solar.

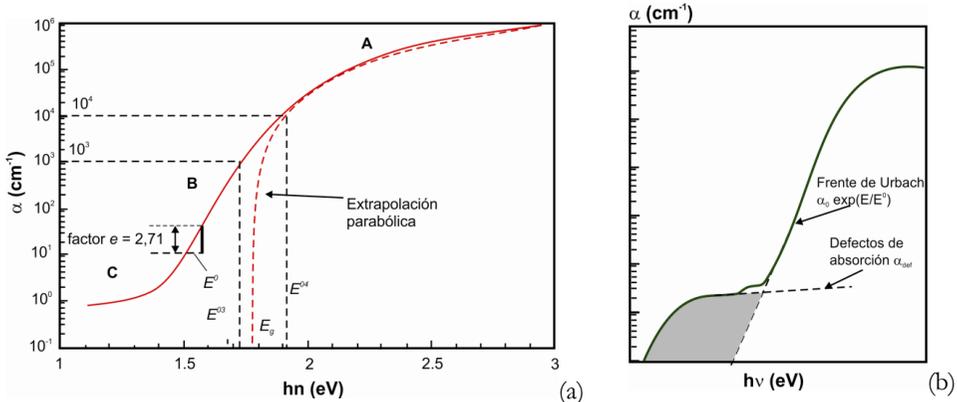


Figura 4.1 (a) Curva típica del coeficiente de absorción en función de la energía de una capa delgada semiconductor y (b) Gráfica de α en función de la energía usada para evaluar la energía de Urbach E^0 y la densidad de defectos en el *gap* [Shah 2010]

En referencia al cálculo de la anchura de la banda prohibida, a partir de la medida del espectro de absorción, se siguen, en general, dos procedimientos:

a) Tomando como referencia los valores del coeficiente de absorción $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ o $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y determinando la energía del fotón a la cual se obtiene ese valor de α , E^{03} y E^{04} respectivamente (ver Figura 4.1), se obtiene un parámetro que da una idea aproximada de esa anchura de banda [Shah 2010].

b) A partir de la extrapolación de la curva del coeficiente de absorción en la región A según el comportamiento teórico en dicha región. La extrapolación más común realizada sobre esta región se obtiene a través de la fórmula de Tauc [Born 1975, Pankove 1975]:

$$a(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad 4.7$$

4.1.1 Análisis óptico mediante el método de suma

Si se cuenta con una única capa delgada, puede aplicarse el denominado “método de suma” y obtener una expresión analítica para la transmitancia y reflectancia en función de los parámetros ópticos de la capa [Heavens 1955].

Suponemos que la luz proveniente de un medio con índice de refracción n_0 incide con un ángulo ϕ_0 sobre una capa delgada de superficies plano paralelas, espesor d , e índice de refracción $N = n - ik$. La capa está depositada sobre un substrato transparente de índice de refracción s , y coeficiente de absorción $\alpha_s \approx 0$, cuyo espesor mucho mayor al de la capa $d_s \gg d_{film}$ (ver Figura 4.3 (a)).

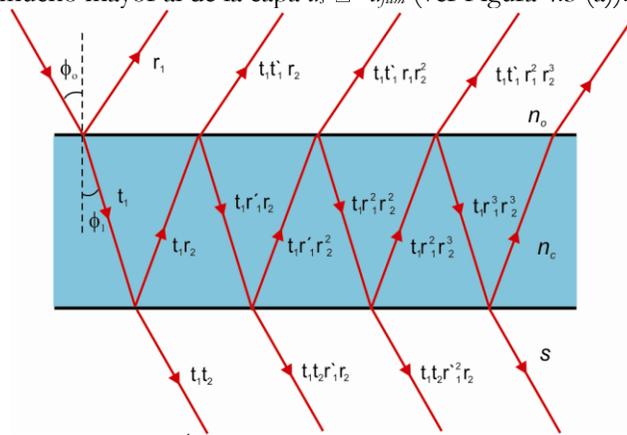


Figura 4.2 Óptica de una capa delgada – Método de la suma

Al medir la transmitancia o reflectancia se detecta la presencia de máximos y mínimos que son debidos a las interferencias en la capa delgada. Estas interferencias aparecen como resultado de la superposición de haces de luz reflejados y transmitidos en la interfaz aire/capa delgada y capa delgada/substrato, tal como muestra la Figura 4.2. Puede realizarse la suma de todas estas contribuciones y obtener una expresión analítica para la transmitancia T y la reflectancia R de la capa. En el caso de un sistema aire/capa/ substrato/aire, cuyos índices de refracción son $n_0 = 1$, $N = n$ y s , respectivamente se deduce:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad 4.8$$

y

$$R = \frac{A' + B'x^2 + (2C' \cos \varphi + 4D' \sin \varphi)x}{E' + F'x^2 + (G' \cos \varphi + 4H' \sin \varphi)x} \quad 4.9$$

donde

$$\begin{aligned}
A &= 16n^2s \\
B &= (n+1)^3(n+s^2) \\
C &= 2(n^2-1)^3(n-s^2) \\
D &= (n-1)^3(n-s^2) \\
\varphi &= 4\pi nd/\lambda \\
x &= \exp(-\alpha d) \\
A' &= \left[(n-1)^2 + k^2 \right] \left[(n+s)^2 + k^2 \right] \\
B' &= \left[(n+1)^2 + k^2 \right] \left[(n-s)^2 + k^2 \right] \\
C' &= (n^2 + k^2)(1+s^2) - (n^2 + k^2)^2 - s^2 - 4sk^2 \\
D' &= k(s-1)(n^2 + k^2 + s) \\
\varphi &= 4\pi nd/\lambda \\
x &= \exp(-\alpha d) \\
E' &= \left[(n+1)^2 + k^2 \right] \left[(n+s)^2 + k^2 \right] \\
F' &= \left[(n-1)^2 + k^2 \right] \left[(n-s)^2 + k^2 \right] \\
G' &= (n^2 + k^2)(1+s^2) - (n^2 + k^2)^2 - s^2 + 4sk^2 \\
H' &= k(s+1)(n^2 + k^2 - s)
\end{aligned}
\tag{4.10}$$

Finalmente, la identificación en el espectro de las regiones transparente $\alpha = 0$, de débil absorción $\alpha \neq 0$ y la alta absorción permitirá simplificar el cálculo, ver Figura 4.3 (b).

La Figura 4.3(b) muestra la transmitancia en una capa delgada homogénea, de un material semiconductor típico, depositada sobre un sustrato transparente. Se observan las interferencias producidas por las reflexiones múltiples. Se distinguen tres zonas principales: la región transparente, para longitudes de onda grandes o energías pequeñas (inferiores al *gap* del semiconductor), la región de alta absorción, para longitudes de onda pequeñas o energías grandes (superiores al *gap* del semiconductor) y, entre ambas regiones, una zona de transición con valores moderados de la absorción.

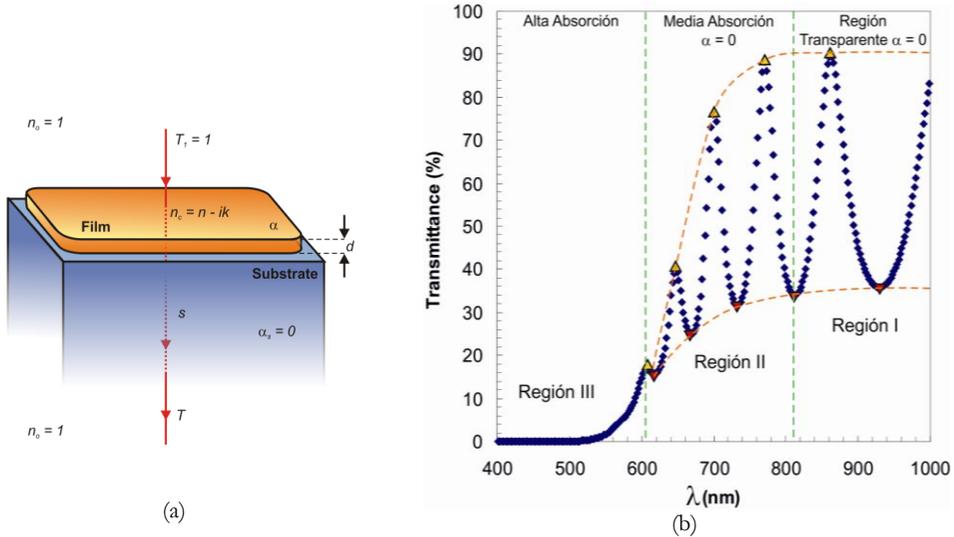


Figura 4.3 (a) Modelo de capa delgada homogénea depositada sobre un sustrato grueso. (b) Representación del espectro de transmitancia en función de la longitud de onda de una capa delgada homogénea, a través de la cual se observan las regiones de absorción.

La determinación de los parámetros ópticos en capas delgadas homogéneas (n , α , E_g y d) puede realizarse a partir del “método de envolventes” desarrollado por Manifacier-Swanepoel [Manifacier 1975, Swanepoel 1983]. Este método puede ser

utilizado en otro tipo de materiales semiconductores teniendo en cuenta algunas restricciones [Márquez 1955, Gordillo 2003, Gracia 2005].

El estudio se inicia a partir de un cálculo sencillo basado en el análisis riguroso de las franjas de interferencia y de las envolventes generadas en los máximos y mínimos de interferencia del espectro de transmitancia.

Capas heterogéneas:

El efecto de la heterogeneidad en el espesor en una capa delgada se detecta por la reducción total o parcial de la distancia entre los máximos y mínimos del espectro [Rojas 2004], tal como muestra la Figura 4.4(b). Este efecto también puede ser provocado por otras causas: rugosidad superficial, cambios anómalos en el índice de refracción, efectos de microestructura, etc...

Para ilustrar la problemática consideramos el caso de heterogeneidad debida a la variación lineal del espesor de la capa (tal como muestra la Figura 4.4 (a)). Consideramos que el espesor varía linealmente entre los límites:

$$d = \bar{d} \pm \Delta d \tag{4.11}$$

donde Δd se refiere a la máxima variación del espesor desde un espesor promedio \bar{d} , que no debe confundirse con la rugosidad rms (σ_{rms}) [Szyrbowski 1977].

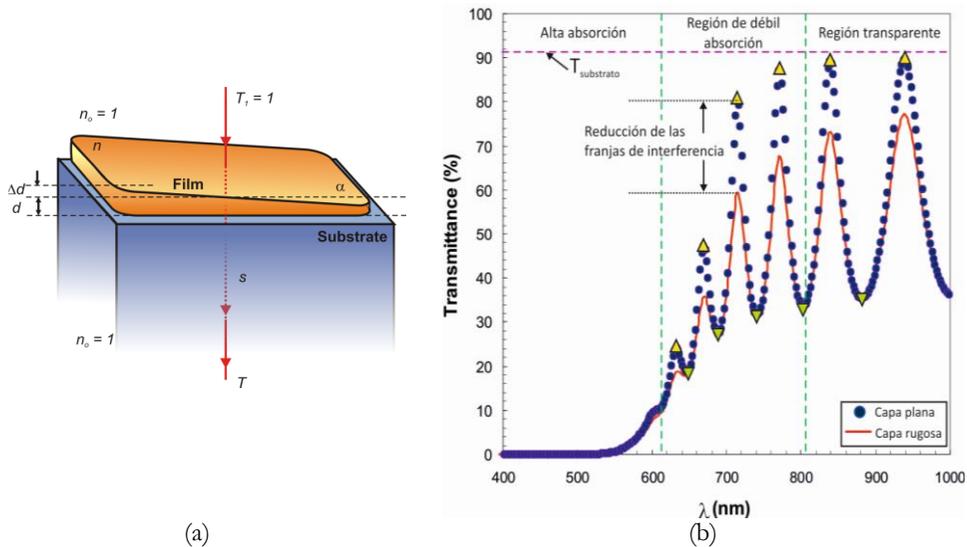


Figura 4.4 (a) Modelo de capa delgada heterogénea depositada sobre un sustrato grueso. (b) Representación de los espectros de transmitancia de una capa delgada semiconductor de espesor $d \approx 900$ nm de espesor homogéneo, y la misma capa con $\sigma_{rms} = 15$ nm.

La transmitancia espectral será una función

$$T_{\Delta d} = T(\Delta d, n, \bar{d}, \alpha)$$

$T_{\Delta d}$ puede obtenerse promediando la ecuación 4.11, considerando la variación lineal del espesor de la capa

$$\begin{aligned}
T_{\Delta d} &= \frac{1}{\varphi_2 - \varphi_1} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{A}{B - C \cos \varphi + D} d\varphi \\
A &= 16n^2 s \\
B &= (n+1)^3 (n+s^2) \\
C &= 2(n^2-1)^3 (n-s^2) \\
D &= (n-1)^3 (n-s^2) \\
\varphi &= 4\pi n d / \lambda \\
x &= \exp(-\alpha d) \\
\varphi_1 &= 4\pi n (\bar{d} - \Delta d) / \lambda \\
\varphi_2 &= 4\pi n (\bar{d} + \Delta d) / \lambda
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Al final se obtiene:

$$T_{\Delta d} = \frac{\lambda}{4\pi n \Delta d} \frac{a}{(1-b^2)^{1/2}} \times \left[\left(\frac{1-b}{(1-b^2)^{1/2}} \tan \frac{\varphi_2}{2} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{1+b}{(1-b^2)^{1/2}} \tan \frac{\varphi_1}{2} \right) \right] \tag{4.13}$$

donde

$$a = \frac{A}{B+D} \quad \text{y} \quad b = \frac{C}{B+D} \tag{4.14}$$

Esta expresión es utilizada en un segundo método experimental desarrollado por Swanepoel para calcular las constantes ópticas de capas delgadas heterogéneas [Swanepoel 1984] cuyo espesor está entre $300 \leq d \leq 1000$, proporcionando una aproximación analítica más simple que otros métodos ópticos [Hortjsberg 1981, Zeman 2000].

En general la situación es mucho más compleja que el simple caso de una variación lineal del espesor. En particular el efecto de la microestructura produce perfiles de variación de las propiedades ópticas que son difíciles de tratar mediante el método de suma. En estos casos puede descomponerse la capa en una estructura multicapa, cada una con su espesor y constantes ópticas particulares, y aplicar el método matricial para calcular la transmitancia y reflectancia del conjunto.

4.1.2 Método Matricial

El método matricial para el cálculo del comportamiento óptico de una multicapa que explicamos a continuación forma el núcleo de cálculo del programa Optical 0.1.8 utilizado en esta tesis para modelizar las muestras. Se basa en un formalismo matricial [Heavens 1955, Prentice 2000], en el cual se divide la multiestructura en paquetes de capas incoherentes separadas por interfaces compuestas, a su vez, por paquetes de capas coherentes, tal como muestra la Figura 4.5. Las capas incoherentes son aquellas en las que la luz pierde la coherencia y las reflexiones múltiples no producen interferencias.

Un ejemplo de capa incoherente que siempre encontramos en una multiestructura es el sustrato.

Si consideramos, en primer lugar, m capas delgadas coherentes, la amplitud de la onda electromagnética E_{0R} en la interface 0 de la capa 0 (ver figura 4.5) puede relacionarse con la amplitud E_{m+1L} en la interfaz $m+1$ de la última capa m , utilizando la matriz S :

$$\begin{bmatrix} E_{0R}^+ \\ E_{0R}^- \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} E_{(m+1)L}^+ \\ E_{(m+1)L}^- \end{bmatrix} \quad 4.15$$

donde los superíndices $+$ y $-$ hacen referencia al sentido de propagación de la onda (ver Figura 4.5). La matriz S , en 4.22, se obtiene multiplicando un conjunto de matrices 2×2 que caracterizan ópticamente la multicapa coherente [Centurioni 2005]:

$$S = I_{01} L_1 I_{12} \cdots L_m I_{(m+1)} \quad 4.16$$

donde la matriz I_{ij} caracteriza la interfaz entre la capa i y la capa j , mediante los coeficientes de Fresnel de reflexión y transmisión r_{ij} y t_{ij} :

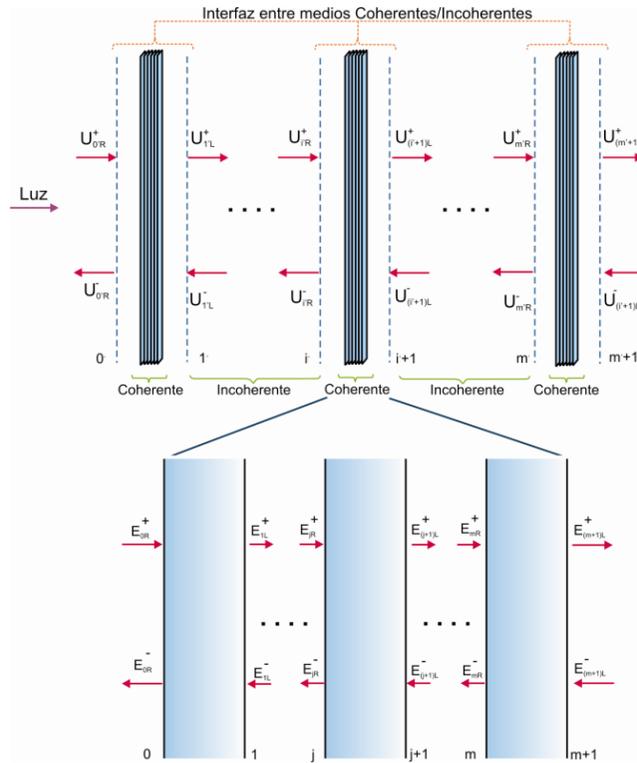


Figura 4.5 Representación de la propagación de la luz multiestructura de capas delgadas como una mezcla de medios coherentes e incoherentes con $U = |E|^2$ para las componentes de propagación incidente y reflejada

$$I_{i(i+1)} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & -r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \quad 4.17$$

Y la matriz L_j caracteriza la propagación de la onda electromagnética (cambio de fase y absorción) a lo largo de la capa j .

$$L_j = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} e^{(-i\beta_j)} & -0 \\ 0 & e^{(i\beta_j)} \end{bmatrix} \quad 4.18$$

donde β_j es el cambio de fase de la onda pasando a través de la capa j , el cual se calcula a partir de:

$$\beta_j = \frac{2\pi d_j N}{\lambda} \quad 4.19$$

donde d_j y N son, respectivamente, el espesor de la capa j y su índice de refracción complejo.

Cada conjunto de capas coherentes pueden ‘colapsarse’ constituyendo la interfaz entre medios incoherentes, tal y como se observa en la Figura 4.5 . Al final tenemos una estructura multicapa en la que todas las capas son incoherentes. En este caso, el formalismo matricial es similar al mostrado en el caso de medios coherentes, pero en lugar de utilizar las amplitudes de los campos, conviene trabajar la energía que se propaga de un medio a otro, p. ej. con $U = |E|^2$. Ahora tenemos:

$$\begin{bmatrix} U_{0'R}^+ \\ U_{0'R}^- \end{bmatrix} = \bar{S} \begin{bmatrix} U_{(m'+1)L}^+ \\ U_{(m'+1)L}^- \end{bmatrix} \quad 4.20$$

$$\bar{S} = \bar{I}_{01} \bar{L}_1 \bar{I}_{12} \dots \bar{L}_m \bar{I}_{(m+1)} \quad 4.21$$

donde las matrices \bar{I} y \bar{L} se definen ahora con ‘coeficientes energéticos’:

$$\bar{I}_{i'(i'+1)} = \frac{1}{|t|^2} \begin{bmatrix} 1 & -|r'|^2 \\ |r|^2 & |t'|^2 - |r|^2 \end{bmatrix} \quad 4.22$$

$$\bar{L}_{i'} = \begin{bmatrix} |e^{(-i\beta'_i)}|^2 & 0 \\ 0 & |e^{(i\beta'_i)}|^2 \end{bmatrix} \quad 4.23$$

Finalmente, la transmitancia T y reflectancia R de la estructura de capas delgadas puede obtenerse a partir de los coeficientes de la matriz \bar{S} :

$$\begin{aligned} R &= \frac{\bar{S}_{21}}{\bar{S}_{11}}, \\ T &= \frac{1}{\bar{S}_{11}} \end{aligned} \quad 4.24$$

4.2 Sistema Experimental

La caracterización óptica de capas delgadas fue realizada mediante medidas de transmitancia y reflectancia en intervalo espectral UV/Vis (190-820 nm). Para este propósito se utilizaron 2 espectrofotómetros; el primero de ellos, el modelo HP 8452A configurado en intervalo espectral UV/Vis , y el segundo es el modelo Perkin Elmer Lambda 19 de doble haz y esfera integradora, en el intervalo espectral $UV/Vis/NIR$.

4.2.1 Espectrofotómetro HP 8452A

El espectrómetro HP 8452A es de tipo mono-haz, utiliza como detector una matriz de fotodiodos, y opera en el intervalo espectral *UV/Visible* de 190 a 820 nm con una resolución/paso de 2 nm. Este espectrofotómetro está capacitado, gracias a la matriz de fotodiodos, para la adquisición de espectros completos de absorbancia y transmitancia en un tiempo inferior a 100 mseg. El HP 8452A *UV/Vis* utiliza dos fuentes de luz: una lámpara de deuterio de intensidad constante en el intervalo espectral *UV* (190 a 380 nm) y una lámpara halógena de tungsteno de intensidad constante en el intervalo espectral visible (380 a 820 nm).

En la Figura 4.6 se muestra el proceso seguido por un haz de luz en el interior del espectrofotómetro: desde la fuente hasta la matriz de diodos, atravesando la muestra y la red de difracción.

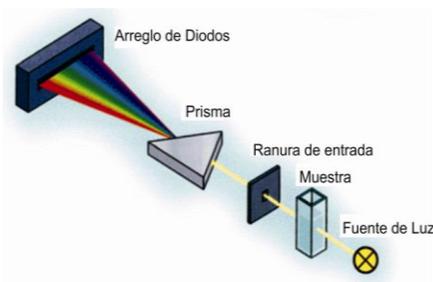


Figura 4.6 Esquema del sistema óptico del espectrofotómetro HP 8452A

Aunque el espectrofotómetro HP 8425A está preparado habitualmente para realizar medidas de transmitancia y absorbancia, en el “*Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi - IMM - Sezione di Bologna del CNR Consiglio Nazionale della Ricerca - Sezione Bologna*”, han diseñado y acoplado un pequeño sistema que permite realizar medidas de reflectancia (ver Figura 4.7).

Las limitaciones geométricas del sistema diseñado para medir reflectancia generan algunas restricciones, tanto en la manipulación como en el tamaño de la muestra. Por una parte, el porta muestras únicamente puede soportar pequeñas muestras de área no superior a 6.25 cm² mediante tres tornillos alineados, (ver Figura 4.7(a y d)), y el área de estudio definida por el tamaño del ‘spot’ de luz es un cuadrado de aproximadamente 3 mm de lado. Por otra parte, es preciso realizar primero la medida de reflectancia y, posteriormente, la medida de transmitancia para poder garantizar más rápidamente que las medidas se realizan en la misma área de la muestra.

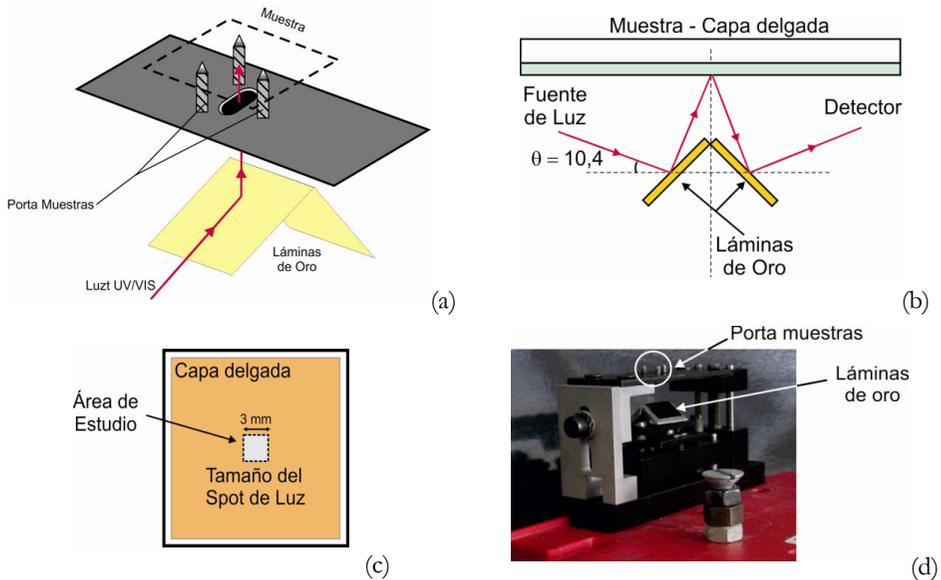


Figura 4.7 Esquema del procedimiento empleado para realizar medidas de reflectancia con el espectrofotómetro HP8425A (a) Esquema descriptivo del sistema de reflectancia (b) Camino óptico seguido por el rayo de luz (Fuente de luz-capa delgada-detector), (c) Tamaño del spot de luz utilizado en medidas de Reflectancia y Transmitancia, (d) Fotografía del soporte para medidas de reflectancia.

Debido a que en el espectrómetro HP 8425A se desconoce el espectro de la fuente de luz, la dispersión del prisma, la respuesta espectral del detector y otros factores geométricos tales como la apertura del rayo de luz y el tamaño de la red de difracción, se usa como referencia una muestra de c-Si, el cual tiene un espectro de reflectancia ampliamente conocido [Benno 2003, Galkin 2006, Kumara 2008].

Para la calibración del sistema de reflectancia se utiliza básicamente el siguiente protocolo:

Se realiza la medida de una oblea muy limpia de $c-Si_{exp}$ y posteriormente se multiplica el espectro por un archivo denominado "Z", el cual corresponde a:

$$Z = \frac{c-Si_{theo}}{c-Si_{exp}} \quad 4.25$$

$$c-Si_{exp} \cdot Z = c-Si_{theo} \quad 4.26$$

Si los valores obtenidos en la relación $(c-Si_{exp} \cdot Z)$ son tales como los obtenidos para el $c-Si_{theo}$, el sistema estará calibrado y la reflectancia podrá ser tomada correctamente.

4.2.2 Perkin Lambda 19

El Perkin Lambda 19 es un espectrofotómetro de altas prestaciones operado completamente a mediante un PC. La ‘Versión NIR’ opera en los intervalos espectrales ultravioleta (*UV*) – 190-380nm), visible (*Vis*) – (380-780 nm) e infrarrojo cercano (*NIR*) – (780 -3500 nm).

El espectrofotómetro Lambda 19 se compone de un sistema de doble monocromador completamente reflectante; en este las redes holográficas son usadas en cada monocromador para el intervalo espectral *UV/Vis*. En relación al detector, el Lambda 19 utiliza un fotomultiplicador para aquellas medidas en el intervalo espectral *UV/Vis*, y un detector de PbS para medidas en el intervalo espectral NIR, que cambia automáticamente dependiendo con el giro del monocromador.

La Figura 4.8 muestra un esquema del sistema óptico del Lambda 19. Para más especificaciones técnicas del sistema ver en detalle la referencia [Perkin 1992].

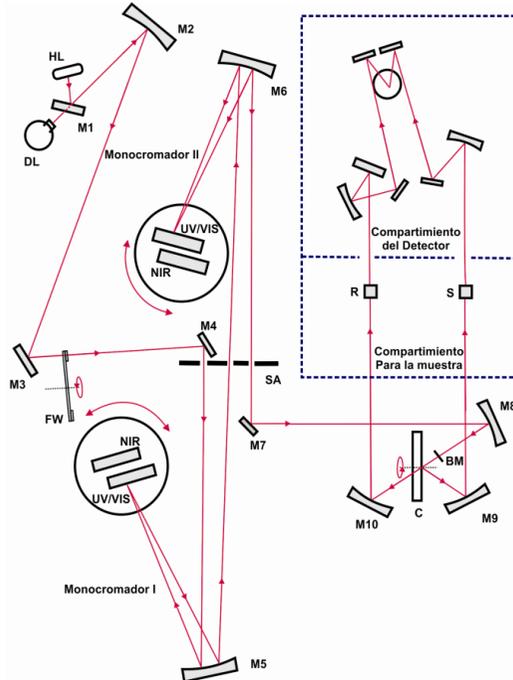


Figura 4.8 Esquema del sistema óptico del Lambda 19 (ref. Manual de operaciones Perkin Lambda 19 [Perkin 1992])

4.3 Determinación de propiedades microestructurales

4.3.1 Modelo de Aproximación de Medio Efectivo

En el estudio de una capa delgada aparecen heterogeneidades en la dirección de crecimiento de la misma, entonces, la opción más adecuada es entender el sistema como una multiestructura de capas delgadas [Ohta 1990, Ohta 1990-B, Prentice 2000].

Se considera cada una de las capas con un espesor definido d_i , una fracción volumétrica f_{ij} y valores de n_{ij} y k_{ij} relativas a los materiales involucrados en cada capa de la multiestructura. Por medio de la aproximación de medio efectivo, cada uno de estos valores permitirá encontrar un único valor del índice de refracción n_{EMA_i} y del coeficiente de extinción k_{EMA_i} para cada subcapa de la multiestructura

En el análisis del sistema óptico de una multiestructura de subcapas, algunas de estas subcapas pueden tratarse como coherentes, cuando la luz en las reflexiones múltiples en el interior de la subcapa mantiene la coherencia y se producen interferencias, y otras subcapas puede tratarse como incoherentes, cuando la luz pierde la coherencia en las reflexiones múltiples y no se producen interferencias [Katsidis 2002, Otha 1990].

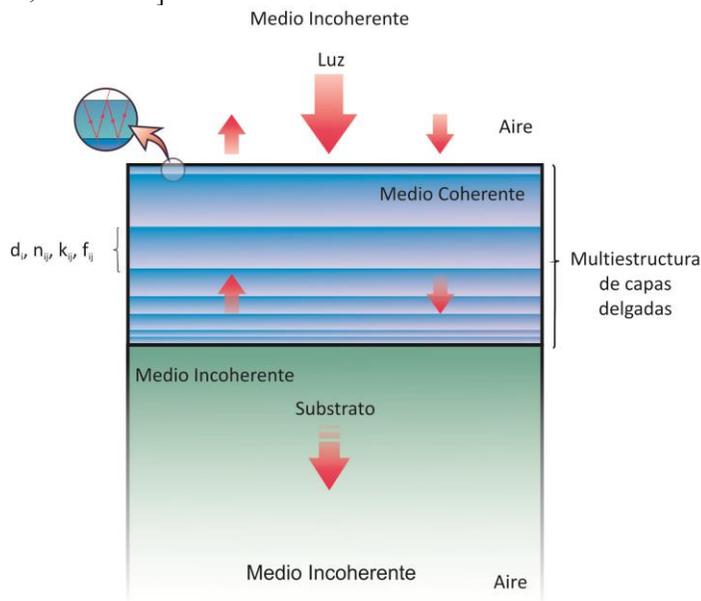


Figura 4.9 Representación gráfica del modelo de multiestructura de capas delgadas como un conjunto de medios coherentes/incoherentes

El modelo matemático utilizado para el tratamiento del comportamiento óptico de la estructura multicapa se basa en un formalismo matricial que tiene en cuenta el carácter coherente o incoherente de cada subcapa [Prentice 2000, Charalmbos 2002].

La aproximación de medio efectivo EMA o teoría de medio eficaz, permite estimar las propiedades macroscópicas de un medio en función de las propiedades locales de los constituyentes, y de un cierto número de informaciones sobre la microestructura tal como la concentración de cada fase. Estos métodos se utilizan habitualmente para predecir las constantes ópticas de mezclas de materiales de parámetros ópticos conocidos.

Entre los modelos EMA destaca el modelo de Bruggeman [Bruggeman 1935], muy utilizado en el análisis de medidas de elipsometría para obtener información

acerca de la microestructura de capas delgadas [Jellison 1993, Hamma 1998, Summante 2000]. En este trabajo también utilizamos el modelo EMA de Bruggeman para analizar medidas de transmitancia y reflectancia óptica y obtener, de esta forma datos de la microestructura de los materiales en las capas delgadas. Este análisis es una alternativa simple y efectiva en comparación con otros métodos más sofisticados de análisis de espectros de transmitancia y reflectancia óptica (ver p. ej. [Kim 1996, Cisneros 1998, Liberato 1999]).

El modelo de Bruggeman se basa en la siguiente ecuación:

$$(1-f) \cdot \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{EMA}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{EMA}} + f \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{EMA}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{EMA}} = 0 \quad 4.27$$

Donde ε_{EMA} es la función dieléctrica efectiva de la mezcla formada por dos materiales, a y b , de permitividades ε_a y ε_b respectivamente, y f es la fracción de volumen correspondiente al material b .

4.3.2 Multiestructura de capas delgadas

La utilización del modelo óptico de EMA en medidas de transmitancia y reflectancia sirve como estrategia para identificar cuantitativamente parámetros de microestructura tales como fracciones relativas del material depositado (porcentaje de amorfización o cristalinidad), cambios de fase durante el crecimiento, similar a lo que se obtiene mediante elipsometría óptica [Bosch 2000] y comparable con técnicas de análisis cualitativo como TEM [Summante 2000, Rizzoli 2001, Rojas 2008, Rojas 2013].

En capas muy delgadas $10 \leq d \leq 100$ nm, al igual que ocurre en capas con espesores ≥ 1000 nm, la utilización de métodos ópticos que tengan en cuenta únicamente el análisis de las franjas de interferencia puede resultar insuficiente, o dar lugar a resultados erróneos en el cálculo de las constantes ópticas de un material. Por ello, resulta importante utilizar un modelo que permita describir las propiedades ópticas de materiales depositados en capa delgada, independientemente de su espesor. Así mismo, se requiere que el modelo de cálculo considere que las propiedades ópticas de los materiales pueden verse afectadas por cambios o transiciones durante su crecimiento y/o por falta de homogeneidad en su espesor, de manera que la utilización de modelos de medio efectivo (EMA) puede ser una alternativa a la solución del problema [Maxwell 1904, Looyenga 1965, Bobren 1983, Monecke 1994].

E. Centurioni [Centurioni 2005] ha desarrollado un modelo el cual permite simular teóricamente $T(\lambda)$, $R(\lambda)$ y $A(\lambda)$ para estructuras multicapa formadas por materiales diferentes y con espesores diversos, que tengan como consecuencia que la luz pueda comportarse de manera coherente o incoherente en cada capa. A partir de medidas experimentales de estos espectros, mediante la utilización de un software de libre distribución (Optical 0.1.8) del mismo autor [Centurioni 2005-B] se pueden ajustar parámetros como los espesores de cada una de las capas individuales, así como su composición.

A través del software se toman archivos de las medidas experimentales de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$, y se define la multiestructura de capas tomando algunas capas como *coherentes*, y/o como *incoherentes*; como es el caso del sustrato, según sea el espesor comparado con la longitud de onda de luz incidente [Otha 1990, Katsidis 2002]. Cada una de las capas que componen la microestructura tendrá un espesor d_i , y podrá estar formada por una mezcla de diferentes materiales, cada uno de los cuales vendrá caracterizado por un índice de refracción n_{ij} , un coeficiente de extinción k_{ij} (por tanto con un coeficiente de absorción específico α_{ij}), y con una fracción específica f_{ij} para el material j dentro de la capa- i .

Si el sistema se trata como una única capa delgada, las propiedades ópticas de la capa delgada serán homogéneas en la dirección de crecimiento y la única variable en la definición de los parámetros ópticos de la misma será el espesor y la fracción de cada uno de los medios que componen esa capa homogénea. A partir del formalismo de Bruggeman [Bruggeman 1935] pueden obtenerse los parámetros ópticos del medio efectivo que describe dicha capa.

Cuando el sistema presenta heterogeneidad en la dirección de crecimiento, bien sea porque la estructura consiste realmente en una sucesión de materiales, o bien porque pueden existir zonas con diferente comportamiento óptico por corresponder a una capa de incubación o a variaciones en la cristalinidad de la muestra a medida que crece, será necesario abordar el problema completo, considerando el formalismo de Bruggeman para determinar las propiedades ópticas de cada una de las capas, y analizando el comportamiento óptico en cada una de las interfaces, tratándolo de forma coherente o incoherente según el espesor de las capas involucradas.

El software utiliza los valores de n y k de una base de datos de constantes ópticas, y con ello encuentra los coeficientes de t y r frontal y posterior (*front/back*) los cuales permiten calcular la matriz S [Stratton 1941, Azam 1977].

El método óptico presentado en este trabajo ha sido ya probado en multiestructuras tales como células solares basadas en α -Si:H con estructura $p-i-n$ sobre sustrato plano [Summonte 2000, Rizzioli 2001, Centurioni 2005], y posibilita con fiabilidad la obtención del análisis cuantitativo del material estudiado y su correlación con la microestructura.

4.3.3 Modelo óptico de la rugosidad

La rugosidad de las capas puede provocar efectos de dispersión de la luz en las medidas de transmitancia y reflectancia que complican la simulación y el análisis de los datos. En este trabajo consideramos siempre medidas con incidencia normal y analizamos la luz transmitida o reflejada en dicha dirección. El análisis de la transmitancia y reflectancia especular es mucho más simple que el caso general, permitiendo la utilización de modelos ópticos simplificados.

Utilizamos dos enfoques distintos dependiendo de las dimensiones de la rugosidad. La rugosidad de la capa se considera pequeña o grande siempre en comparación con la longitud de onda de la luz incidente.

Rugosidad pequeña: en este caso los efectos de dispersión son mínimos. La rugosidad en la interficie puede simularse incluyendo una capa superficial, de espesor similar a la rugosidad, que combine mediante el modelo de EMA, el material de la capa con una fracción f_v de microcavidades o voids. [Bosch 2000]. En la Figura 4.10 se muestra el modelo.

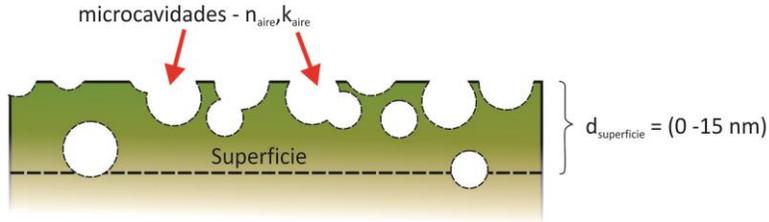


Figura 4.10 Modelo de capa rugosa basada en una elevada fracción de microcavidades en superficie

Rugosidad grande: en este caso la luz reflejada y la transmitida son realmente dispersadas en la interficie. La aproximación utilizada por el programa Optical para tratar el problema consiste en considerar, para cada interficie, unos coeficientes de Fresnel modificados, r^* y t^* [Charalambos 2002, Stearns 1998, Nevot 1980]. Para incidencia normal estos son:

$$r^* = r \exp\left(-8\left(\frac{\pi\sigma n_1}{\lambda}\right)^2\right) \quad 4.28$$

$$t^* = t \exp\left(-2\left(\frac{\pi\sigma(n_1 - n_2)}{\lambda}\right)^2\right) \quad 4.29$$

Donde r y t son los coeficientes de Fresnel para la interficie plana, n_1 y n_2 son, respectivamente, la parte real del índice de refracción en el medio 1 (incidente) y el medio 2, y σ es la rugosidad rms (σ_{rms}) de la interficie. Obsérvese que, en este caso en el que sólo se considera la dirección de propagación especular (en particular la dirección normal), la dispersión tiende a reducir la transmitancia y la reflectancia de la muestra.

Un caso especial, que es posible encontrar cuando se trata con capas muy delgadas, es que el espesor de la capa sea del orden de la rugosidad e incluso inferior. Esto es típico, por ejemplo, en el caso de capas muy delgadas depositadas sobre sustratos rugosos. En esta situación el uso de las expresiones 4.28 y 4.29 no es adecuado. Dichas expresiones se han deducido para el caso de medios indefinidos o, en la práctica, para interfacies que separan capas de espesor muy superior a la rugosidad. En el caso de capas muy delgadas esto no se cumple y el uso de 4.28 y 4.29 produce resultados incorrectos. Sin embargo puede justificarse una aproximación que resuelve de forma bastante aceptable el problema. El método se basa en utilizar capas auxiliares de espesor nulo, y del material adecuado, en la interficie considerada. Dicha capa sólo afecta al cálculo de los coeficientes de Fresnel de la interficie, y por tanto a los valores de r^* y t^* deducidos mediante la expresión 4.28 y 4.29.

4.3.4 Características ópticas de algunos materiales para aplicaciones fotovoltaicas

En el presente trabajo de tesis se estudian capas delgadas de óxidos conductores transparentes tales como el ZnO (ZO) y el ZnO:Al (AZO) y de $\mu\text{-Si:H}$ dada la importancia que tienen este tipo de materiales en aplicaciones fotovoltaicas.

Ópticamente el ZO es un material de altamente transparente (transmitancia $> 85\%$) en el intervalo espectral de 350 nm a 2500 nm aproximadamente y gap óptico directo de (3.1-3.3 eV) [Hartnagel 1995].

El caso del AZO no es muy diferente al caso anterior. Este semiconductor tipo n se obtiene a partir de la sustitución de iones de Zn^{2+} por iones de Al^{3+} , que liberan un exceso de portadores de carga en la banda de conducción, generando alta absorción y reflexión en el intervalo espectral IR (cercano y lejano).

Al ser un material cuyas propiedades ópticas, estructurales y eléctricas permanecen estables con el tiempo (a temperatura ambiente) y en cortos períodos a temperaturas superiores a 400°C [Yang 2009] hacen de este un serio candidato para ser utilizado como TCO en sustitución del ITO, ya sea cumpliendo la función de *contacto frontal*, o como parte integral del *reflector posterior* de la célula o modulo solar, ya que puede tener una transmitancia entre 85-90% en el intervalo espectral de 350 a 1250 nm, y dependiendo no solo de las condiciones de depósito sino del nivel de dopaje puede alcanzar un E_g entre (3.2-3.9 eV) [Hatnagel 1995] y una conductividad entorno a $\sigma \sim 10^4$ S/cm si es usado como *contacto frontal*.

En relación a los parámetros ópticos, el ZO en la región visible tiene un índice de refracción aproximado en el intervalo de (2.1 – 1.9) [Bond 1965, Yoshikawa 1997], y los valores de k se incrementan a longitudes de onda inferiores a 500 nm debido a la absorción interbanda.

En el capítulo 2 se mencionó que la estructura de una capa delgada de ZO se caracteriza por tener una fase de incubación amorfa (a-ZnO) muy delgada, siempre que sea depositado sobre sustrato amorfo, y posteriormente su crecimiento continua hacia una fase columnar cristalina orientada; este hecho supone que las propiedades ópticas del ZO cambian en la dirección de crecimiento de la capa delgada y explica que los valores teóricos de n y k han sido por tanto obtenidos en la zona de crecimiento de la capa delgada.

En la Figura 4.11 se muestra los valores teóricos de n y k del ZO. Estos valores corresponden a los n y k de una capa homogénea formada por diferentes fracciones cristalinas/amorfas. Los valores correspondientes al a-ZO y al c-ZO han sido tomados de la base de datos de constantes ópticas de GES y del manual de constantes ópticas de Palik [Palik 1998].

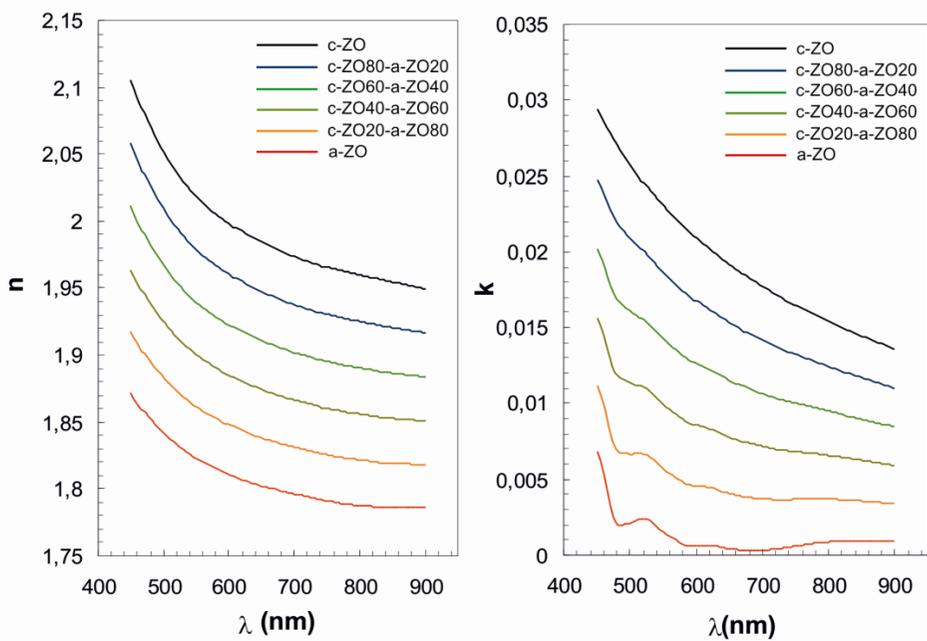


Figura 4.11 Valores teóricos de n y k del ZnO obtenidos a partir de la aproximación de medio efectivo para diferentes fracciones cristalinas.

El α -Si:H con E_g entre 1.65 y 1.85 eV, aunque típicamente entre 1.7 y 1.75 eV, presenta un índice de refracción que varía entre 5 y 2.5 dentro del intervalo espectral visible, y es en esta región donde absorbe un mayor porcentaje de luz.

Por otra parte, μ c-Si:H es un material de gran importancia en aplicaciones fotovoltaicas que puede ser depositado mediante las mismas técnicas utilizadas en el caso del α -Si:H, su estructura es un parámetro importante que condiciona tanto la densidad de defectos como las propiedades ópticas y eléctricas de la muestra. Según la fracción cristalina en la capa delgada puede presentar una amplia gama de valores de n inferiores al α -Si y superiores a este en la frontera UV/Viz . El μ c-Si:H tiene un gap óptico indirecto con un valor de E_g de 1.1 eV y absorbe la mayor cantidad de radiación en la región NIR.

En la Figura 4.12 se muestra los valores de n y k sujetos a la variación porcentual de la fase amorfa a la fase cristalina (a) y el coeficiente de absorción del c-Si y el α -Si (b). Estos valores corresponden a los n y k de una capa homogénea de 60 nm formada por diferentes fracciones cristalinas/amorfas pertenecen a la base de datos de constantes ópticas del GES soportada además por otras referencias [Summonte 2008] y por valores presentes en el manual de constantes ópticas de Palik [Palik 1998].

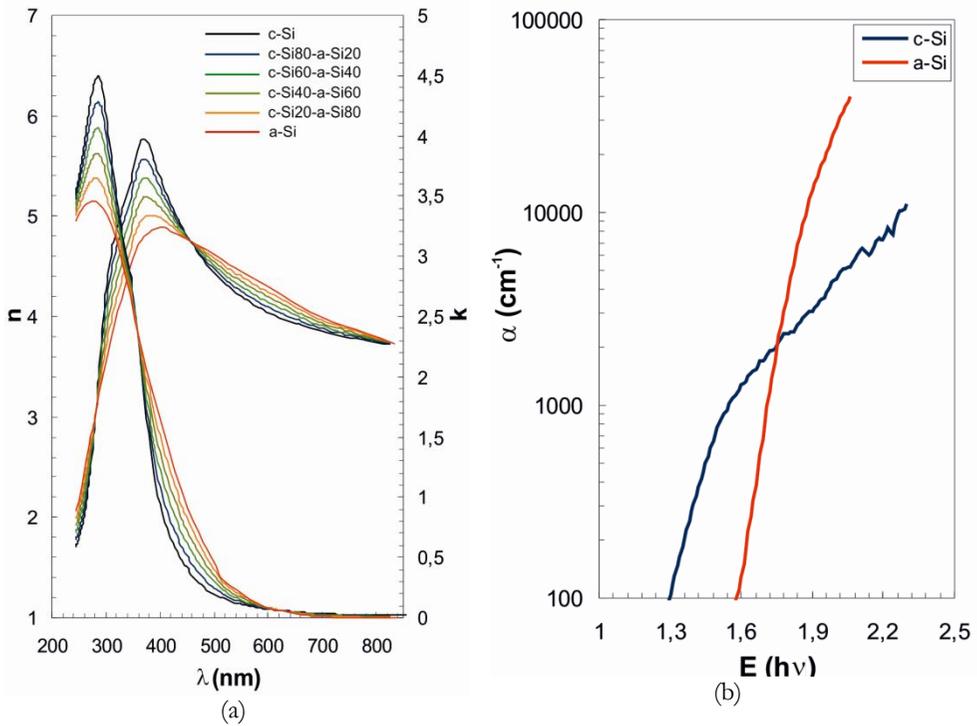


Figura 4.12 (a) Valores de n y k desde la fase amorfa a la fase cristalina en el Si, (b) Valores característicos del coeficiente de absorción para el a-Si y el c-Si.

4.3.5 Identificación de fases amorfa y cristalina

Usualmente la espectroscopia Raman es la técnica más empleada para la identificación y cuantificación de la fracción cristalina de una capa delgada, ver (Cap. 3, sección 3.3), [Rizzoli 2001, Klein 2005]; sin embargo, resulta ser una herramienta limitada en capas muy delgadas con cristales muy pequeños (1-10 nm) y/o como en el caso del Si en régimen p -Si:H.

En el caso del silicio existe una estrategia de rápida y de fácil diagnóstico para identificar fase cristalina a partir del análisis del espectro $R(\lambda)$. Las transiciones directas interbandas podrían ser las responsables de algunos picos observados en los espectros de reflectancia de algunos semiconductores con estructura cristalina en el intervalo de 1 a 12 eV (100-1200 nm) aproximadamente. En particular esta característica se encuentra presente en el Si y el Ge así como en otros en otros compuestos tales como el *InSb*, *InAs*, *GaAs* y *GaP* pertenecientes a los grupos III-V de la tabla periódica [Philipp 1960, Pieve 1972, Tanaka 1981].

En el caso del silicio amorfo, la parte imaginaria de la constante dieléctrica ϵ_2 , presenta un único máximo ubicado entre (3.2 – 4.5 eV) [Philipp 1960, Klein 2005] aproximadamente, que varía conforme a la concentración de microcavidades dentro

del material. En este las transiciones entre bandas son directas y con E_g definido entre 1.7-1.9 eV.

En el intervalo comprendido entre 2.5 – 4.96 eV ($\sim 500 - 250$ nm) el silicio cristalino presenta dos picos característicos cerca de 4.5 eV (E_1) y 3.2 eV (E_2). El pico de menor energía ha sido vinculado a la transición $L_3 \rightarrow L_1$ y el segundo pico ubicado a mayor energía con la transición $X_4 \rightarrow X_1$ [Philipp 1960].

En la Figura 4.13 puede observarse la transición de la fase 100 % amorfa a cristalina 100 % mediante la simulación teórica de una capa delgada de silicio con espesor $d = 50$ nm a partir de la evolución de dos picos localizados en torno a 276 nm (4.5 eV) y 374 nm (3.2 eV).

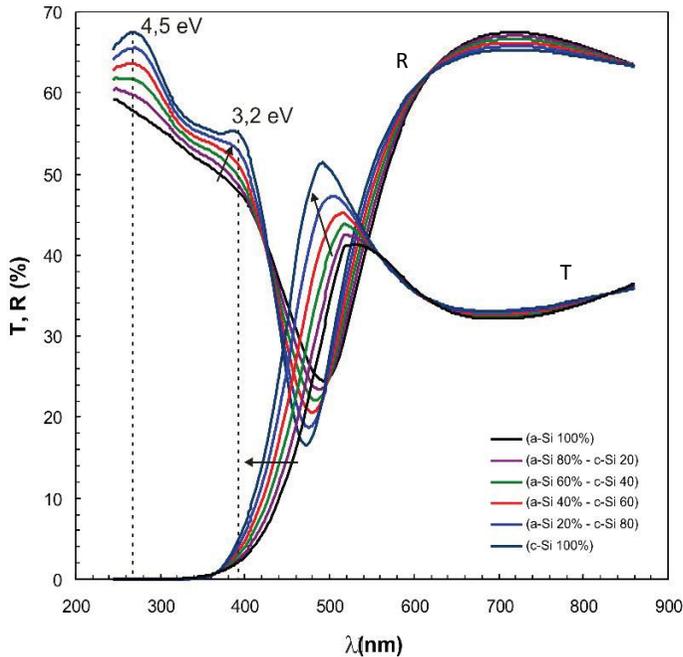


Figura 4.13 Simulación de un espectro de transmitancia y reflectancia de una capa delgada con un espesor de 50 nm.

4.4 Proceso de ajuste para la determinación de la microestructura de capas delgadas

Con Optical 0.1.8 [Centurioni 2005B], puede realizarse el ajuste experimental de curvas de transmitancia y reflectancia de capas delgadas sin importar su espesor.

La modelización realizada a partir de las medidas experimentales de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ supone que una capa delgada está constituida por una multiestructura de capas delgadas cuyas propiedades ópticas y estructurales varían únicamente en la dirección de crecimiento de la misma. No obstante, en aquellos casos los materiales depositados que no sufran en cambios significativos durante el proceso de crecimiento pueden estudiarse óptico/estructuralmente como sistemas tipo *monocapa* con excelentes resultados [Stella 2008].

En sistemas *monocapa*, los parámetros experimentales para la modelización óptico/estructural con Optical 0.1.8 son únicamente el espesor $d(\text{nm})$, y las fracciones relativas de los materiales que componen la capa, además de esto puede incluirse una fracción de microcavidades. La rugosidad (σ_{rms}) puede también incluirse como parámetro [Nevot1980], siempre que esta sea superior a 15 nm y que d_{capa} es mucho mayor que la σ_{rms} . En caso contrario, tal como se explicó en el apartado 4.3.3, el efecto de la rugosidad puede simularse incluyendo en el análisis una capa “muy delgada” compuesta de una fracción (%) del material estudiado con n_{mat} y k_{mat} y una fracción de microcavidades con $n_{\text{void}} = n_{\text{aire}} = 1$ y $k_{\text{void}} = k_{\text{aire}} = 0$, con lo cual el sistema pasa a convertirse en un sistema bicapa

En estructuras multicapa, los parámetros experimentales para la modelización con Optical 0.1.8 son el espesor de cada capa d_i , los n_i , k_i y las fracciones relativas de los materiales que componen cada capa y con ello podrá determinarse el n_{EMA_i} y k_{EMA_i} de cada medio efectivo.

Los valores de n y k pueden ser obtenidos a través de un *handbook* de constantes ópticas [Palik 1998], a partir de la ecuación de Sellmeier (ec. 4.5) [Born 1975, Jenkins 2001], o utilizando el modelo del oscilador de Brendel [Brendel 1992].

A continuación se presenta el proceso para la modelización óptico/estructural de dos tipos de capas delgadas, que para efectos de estudio se denominarán: Muestra A y Muestra B.

La Muestra A corresponde a un TCO del tipo ZnO cuyo espesor está en el intervalo espectral de 430 a 480 nm aproximadamente, que tiene una baja σ_{rms} de 8 nm y una rugosidad $R_{\text{p-v}}$ de 10 nm aproximadamente medidas por AFM.

En este caso no se utilizó la σ_{rms} como parámetro ya que la rugosidad es muy pequeña y su efecto sobre los valores experimentales de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ no es muy notable.

Por otra parte, no se utilizaron los valores teóricos de n y k publicados en los *Handbooks* de constantes ópticas ya que las propiedades ópticas de este TCO usado como ejemplo están estrictamente condicionadas a la temperatura de depósito; en consecuencia, se utilizó la ecuación de Sellmeier (4.5), para determinar el n en todo el intervalo espectral ajustando a un valor de n_{∞} y λ_0 . El coeficiente de absorción α de la capa se determina a partir de la relación de Tauc [Pankove 1975].

Con el espesor d_{capa} y los valores de n_{sell} y k_{sell} se realizó la simulación teórica de los valores experimentales de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$. La Figura 4.14(a) muestra que el espesor de la capa es correcto, sin embargo se observan algunas pequeñas diferencias a longitudes de onda en el intervalo espectral UV. Ya que dicha región proporciona información respecto a la superficie de la capa delgada, se incluyó en el análisis una capa superficial muy delgada que trate de simular el efecto de la rugosidad sobre las medidas de T y R ver (Figura 4.14(b)).

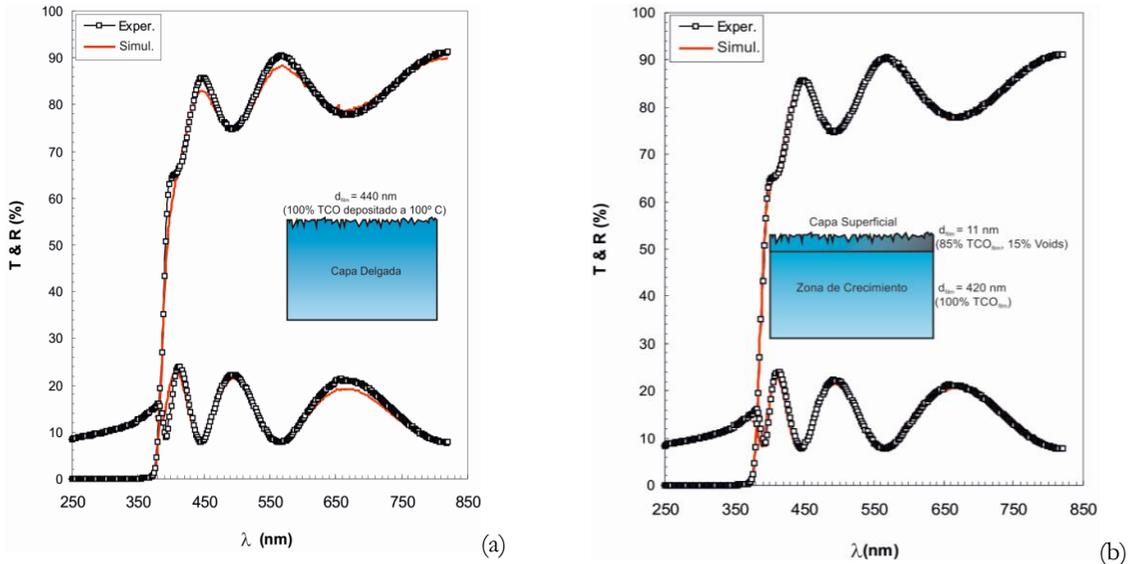


Figura 4.14 Simulación teórica de un TCO con Optical 0.1.8, empleando un sistema monocapa (a) y bi-capa (b)

La Figura 4.14(b) muestra la simulación teórica de la muestra de TCO considerando el sistema bi-capa. La simulación muestra un buen ajuste entre las curvas teórica y experimental. Los valores de las constantes ópticas de esta capa superficial correspondieron a los obtenidos para un medio efectivo constituido por el mismo TCO de la capa en su zona de crecimiento (n_{Sell} y k_{Sell} determinados por Sellmeier) y una fracción de microcavidades del 16%.

El ajuste resultó óptimo para un espesor de esta capa superficial de 11.3 nm, resultando muy cercano al valor de la rugosidad R_{p-v} obtenido por AFM, el cual fue de 9.6 nm.

El caso de la muestra B corresponde a una capa delgada de μc -Si:H cuyo espesor se encuentra en el intervalo de 30 a 60 nm.

Por las características en la región UV del espectro experimental de reflectancia (Figura 4.15) y por la presencia de los picos en la 4.5 y 3.2 eV aproximadamente, notamos que estamos en presencia de una capa de silicio con componentes cristalina y amorfa, que no están distribuidas homogéneamente en la dirección de crecimiento y se desconoce la contribución de las fracciones relativas de dichos materiales según los valores experimentales de T y R .

Al caracterizar ópticamente el sistema como una monocapa se tomaron los valores teóricos de n y k característicos del de silicio cristalino y amorfo de un *Handbook* de constantes ópticas [Palik 1998] y se utilizaron como parámetros para el ajuste los valores de las fracciones relativas de material amorfo y cristalino, además de una fracción de microcavidades. A partir estos se obtuvo un n_{EMA} y k_{EMA} general.

La Figura 4.15 presenta el mejor ajuste obtenido para la muestra B usadas como ejemplo.

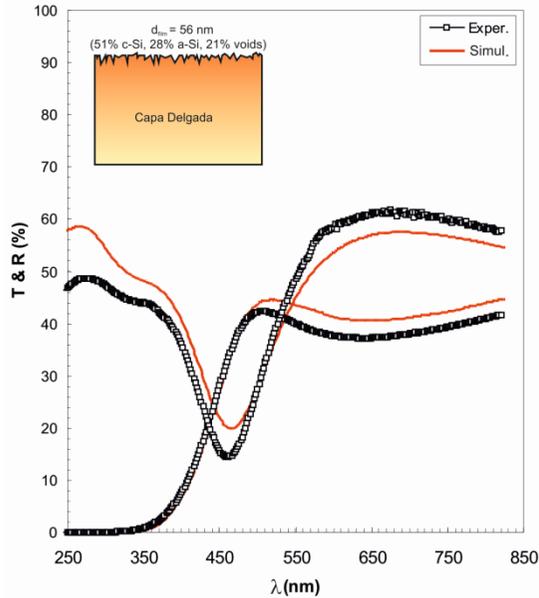


Figura 4.15 Capa muy delgada de μ c-Si:H, simulada teóricamente mediante la utilización de Optical 0.1.8, empleando en dicho proceso un sistema monocapa.

Con los criterios empleados no fue posible obtener un buen ajuste de los espectros experimentales presentados en la Figura 4.15, sin embargo, el modelo funciona para determinar el espesor aproximado de la capa delgada.

El buen ajuste de los espectros teórico y experimental en el frente de alta absorción, y las diferencias a longitudes de onda superiores este sugiere entonces que se debe prestar atención a las primeras etapas de crecimiento de la capa delgada y a la superficie de la capa delgada.

Como se explicó en el capítulo 2, la primera etapa de crecimiento de capas delgadas basadas en silicio μ c-Si:H o nc-Si:H suele presentar una fase de incubación amorfa que varía en función de las condiciones de depósito utilizadas. Algo similar ocurre con los óxidos conductores transparentes, sin embargo, en este grupo de materiales dicha fase de incubación amorfa es muy delgada, depende del tipo de sustrato en que haya sido depositada [Yoshino 1998, Kiriakidis 2007] y su efecto sobre las propiedades ópticas de la capa no es notable.

De acuerdo con lo anterior, se incluyó dentro del análisis óptico de la muestra B una primera capa de bajo espesor y que reuniese las características de la primera etapa de crecimiento de las capas basadas en Si. Dentro del modelo óptico se utilizará el término de *capa de incubación* para denominar esta región. Las variables o parámetros de ajuste a tener en cuenta dentro del modelo óptico son los mismos que en el primer caso de la muestra B.

En la Figura 4.16 presenta el mejor ajuste obtenido usando el modelo de 2 capas delgadas.

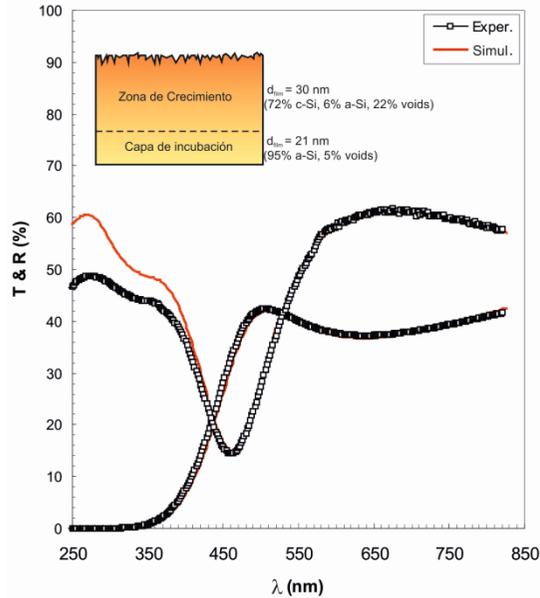


Figura 4.16 *Capa muy delgada de μ c-Si:H que ha sido simulada teóricamente mediante Optical 0.1.8 [Centurioni 2005], empleando un sistema de 2 capas.*

En la Figura 4.16 se observa que en el intervalo espectral de 250 a 820 nm el ajuste de los espectros de transmitancia y reflectancia mejora claramente a mayores longitudes de onda, lo cual indica que la microestructura asignada en la primera etapa de crecimiento de las capas delgadas es la correcta.

Sin embargo, en la región *UV* el comportamiento del espectro de reflectancia simulado no se ve alterado por la inserción de esa capa de incubación, de manera que resulta necesario incluir una pequeña capa superficial que las características microestructurales de dicha región. La región *UV* de un espectro de reflectancia da información de la microestructura en torno a 10 nm aprox. medidos desde la superficie de una capa delgada, y en el caso de capas delgadas basadas en silicio muestra la presencia o no de una fracción cristalina siempre que estén definidos los dos picos ubicados en 4.5 y 3.2 eV. La intensidad y el desplazamiento de los mismos está relacionado con el tamaño y la calidad del cristal presente en la superficie de la muestra.

Para mejorar el ajuste se incluyó una tercera capa al modelo ya enunciado. Esta tercera capa es interpretada como “*capa superficial*” y dará información de la última etapa de crecimiento de la lámina. Esta región podría corresponder con la rugosidad superficial descrita mediante σ_{rms} o R_{p-v} .

La Figura 4.17 presenta el mejor ajuste obtenido utilizando el modelo de multiestructura de tres capas delgadas (capa superficial, zona de crecimiento y capa de incubación).

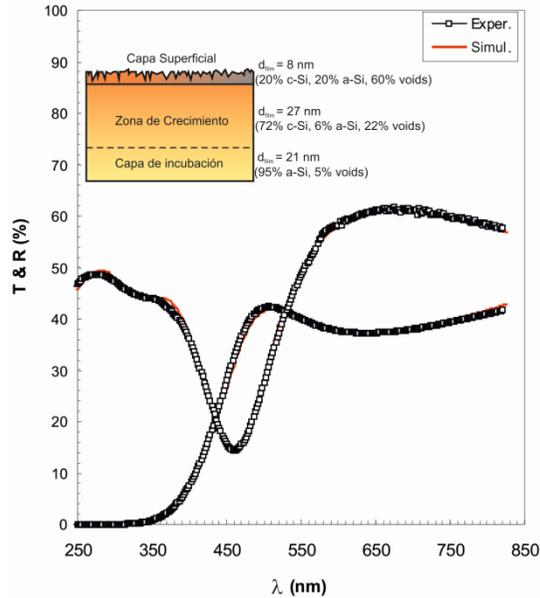


Figura 4.17 Capa muy delgada de $\mu\text{c-Si:H}$ que ha sido simulada con Optical 0.1.8, empleando un sistema constituido por 3 capas

Mediante la adición de esta capa superficial, se consigue mejorar ostensiblemente el ajuste en la zona que corresponde a la superficie de la muestra y su espesor reuniría no solo las fracciones relativas de los materiales involucrados, sino que además se incluye una alta densidad de microcavidades para simular los defectos estructurales en la misma.

4.5 Referencias

- Azzam 1977 Azzam R. M. and Bashara N. M., “*Ellipsometry and polarized light*” (1977)
- Bohren 1983 Bohren C. F. and Huffman D. R. “*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*”, Wiley, New York, (1983) 149
- Bond 1965 Bond W. L., J. Appl. Phys., 36, (1965) 1674
- Born 1975 Born M. and Wolf E., “*Principles of optics*”, Pergamon, Oxford, (1975)
- Bosch 2000 Bosch S., Ferré-Borrull J., Leinfellner N., Canillas A., Surface Science, 453 (2000) 9
- Brendel 1992 Brendel R., Bormann D., J. Appl. Phys. 71, 1, (1992) 1
- Bruggeman 1935 Bruggeman D. A. G., Ann. Phys. (Leipzig) 24 (1935) 636
- Centurioni 2005 Centurioni E., Appl. Phys., 44, 35, (2005)7532

- Centurioni 2005B* Centurioni E., “*A GPL optical simulation program for mixed coherent/incoherent multilayer systems*” (2005), available at www.bo.imm.cnr.it/users/centurioni/optical.html.
- Charalambos 2002* Charalambos, Katsidis C. and I. Dimitrios Siapkas, *Appl. Opt.*, 41, (2002) 3978
- Cisneros 1998* Cisneros J. I., *Appl. Opt.*, 37, 22, (1998) 5262
- De Caro 1999* De Caro I., Ferrara M. C, *Thin Solid Films*, 342 (1999) 153
- D. I. Veeco 2000* Digital Instruments Veeco Metrology Group. “Nano Scope software 6.10 user guides”(2000).
- Digital Instr. 2000* Digital Instruments-Veeco Metrology Group “*Scanning probe Microscopy Training Notebook*” V.3.0 (2000)
- Dumont 1999* Dumont E., Dugnoille B. and Bienfait S., *Thin Solid Films*, 353 (1999) 93
- Ellmer 2001* Ellmer K., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, (2001) 3097
- Ellmer 2008* Ellmer K., Klein A., Rech B., “*Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*” (Springer Series in Materials Science), 1a Ed. (2008).
- Elsholz 2005* Elsholz Frank J., “*Rough surface characterization of rms roughness from coherent light scattering*” Technische Universität Berlin, Germany, October 22 (2005)
- Escarré 2008* Escarré i Palou J., “*Técnicas de confinament óptic en cel·lules solars sobre substrat plàstic*”, Tesis Doctoral Universitat de Barcelona (2008)
- Galkin 2006* Galkin K. N., Maslov A. M. and Davydov V. A., “*Journal of Applied Spectroscopy*”, 73, 2, (2006) 227
- Gordillo 2001* Gordillo G. and Calderón C., *Solar energy Materials and Solar Cells*, 69, 3, (2001) 251
- Gordillo 2003* Gordillo G., Calderón C. and Rojas F., *Revista Mexicana de Física*, 49, 4, (2003) 329
- Gracia 2005* Gracia M., Rojas F. and Gordillo G., “*Morphological and Optical Characterization of SnO₂:F thin films deposited by Spray Pyrolysis*”, 22th. European Photovoltaic Conference, Barcelona (2005).
- Grolik 2003* Grolik B., Kopp J., “*Optical properties of thin semiconductors films*”, (2003)
- Hadjeris 2009* Hadjeris L., Herissi L. Bradreddinne Assouar M., Easwarakhanthan T., Bougdira J., Attaf N., and Salah Aida M, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 035006

- Hall 1955* Hall J. F. and Ferguson W. F. C, Journal of Optical Society of America, 45, 2, (1955) 75
- Hamma 1998* Hamma, S., and Roca i Cabarrocas, P. J. Appl. Phys., 81 (1998) 7282
- Hartnagel 1995* Hartnagel H. L., Dawar A. L., Jain A. K., Jagadish C., “*Semiconductor Transparent Thin Films*” Institute of Physics Publishing – Bristol and Philadelphia, IOP Publishing, London (1995)
- Heavens 1955* Heavens O. S., “*Optical properties of thin solid films*”, Dover Publ., INC New York (1955)
- Hjortsberg 1981* Hjortsberg A., Appl. Opt., 20, 7, (1981) 1254.
- Houben 1998* Houben L., Luysberg M., Hapke P., Carius R., Finger F. and Wagner H., PHILOSOPHICAL MAGAZINAE, 77, 6 (1998) 1447
- Jellison 1993* Jellison Jr. G. E., Chisholm M. F., and Gorbatkin S. M.; Appl. Phys. Lett., 62, 15 (1993) 3348
- Jenkins 1976* Jenkins F. A. and White H. E. “*Fundamentals of optics*”, 4th.Ed., Mc. Graw Hill -(2001)
- Jin 1988* Jin Z. C., Hamberg I. and Granqvist C. G., J. Appl. Phys., 64, 10, (1988) 5117
- Katsidis 2002* Katsidis J. C. C and Siapkas D. L., Appl. Opt. 41, (2002) 3978
- Kim 1996* Kim Y., Appl. Opt., 35, 34 (1996) 6703
- Kiriakidis 2007* Kiriakidis G., Suche M., Christoulakis S., Horvath, Kitsopoulos T., Stoemenos J., Thin Solod Films, 515 (2007) 8577
- Klein 2005* Klein S., Finger F. and Carius R. J. Appl. Phys., 98, (2005) 024905
- Klein 2005* Klein S., Finger F., and Carius R., J. Appl. Phys., 98(2005) 024905
- Kumara 2008* Kumara P., Zhua F., Madana A., Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 3938
- Laazi 1996* Laazi Y., Bennouna A., Thin Solid Films, (1996) 155
- Looyenga 1965* Looyenga H., “*Dielectric constants of heterogeneous mixtures*”, Physica 31, (1965) 401
- Manifacier 1976* Manifacier J. C., Gasiot J. and Fillard J. P. J. Phys. E: Sci. Intrum. 9, (1976) 1002
- Márquez 1995* Márquez E., Ramirez-Malo J. B., Villares P., Jiménez-Garay R., Swanepoel R., Thin Solid Films 254 (1995) 87

- Martil 1992* Martil I. and Gonzalez Díaz G., Am. J. Phys. 60 (1992), 83
- Maxwell 1904* Maxwell Garnett J. C., Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 203, (1904) 385
- Monecke 1994* Monecke J., J. Phys.: Cond. Mat. 6, (1994) 907
- Myburg 1987* Myburg G. and Swanepoel R., Japanese Journal of Applied Physics, 26, 3 (1987) 341
- Nevot 1980* Nevot L. and Croce P., Rev. Phys. Apl. 15, (1980) 398
- Ohta 1990* Ohta K. and Ishida H, Appl. Opt. 29 (1990), 1952.
- Ontha 1990-B* Ohta K. and Ishida H., Appl. Opt. 29, (1990)2466
- Palik 1998* Palik E. D., “*Handbook of optical constants of solids*”, (Academic, 1998), Vol. I, II y III
- Pankove 1975* Pankove J. I., “*Optical process in semiconductors*”, Curier Dover Publications, 1975
- Perkin 1992* Perkin Lambda 19 Manual, Vol 1-2 (1992)
- Philipp 1960* Philipp H. R. and Taft E. A., Phys. Rev., 120, 1, (1960) 37
- Pierce 1972* Pierce D. T. and Spicer W. E., Phys. Rev. B, 5, 8 (1972) 3017
- Prentice 2000* Prentice J. S. C., J. Phys. D 33,(2000) 3139
- Richter 1981* Richter H., Wang Z. P., and Ley L., Solid state communications, 39, (1981) 625
- Rizzoli 2001* Rizzoli R., Summonte C., Plà J., Centurioni E., Ruani G., Desalvo A., Zignani F., Thin Solid Films 383, (2001) 7
- Rojas 2004* Rojas F. E., Rodríguez J. A., Quiñones C., Rodríguez O. and Gordillo G., Phys. Stat. Sol. (a) 201, 10, (2004) 2366
- Rojas 2008* Rojas F., Villar F., Stella M., Bertomeu J., Asensi J. M., Proceedings, 23rd. Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2008).
- Schropp 1998* Schropp R. E. I. and Zeman M., “*AMORPHOUS and MICROCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS Modeling, Materials and Device Technology*” Kluwer Academic Publishers, London (1998)
- Springer 2004* Springer J., Poruba A., and Vanecek M., J. of Appl. Phys, 96, 9, (2004) 5329
- Wronski 1977* Staebler D. L., Wronski C. R., Applied Physics Letters, 31, (1977) 292

- Stearns 1998* Stearns D. G., Gaines D. P., Sweeney D. W., and Guilikson E. M., J. Appl. Phys., 84, (1998) 1003
- Stella 2007* Stella M., Villar F., Rojas F. E., Della Pirriera M., Voz C., Puigdollers J., Asensi J. M., Andreu J., Bertomeu J., Mater. Res. Soc. Symp. Proc.1091, Iss: 978 (2008) 1091-AA05
- Stratton 1941* Stratton J. A., “*Electromagnetic theory*” McGraw Hill, (1941)
- Summonte 1993* Summonte C., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 297 (1993) 395
- Summonte 2000* Summonte C., Rizzoli R., Desalvo A., Zignani F., Centurioni E., Pinghini R., Gemmi M.; Journal of Non-Crystalline Solids 266-269 (2000)624
- Summonte 2000 –B* Summonte C., Rizzoli R., Desalvo A., Zignani F., Centurioni E., Pinghini R., Bruno G., Losurdo M., Capezzuto P., Gemmi M.; Philosophical Magazine Part B, 80, 4 (2000) 459
- Summonte 2008* Summonte C., Centurioni E. “*Comunicación interna*”, (2008)
- Swanepoel 1983* Swanepoel R., J. Phys. E Sci. Instrum., 17 (1984), 896
- Swanepoel 1984* Swanepoel R., J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, (1983) 1214
- Szcyrbowski 1977* Szcyrbowski J. and Czapla A., Thin Solid Films, 46 (1977) 127
- Tanaka 1981* Tanaka K., and Tsu R., Phys. Rev. B, 4 (1981) 2038
- Urbach 1953* Urbach F., Phys. Rev. 92, (1953) 1324
- W.H Press 1992* W. H. Press “*Numerical Recipes in Fortran*”, Cambridge University; Chap. 10 (1992) 406
- Williams 2009* Williams D. B. and Carter C. B., “*Transmission electron Microscopy – A Textbook for Material Science*”, Springer Science, (2009)
- Wolf 1996* Wolf I., Semicond. Sci. Technol. 11, (1996) 139
- Yang 2009* Yang W., Liu Z., Peng D., Zhang F., Huang H., Xie Y., Wu Z., Appl. Surf. Sci., 255, (2009) 5669
- Yoshikawa 1997* Yoshikawa H., Adachi S., Jpn. Appl. Phys. 36, (1997) 6237
- Yoshino 1998* Yoshino Y., Inoue K., Takeuchi M., Owanda K., Vacuum, 51 (1998) 601
- Zebaze 2006* Zebaze Kana M. G., Centurioni E., Iecinella D., Summonte C., Thin Solid Films, 500, (2006) 203
- Zeman 2000* Zeman M., Van Swaaij R. A. C. M. M., Metselaar J. W. and Schroop R. E. I., J of Appl. Phys. 88, 11, (2000) 6436

Zi 1996

Zi J., , Büscher H., Falter C., Ludwig W., Zhang K. and Xie X.,
Applied Physics Letters, 69, (1996) 200

5 Estudio microestructural de capas delgadas de óxido de zinc

El presente capítulo ofrece un estudio de la microestructura de capas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) obtenidas mediante pulverización catódica para ser usadas como contactos frontales en células de silicio en lámina delgada. Se presentan resultados correspondientes a una serie de capas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a una serie de capas de ZnO:Al depositadas en idénticas condiciones, pero con diferentes concentraciones de aluminio.

El estudio de la microestructura de las capas estudiadas se realizó a partir del cálculo del espesor y de las constantes ópticas mediante medidas de transmitancia y reflectancia, y utilizando dos tipos de modelos ópticos [*Swanepoel 1984, Centurioni 2005*]. Los resultados del análisis de las medidas ópticas se correlacionan con medidas de AFM, XRD y TEM, con el objetivo de comprobar la validez de las conclusiones extraídas del análisis óptico con respecto a la microestructura del material.

5.1 El óxido de zinc

El ZnO es un material “no-tóxico” y abundante en la naturaleza comparado con otros tipos de materiales usados como TCO [*Jin 1998, Elmer 2001*] y con grandes perspectivas en la industria de semiconductores, ya sea utilizado en dispositivos emisores de luz o en dispositivos optoelectrónicos, dadas sus buenas propiedades electroquímicas y ópticas. Dichas cualidades hacen de este material un candidato potencial para ser utilizado como contacto frontal en células solares y módulos solares de gran área.

La transparencia del ZnO (ZO) y del ZnO:Al (AZO) en el visible es debida al elevado valor de su gap óptico: entre 3.1 y 3.3 eV para el ZO, y entre 3.2 y 3.9 eV para el AZO [*Hartnagel 1995*], lo cual conlleva a obtener una elevada transmitancia (> 85%) en el intervalo espectral de 350 nm a 2500 nm aproximadamente.

En la Figura 5.1 se muestran algunas configuraciones de células solares en capa delgada que incluyen ZO como electrodo transparente.

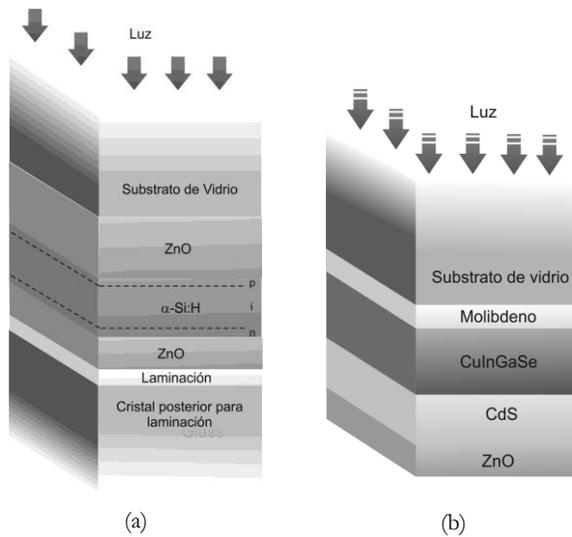


Figura 5.1 *ZnO* aplicado a diferentes configuraciones de célula solar: (a) célula solar *p-i-n* de α -Si:H y (b) célula solar de seleniuro de cobre indio galio.

La baja resistividad a temperatura ambiente (RT, “Room Temperature”) requerida para utilizar el ZO como electrodo transparente de una célula solar ($10^{-4} \Omega\text{cm}$ aproximadamente) puede lograrse básicamente de dos maneras:

- A partir de la creación de donadores intrínsecos por defectos en la red, por ejemplo vacantes de oxígeno.
- Introduciendo dopantes extrínsecos (metales o halógenos con el número de oxidación adecuado). Entre los dopantes más comunes utilizados para dopar el ZO usado en células solares se encuentran el B, Al, Ga y el In.

Por otra parte, el ZnO dopado con aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al}$ ó AZO) es un material semiconductor tipo *n* con propiedades optoelectrónicas similares al óxido de indio y estaño (ITO) [Wang 2009], las cuales permanecen estables a temperatura ambiente. El dopado se produce gracias a la sustitución de iones de Zn^{2+} por iones de Al^{3+} , lo que provoca la generación de electrones libres. Ópticamente, el efecto del dopado es una alta absorción y reflexión en la parte infrarroja del espectro.

Comparado con otros tipos de materiales usados como electrodos transparentes, el AZO tiene la ventaja de su bajo coste y su estabilidad química al plasma de hidrógeno durante el depósito de la célula solar. Por otra parte sus propiedades son adecuadas para actuar como barrera de difusión para el contacto posterior.

5.2 Series estudiadas: condiciones de depósito

Las capas delgadas de ZO, aptas para ser usadas como TCO en células solares basadas en α -Si:H y μ c-Si:H, fueron depositadas en dos series por pulverización catódica magnetrón. La primera serie corresponde a ZO depositado a diferentes temperaturas (en el intervalo de 20°C a 200°C) y la segunda serie corresponde a AZO depositado a 200 °C pero con distintos niveles de dopado (la concentración en peso de Al₂O₃ en los blancos utilizados durante el depósito varía entre el 0.5% y el 2%).

En todos los casos el tiempo de depósito (60 min) y el tipo de sustrato empleado (Corning 1737F) fueron los mismos.

La Tabla 5.1 presenta el resumen de las condiciones de depósito utilizadas.

Tipo de sustrato	Corning Glass 1737F
Tiempo de depósito (min)	60
Distancia desde el blanco al sustrato (cm)	8
Presión base (mbar)	$< 5 \times 10^{-6}$
Presión de Ar (mbar)	4×10^{-3}
Potencia RF (W)	75
Temperatura de sustrato (°C)	(RT – 200°C)
Contenido de ZnO (wt%)	99.5 – 98.0
Contenido de Al ₂ O ₃ (wt%)	0.5 – 2.0

Tabla 5.1 *Condiciones de depósito capas de ZO depositadas por RF-Sputtering*

A continuación se presenta la caracterización microestructural de capas delgadas de ZO a partir del análisis óptico mediante medidas de transmitancia y reflectancia en el intervalo espectral UV/Vis . Los resultados obtenidos fueron contrastados posteriormente con técnicas de análisis morfológico y estructural tales como AFM, XRD y microscopía electrónica TEM.

5.3 Propiedades microestructurales: simulación óptica

5.3.1 Descripción de los resultados de la caracterización óptica

Resultados serie ZO

Para la caracterización óptica de las muestras de ZO se realizaron medidas de transmitancia y reflectancia en el intervalo espectral de 200 a 2500 nm. La Figura 5.2 muestra la transmitancia y reflectancia de las muestras de ZO depositadas a

diferentes temperaturas. Las muestras presentan un espesor muy similar en el intervalo espectral de 400 a 500 nm.

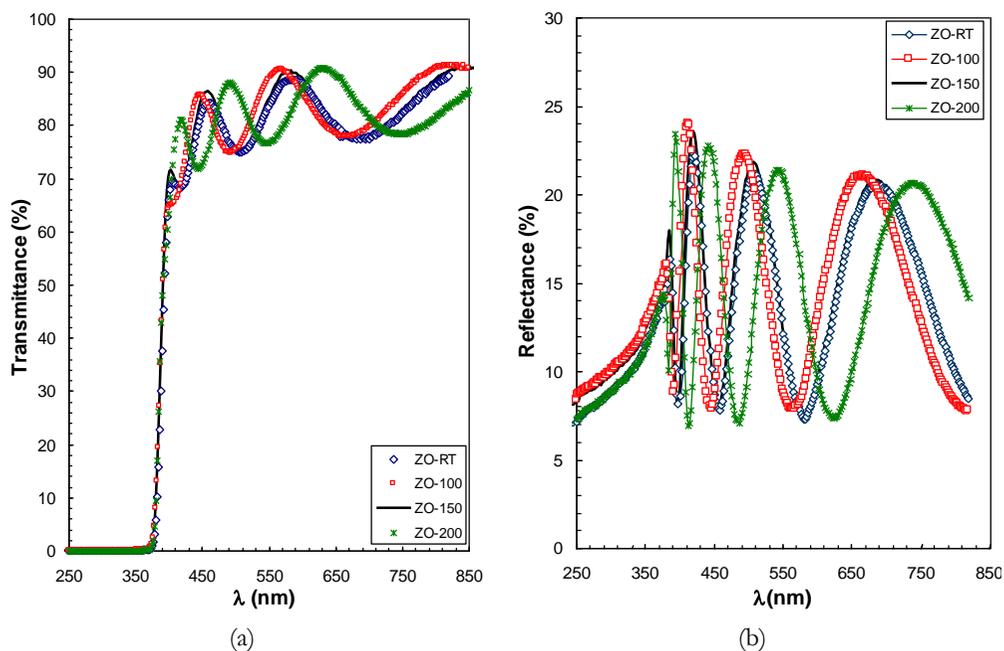


Figura 5.2 Espectros de transmitancia y reflectancia de capas delgadas de ZO depositadas por RF-sputtering a diferentes temperaturas de sustrato.

En la Figura 5.2(a) puede observarse que los espectros son muy similares. No hay cambios significativos en el frente de alta absorción ni en la zona transparente: la transmitancia máxima varía entre el 88% y 90% en el intervalo espectral de 450 a 850 nm. Estos valores de transparencia son adecuados para utilizar estas capas como TCO de células solares [Gracia 2005, Ellmer 2008]. Los resultados obtenidos son comparables a los publicados por otros grupos de investigación que han trabajado con otro tipo de óxidos conductores transparentes tales como SnO_2 e ITO [Hartnagel 1995, Gracia 2005].

En la Figura 5.2(b), se observa que los espectros de reflectancia también son muy parecidos. A longitudes de onda inferiores a 370 nm la reflectancia de todas las muestras disminuye significativamente. No se encuentra una correlación clara entre este comportamiento y la temperatura de sustrato: por ejemplo, los espectros de las muestras depositadas a temperatura ambiente y a 150°C (ZO-RT y ZO-200) están prácticamente superpuestos. La baja reflectancia, en la región UV del espectro, puede estar relacionada con la rugosidad superficial, o con la presencia de defectos estructurales en superficie (microcavidades). En esta zona del espectro se estima que la reflectancia proporciona información de una zona superficial, en la cara frontal de la capa, de 10 a 15 nm de espesor.

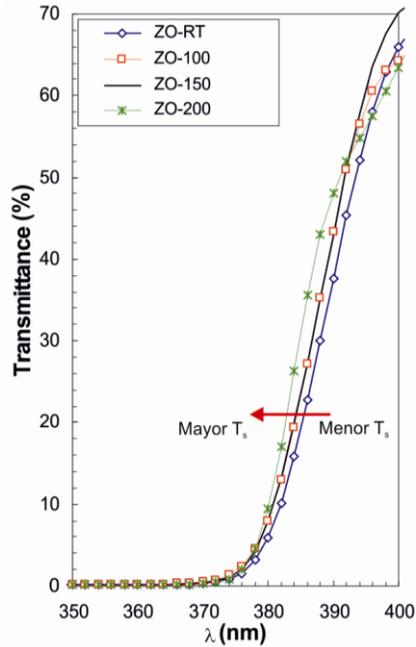


Figura 5.3 *Frentes de absorción de capas delgadas de ZnO depositadas por RF-Sputtering a diferentes temperaturas de sustrato.*

En la Figura 5.3 se muestra un detalle de los frentes de alta absorción de las curvas de transmitancia. Puede llegar a observarse un ligero desplazamiento de estos hacia la región *UV* con el incremento en la temperatura de sustrato. Este desplazamiento podría estar relacionado con cambios en la estructura cristalina del material. Esta afirmación podrá ser comprobada mediante medidas de XRD y TEM. En las secciones 5.5 y 5.6 se discute con más detalle el comportamiento en los frentes de absorción.

Resultados serie AZO

En este caso también se incluye en la serie la muestra de ZO de la serie anterior, ya que fue depositada a la misma temperatura que las muestras de AZO (100°C). Esta muestra la utilizamos como referencia con 0% de dopado.

En la Figura 5.4 se presentan las medidas experimentales de transmitancia y reflectancia. Los espectros de transmitancia se muestran hasta 2500 nm. La transmitancia promedio en la zona visible es superior al 80% lo que permite utilizar este material como electrodo frontal transparente en una célula solar. La disminución de la transmitancia a longitudes de onda mayores se debe, básicamente, a la absorción óptica por el aumento de la densidad de portadores de carga generada por el dopado. Existe una clara correlación de la absorción en dicha zona con el aumento de la concentración de dopado.

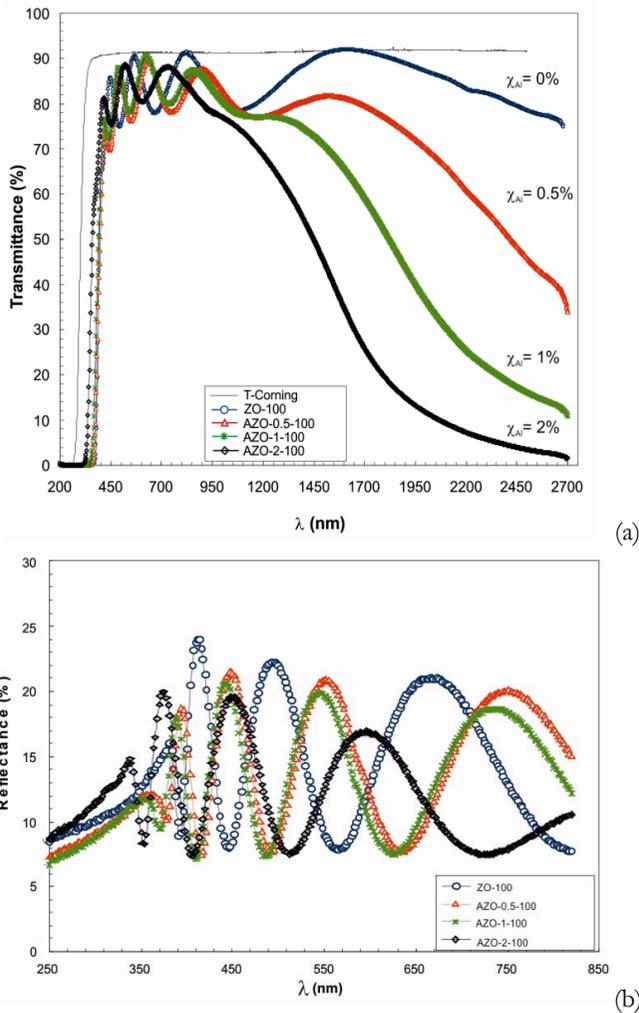


Figura 5.4 Medidas de transmitancia y reflectancia de capas delgadas de AZO depositadas por pulverización catódica magnetrón con diferentes concentraciones de Al_2O_3 a igual temperatura de sustrato.

En la Figura 5.5 se muestra una ampliación del espectro de transmitancia en la región del frente de alta absorción. Se observa un desplazamiento claro del frente de absorción hacia la región de menores longitudes de onda, con el aumento de la concentración de aluminio. Este desplazamiento, está relacionado con el aumento del gap óptico debido a la concentración de dopado. En el siguiente apartado se mostrarán los valores del gap ópticos deducidos del ajuste teórico.

En referencia a la reflectancia (en la región visible), se observa que la amplitud de las franjas de interferencia disminuye al aumentar la concentración de dopado. En particular, la reflectancia máxima disminuye desde el 20 % para la capa de referencia sin dopar, hasta el 16 % para la capa con mayor concentración de dopado. Este efecto puede estar asociado a un espesor no homogéneo o a cambios microestructurales [Pisarquiewicz 1994].

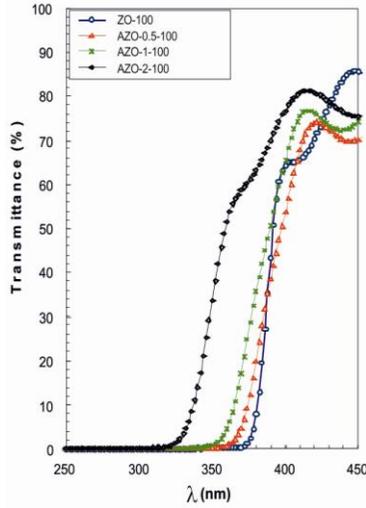


Figura 5.5 Ampliación del espectro de transmitancia mostrado en la Figura 5.4 en la zona del frente de absorción.

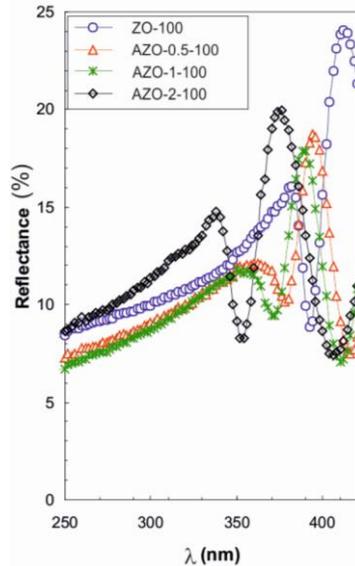


Figura 5.6 Ampliación del espectro de reflectancia mostrado en la Figura 5.4 en la zona del frente de absorción

En la Figura 5.6 se muestra una ampliación del espectro de reflectancia en la zona del frente de absorción. La reflexión en este intervalo, igual que la transmitancia, está relacionada con cambios en la microestructura de la superficie de la capa delgada (rugosidad superficial, cambios de la estructura granular en la superficie, oxidación, microcavidades, etc...) Otros trabajos, en los cuales se hacen estudios similares al nuestro, se explica este comportamiento mediante la simulación de los espectros de transmitancia y reflectancia utilizando el modelo EMA con fracciones volúmicas de microcavidades del 50 % en la superficie [Jin 1987, Hong 2003].

5.3.2 Simulación óptica de las medidas de transmitancia y reflectancia

En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestran, respectivamente, la simulación teórica de los espectros de transmitancia y reflectancia de las capas delgadas de ZO y AZO en el intervalo Vis y se comparan con los datos experimentales. Las simulaciones han sido realizadas aplicando el modelo de medio efectivo (EMA). Se ha utilizado un modelo de 2 capas: zona de crecimiento y zona superficial (ver sección 4.4 en cap. 4). En el siguiente apartado se analizan con detalle los resultados obtenidos.

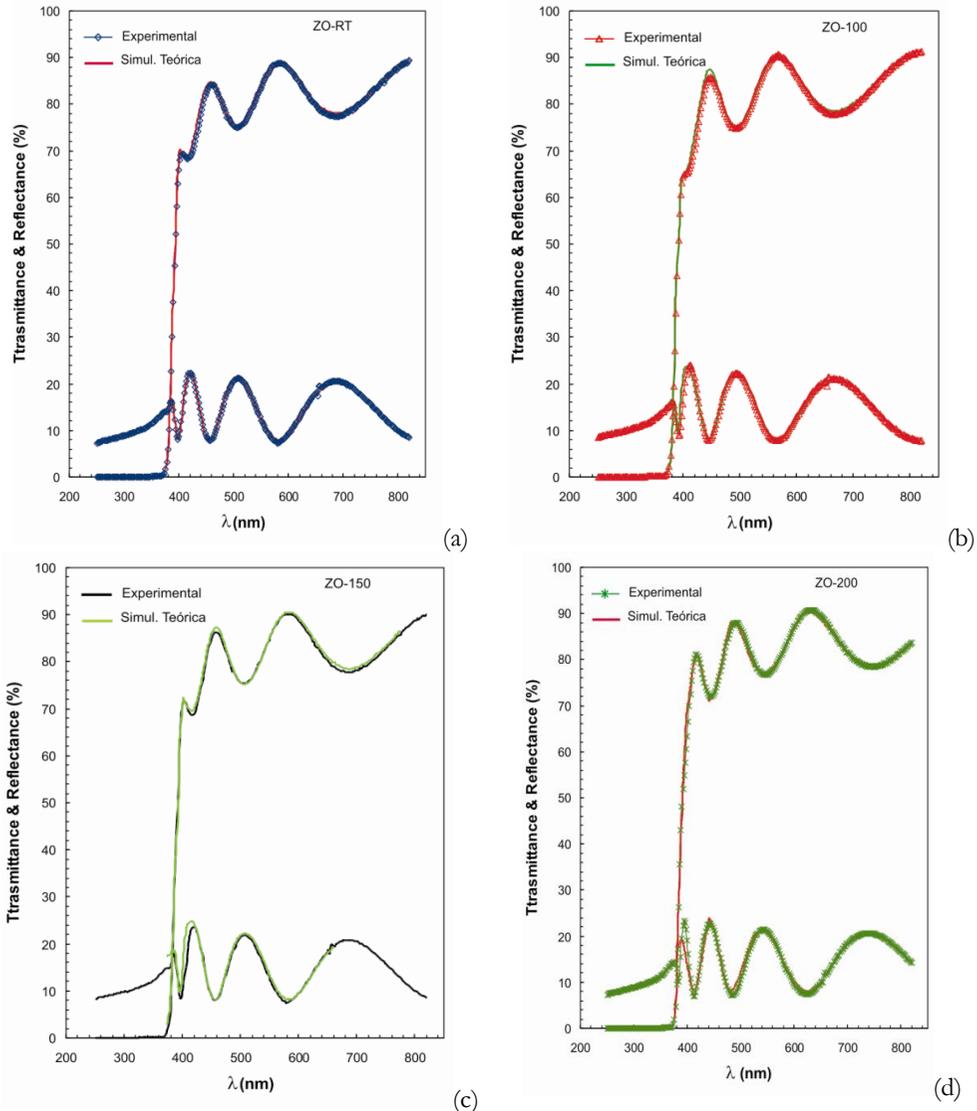


Figura 5.7 Simulación teórica de espectros de transmitancia y reflectancia de capas delgadas de ZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (a) 20°C, (b) 100°C, (c) 150°C y (d) 200°C.

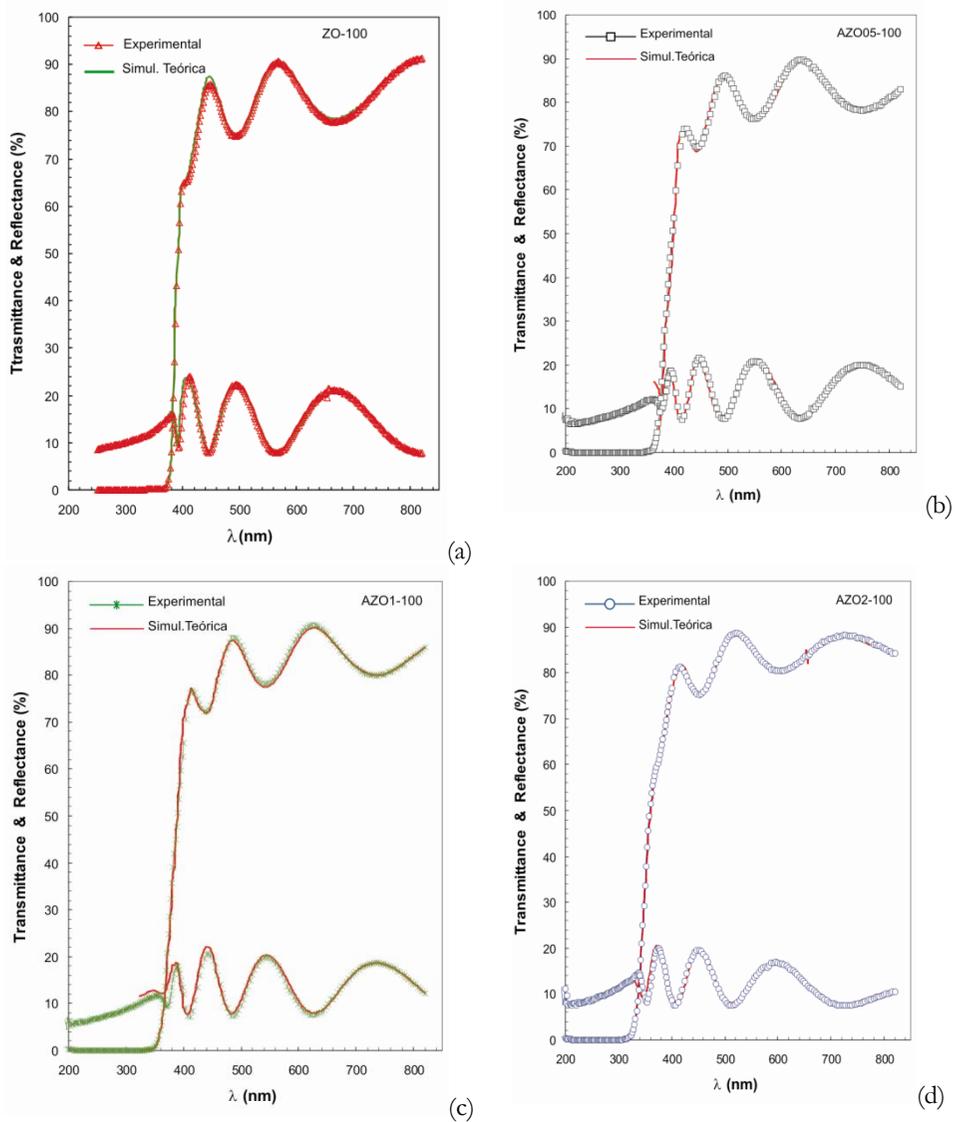


Figura 5.8 Simulación teórica de espectros de transmitancia y reflectancia de capas delgadas de AZO depositadas a partir de blancos con diferentes fracciones de Al_2O_3 ; (a) 0% wt, (b) 0.5% wt, (c) 1.0 % wt y (d) 2.0 % wt.

5.3.3 Interpretación de los resultados de la simulación óptica

En esta sección se muestran los parámetros microestructurales del ZO deducidos de la simulación óptica: básicamente los espesores y las fracciones volúmicas de los materiales que constituyen las distintas subcapas de la capa de ZO.

En primer lugar, en las Tablas 5.2 y 5.3 se muestran los espesores obtenidos, tanto por el ajuste simple empleando el método de envolventes (*Swanepoel 1983, Swanepoel 1984*), como los espesores obtenidos mediante la simulación de la microestructura mediante un modelo de Medio Efectivo (EMA). También se comparan estos espesores con los resultados obtenidos mediante medidas de perfilometría en la región de la muestra donde se realizaron las medidas ópticas.

Muestra	T_s (°C)	$d_{\text{perfil.}} \text{ (nm)} \pm 1$ nm	$d_{\text{ópt.exp}} \text{ (nm)}$	$\Delta d_{\text{ópt.exp}} \text{ (nm)}$	$d_{\text{EMA}} \text{ (nm)} \pm$ 1%
ZO-RT	20	489	437.5	± 32	448
ZO-100	100	478	428.5	± 30.5	431
ZO-150	150	450	437.5	± 31	444
ZO-200	200	513	483	± 35	480

Tabla 5.2 Cálculo de espesores obtenido mediante perfilómetro ($d_{\text{perfil.}}$), el método de las envolventes ($d_{\text{ópt.exp}}$) y el uso de una estructura multicapa combinado con un modelo de medio efectivo (d_{EMA}) para las muestras de ZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

Muestra	$\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$d_{\text{perfil.}} \text{ (nm)} \pm 1$ nm	$d_{\text{ópt.exp}} \text{ (nm)}$	$\Delta d_{\text{ópt.exp}} \text{ (nm)}$	$d_{\text{EMA}} \text{ (nm)} \pm 1\%$
AZO-0.5-100	0.5	470	465	± 33.5	493
AZO-1-100	1.0	518	473	± 28	490
AZO-2-100	2.0	450	396.5	± 42	416

Tabla 5.3 Cálculo de espesores obtenido mediante perfilómetro ($d_{\text{perfil.}}$), el método de las envolventes ($d_{\text{ópt.exp}}$) y el uso de una estructura multicapa combinado con un modelo de medio efectivo (d_{EMA}) para las muestras de AZO depositadas con diferentes fracciones de Al_2O_3 .

La Figura 5.9 muestran los espesores de las capas, obtenidos por los distintos métodos mencionados, en función de los parámetros tecnológicos: temperatura de depósito y concentración de aluminio. Los espesores de las capas son muy similares (básicamente en el intervalo espectral de 450 a 500 nm) encontrándose, en general, valores ligeramente superiores mediante las medidas de perfilometría.

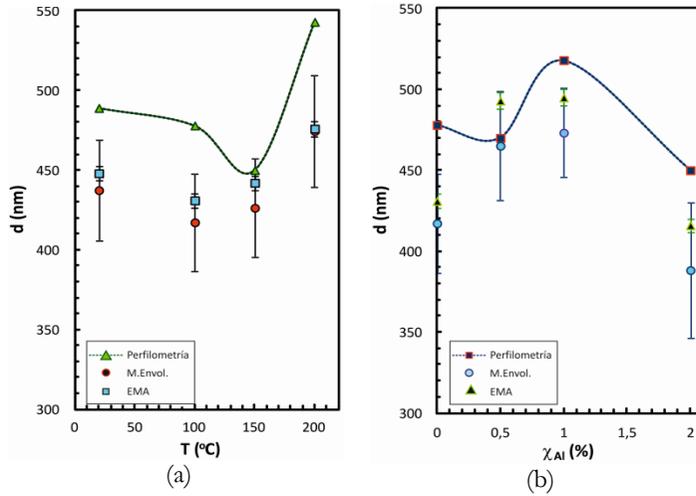


Figura 5.9 Comparación de métodos de cálculo del espesor de capas delgadas de ZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (a) y de capas delgadas de AZO depositadas con diferente fracción de Al_2O_3

En las Figuras 5.10 y 5.11 se muestran las microestructuras deducidas mediante el modelo EMA para el sistema de dos capas (*superficial y de crecimiento*).

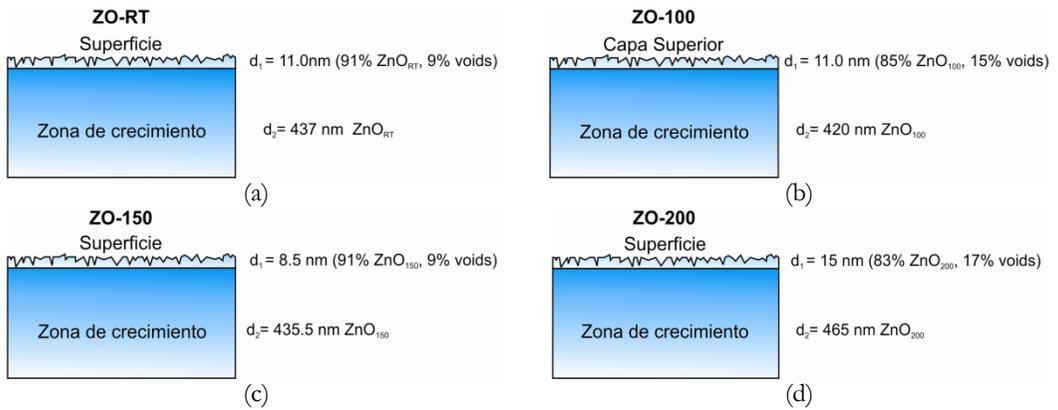


Figura 5.10 Microestructuras de capas delgadas de ZO depositadas a una temperatura de sustrato de variable (a) Temperatura ambiente, 20°C, (b) 100°C, (c) 150°C y (d) 200°C.

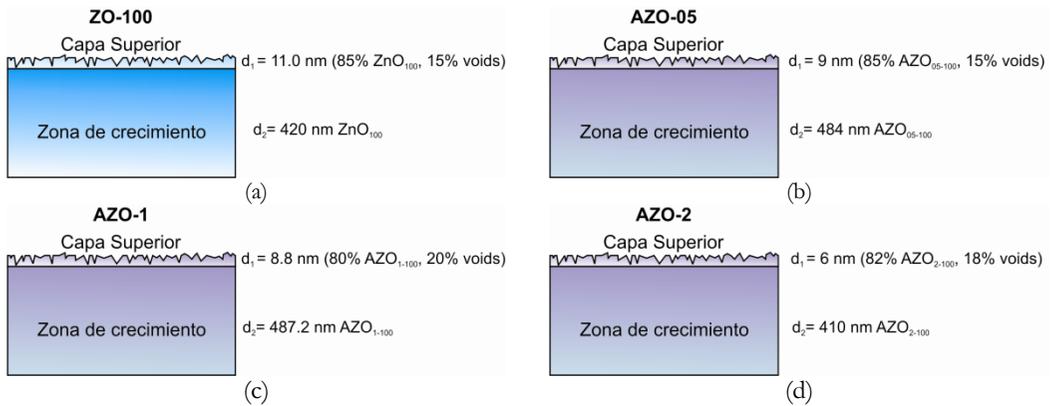


Figura 5.11 Microestructuras de capas delgadas de AZO depositadas a una temperatura de sustrato de 100°C, variando la fracción de Al_2O_3 de 0 a 2%. (a) 0%, (b) 0.5% *wt*, (c) 1 % *wt* y (d) 2% *wt*.

De los resultados puede apreciarse que la densidad de microcavidades en la superficie no es muy alta: del 9% al 17% en caso del ZO y del 15% al 20 % en el AZO. Esta densidad de microcavidades en superficie puede relacionarse con la rugosidad superficial o la presencia de pequeñas heterogeneidades en la superficie. El pequeño espesor de la capa superficial (de 5 a 10 nm para el ZO, y de 8 a 15 nm para el AZO) sugiere que la rugosidad superficial de las muestras no es muy alta.

Más adelante se compararán estos resultados con los deducidos del análisis morfológico mediante AFM.

5.3.4 Constantes ópticas: resultados y discusión

Según se describe en el capítulo 4, el modelo de dos capas (*superficial* y *de crecimiento*) usado para ajustar los espectros de transmitancia y reflectancia utiliza la ecuación de Sellmeier [Born 1975, Jenkins 2001] y el modelo de Tauc [Pankove 1975] para ajustar las constantes ópticas (índice de refracción, $n(\lambda)$, y coeficiente de absorción, α) en la capa que constituye la zona de crecimiento. En la capa superficial se utiliza el modelo de Medio Efectivo [Centurioni 2005] para obtener las constantes ópticas combinando el material de la zona de crecimiento con cierto porcentaje de microcavidades.

Índice de refracción $n(\lambda)$

La Figura 5.12 y muestra los valores de $n(\lambda)$ en la *zona de crecimiento* de las capas delgadas de ZO y AZO. Los valores obtenidos son comparables a los publicados en las bases de datos de constantes ópticas (ver p. ej. Mollwo 1954, Bond 1965 y Palik, 1991).

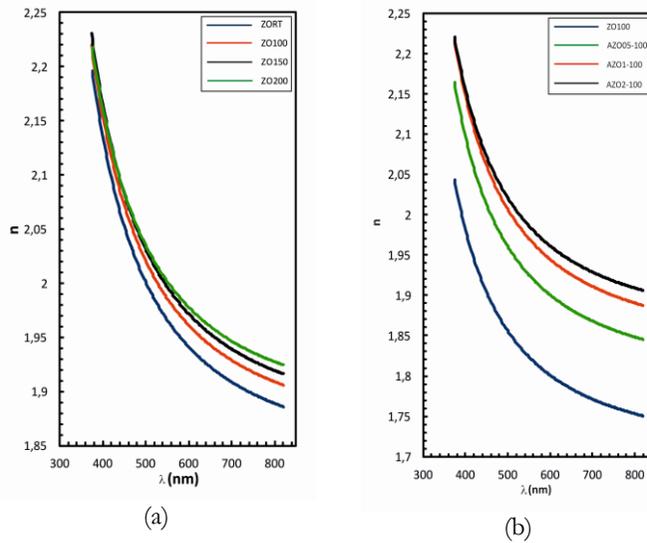


Figura 5.12 Índices de refracción de capas delgadas de ZO y AZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (a), y con diferente fracción de Al_2O_3 e igual temperatura de sustrato (b)

Las Tabla 5.4 y 5.5 mostradas a continuación muestran los parámetros de ajuste λ_0 y n_∞ utilizados en la fórmula de Sellmeier para el cálculo del índice de refracción de las capas delgadas de ZO y AZO

Muestra	λ_0 (nm)	n_∞
ZO-RT	233.5	1.84
ZO-100	231.5	1.85
ZO-150	231.0	1.86
ZO-200	227.0	1.87

Tabla 5.4 Parámetros de ajuste obtenidos para el cálculo del índice de refracción de capas delgadas de ZO a partir de la ecuación de Sellmeier

Muestra	λ_0 (nm)	n_∞
ZO-100	231.5	1.85
AZO-05-100	236.5	1.83
AZO-1-100	237.0	1.79
AZO-2-100	238.0	1.70

Tabla 5.5 Parámetros de ajuste obtenidos para el cálculo del índice de refracción de capas delgadas de AZO a partir de la ecuación de Sellmeier

El valor de n_∞ varía muy poco en el caso de la serie de temperatura de ZO. En cambio en la serie de AZO se observa una clara disminución de n_∞ al aumentar la concentración de aluminio. Por otra parte se observa una pequeña disminución en el valor de λ_0 en la serie de ZO al aumentar la temperatura de depósito, y un ligero aumento en λ_0 en la serie de AZO al aumentar la concentración de aluminio.

El valor de n_∞ se interpreta como el límite del índice de refracción al aumentar la longitud de onda y, para muestras de composición similar, su valor se suele utilizar como un indicador de la densidad del material. En nuestro caso pueden influir las variaciones en la concentración de zinc o del oxígeno o, también, cambios microestructurales (ver [JungY.S(2003)]) En la *zona de crecimiento* podría haber una pequeña fracción de microcavidades o de fase amorfa, que disminuye muy ligeramente al aumentar la temperatura de sustrato, y aumenta considerablemente al aumentar la fracción de dopaje con Al_2O_3 .

Por otra parte, los valores de n obtenidos en el intervalo espectral UV/Vis coinciden con los publicados por otros autores [Subramanyam 1999, Paraguay 1999] utilizando condiciones de depósito similares.

Desafortunadamente, las medidas ópticas para este tipo de muestra no son sensibles a los cambios en la *fase de incubación*, que en este tipo de materiales inicialmente es amorfa y posteriormente policristalina en los primeros 10-15 nm de la capa. En este intervalo de espesores los cristales inmersos en dicha matriz amorfa carecen de orientación. Para investigar la zona de incubación debemos recurrir a otras técnicas de análisis estructural tales como el TEM.

Coeficiente de absorción α

En la Figura 5.13 y 5.14 se presentan los resultados correspondientes al coeficiente de absorción α en función de la energía ($h\nu$) obtenidos para la *zona de crecimiento* de las capas de ZO y AZO. Se muestra, también, la deducción del gap óptico (E_g) deducido de la extrapolación lineal del ajuste de la curva $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ según la ecuación 4.7 para materiales de gap directo.

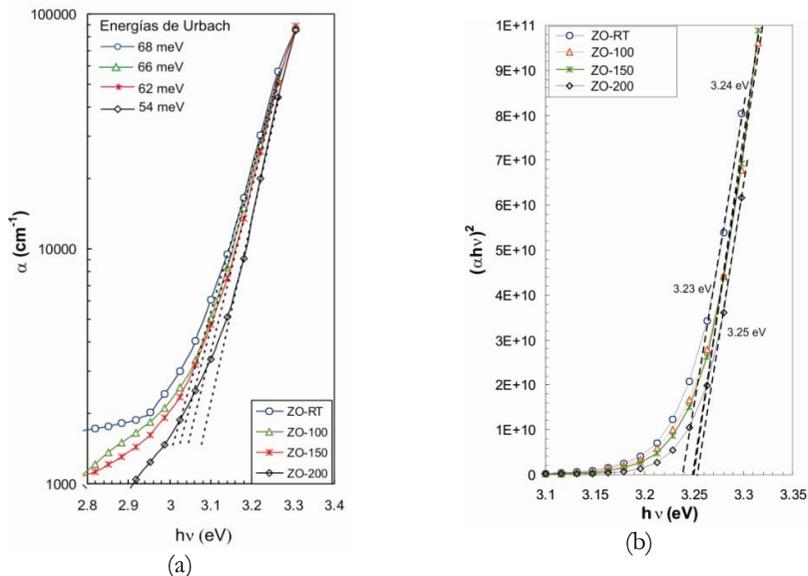


Figura 5.13 (a) Coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ y (b) deducción del gap óptico de capas delgadas de ZO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

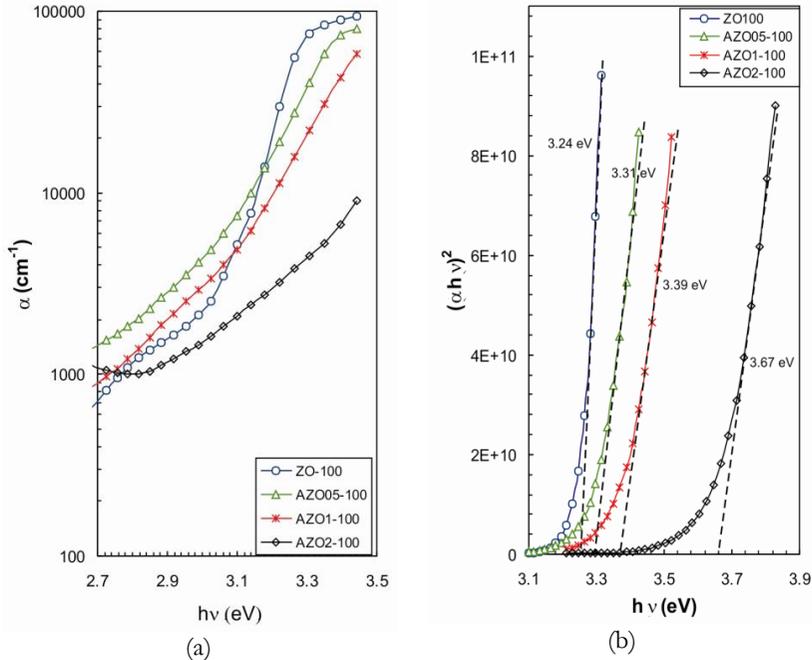


Figura 5.14 (a) Coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ y (b) deducción del gap óptico en la zona de crecimiento de las capas delgadas de ZnO:Al depositadas a diferente concentración de Al_2O_3 e igual temperatura de sustrato.

En el caso del ZO, en la Figura 5.13(a) se observa que, en la zona de débil absorción, para energías inferiores a 3.3 eV, los perfiles del coeficiente de absorción cambian ligeramente con el aumento en la temperatura de sustrato. De hecho, en esta zona del espectro, el comportamiento exponencial de $\alpha(h\nu)$ puede relacionarse con defectos microestructurales que originan estados electrónicos localizados en las “colas” de las bandas de conducción y valencia (frente de Urbach, ver [Urbach 1953, Kuriké 1971]). El incremento de vacantes de oxígeno con el aumento en la temperatura de sustrato también puede afectar al coeficiente de absorción.

Los valores típicos del gap óptico del ZO se encuentran en el intervalo de 3.2 y 3.3 eV [Qu. 1994]. Los valores encontrados en nuestras muestras se encuentran en un entre dichos valores en un intervalo muy estrecho: entre 3.23 y 3.25 eV. El aumento con la temperatura de depósito es mínimo.

Por otra parte, en la Figura 5.14 se muestran los resultados para la serie de AZO. En este caso sí se observa un claro desplazamiento de los frentes de alta absorción hacia la región de mayores energías con el aumento en la concentración de Al_2O_3 . Concretamente, el gap óptico E_g de las muestras varía desde 3.32 eV (para la muestra sin dopar) hasta 3.69 eV (para la muestra con más alta concentración de dopaje).

El desplazamiento de los frentes de absorción con el dopado puede explicarse mediante el efecto Burstein-Moss [Burstein 1954, Moss 1964], según el cual la energía del nivel de Fermi aumenta debido a la concentración de portadores libres, llegando

a situarse en el interior de la banda de conducción (degeneración), lo que origina el aumento del gap óptico del material. El efecto Burstein-Moss predice un aumento del gap óptico del material proporcional a $N^{2/3}$, donde N representa la densidad de portadores de carga.

5.4 Propiedades microestructurales: resultados de medidas de AFM

A continuación se analiza mediante microscopía de fuerzas atómicas las características morfológicas de capas delgadas de ZO y AZO. Las imágenes fueron obtenidas en un área de $2 \times 2 \mu\text{m}$ utilizando un microscopio *Nanoscope III-A* de *Digital Instruments*, en modo “tapping”. El análisis de las imágenes permite determinar la rugosidad superficial (σ_{rms} o $R_{\text{p-v}}$) y comparar los resultados obtenidos mediante la caracterización óptica (p. ej., espesor de la capa superficial en el modelo EMA). Para el análisis estadístico de las imágenes se ha utilizado el programa NanoScope 6.13 de Digital Instruments, Veco metrology Inc. El cálculo de las áreas de grano se ha realizado mediante la aplicación del método basado en la función de correlación descrito en detalle en el apartado 3.1 del capítulo 3 de esta Tesis.

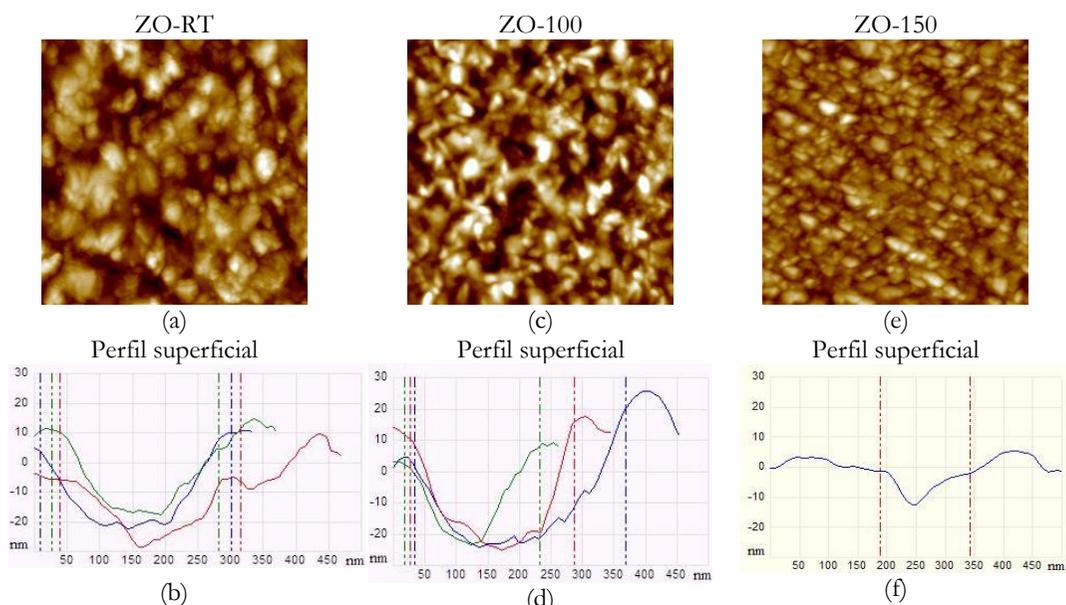


Figura 5.15 Imágenes de la morfología de capas delgadas de ZnO depositadas por RF-sputtering a diferente temperatura de sustrato.

Resultados serie ZO

En la Figura 5.15 (a, c y e) se presentan las imágenes en 2D de capas de la serie ZO. Se observa como la configuración de los granos en superficie cambia con la temperatura depósito. La muestra depositada a la temperatura de 150°C presenta

una orientación de los granos muy clara. En la Figura 5.15 (b, d y f) se muestran perfiles topográficos correspondientes a las imágenes anteriores. Se encuentran distancias pico-vals en el intervalo de 10 a 20 nm. El perfil más suave es el de la muestra depositada a la más alta temperatura (250°C), con distancias pico-vals inferiores a 10 nm. Este resultado puede relacionarse con los obtenidos a partir del modelo óptico de EMA, que predicen una disminución de la fracción de microcavidades de la capa superficial con el aumento en la temperatura de sustrato.

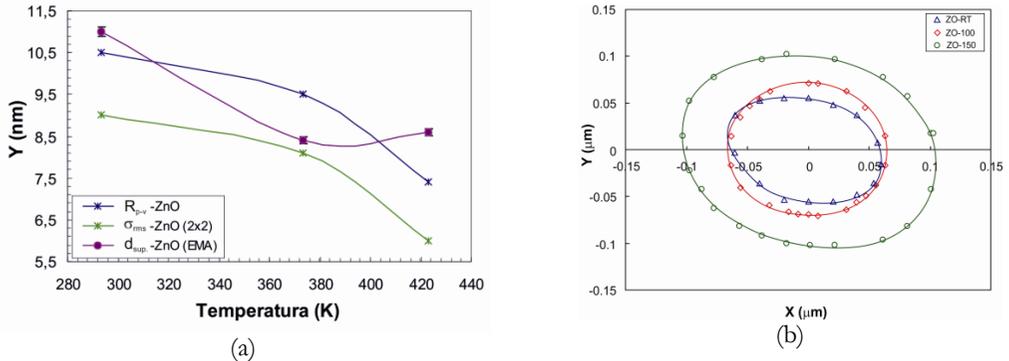


Figura 5.16 (a) Rugosidad R_{p-v} , rugosidad rms (σ_{rms}) y espesor de la capa superficial deducido de la caracterización óptica (EMA) en función de la temperatura de depósito (serie ZO) b) Curvas de correlación para obtener el área de grano.

En la Figura 5.16(a) se comparan las rugosidades superficiales deducidas de las imágenes de microscopía con el espesor de la capa superficial de las muestras de ZO estudiadas a partir del modelo óptico EMA. Se observa que, tanto la rugosidad R_{p-v} y la σ_{rms} disminuyen con el incremento de la temperatura de sustrato. El espesor de la capa superficial (EMA) disminuye también, aunque el espesor parece saturarse a partir de 100°C. Por otra parte, en la Figura 5.16(b), se observa como el área de grano promedio aumenta con el incremento de la temperatura de depósito.

Resultados serie AZO

En la Figura 5.17 se muestran las imágenes en 2D de las capas de la serie AZO y algunos perfiles topográficos de interés. Se aprecia como el material depositado se distribuye de manera orientada en todos los casos. En las muestras depositadas con una fracción menor de Al_2O_3 (0.5%wt y 1%wt) se observa que la estructura de los granos está formada, a su vez, por agrupaciones de granos de menor tamaño. Este resultado es muy claro en el perfil topográfico de la Figura 5.18 (b), correspondiente a la muestra depositada con menor concentración de Al_2O_3 . La capa obtenida con mayor concentración de Al_2O_3 presenta heterogeneidades en su superficie, en forma de microcavidades superficiales. En la Figura 5.17(f) se muestra un perfil de una de estas microcavidades. Estas microcavidades o huecos superficiales presentan profundidades del orden de 15 a 18 nm, con un radio aproximado de 50 nm.

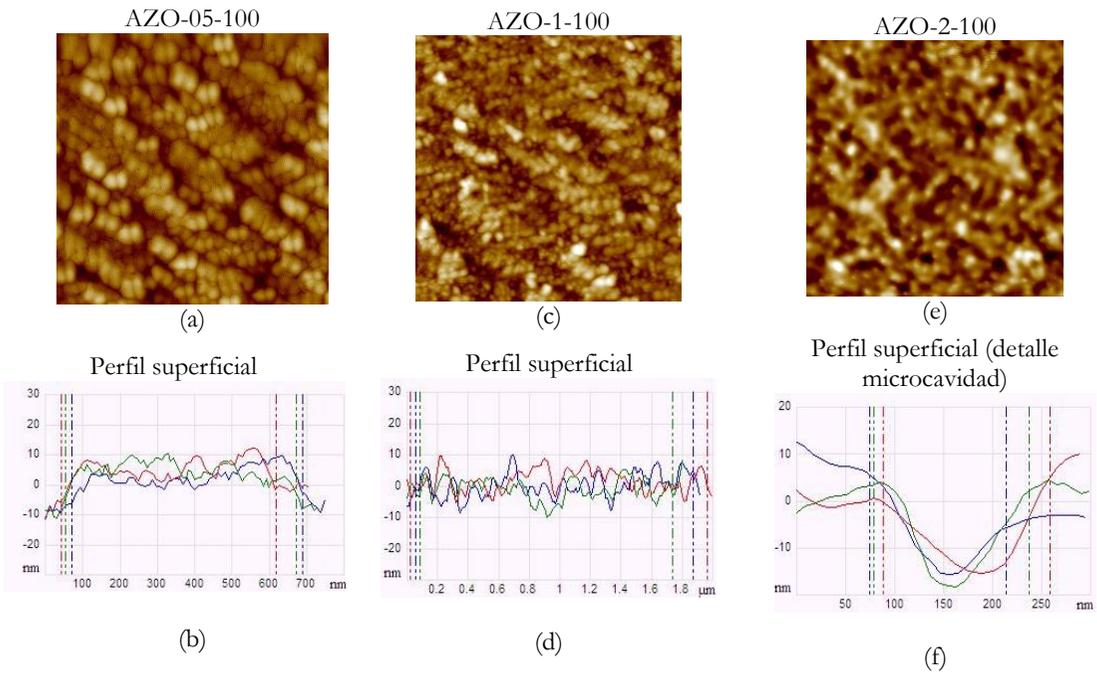


Figura 5.17 Imágenes de la morfología de capas delgadas de AZO depositadas a 100°C con diferente concentración de Al_2O_3 .

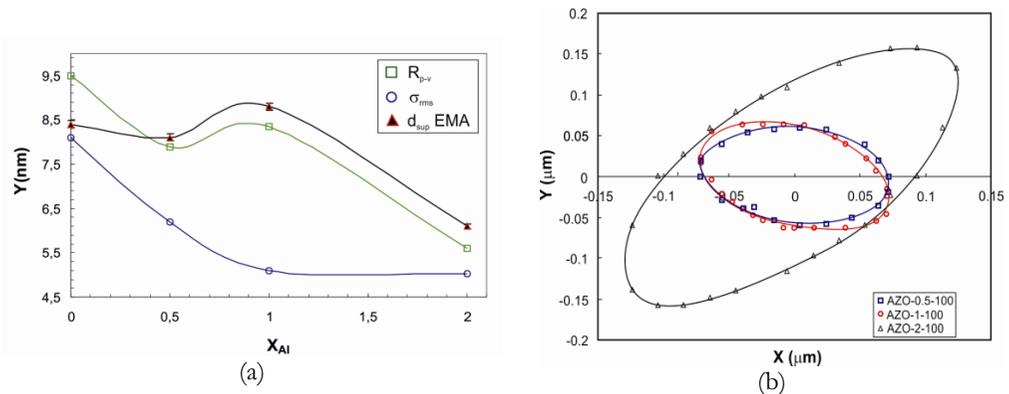


Figura 5.18 (a) Rugosidad R_{p-v} , rugosidad rms (σ_{rms}) y espesor de la capa superficial deducido de la caracterización óptica (EMA) en función de la concentración de Al_2O_3 , (b) Curvas de correlación para obtener el área de grano.

En la Figura 18 (a y b) se muestran los resultados de rugosidad y tamaño de grano obtenidos del análisis de los perfiles superficiales. Los resultados obtenidos de la rugosidad son comparables a los deducidos para el espesor de la *capa superficial* mediante el análisis óptico según el modelo EMA. Por otra parte, los resultados sugieren que el área de grano aumenta para la muestra depositada con mayor

fracción de Al_2O_3 . Este comportamiento sugiere una mayor cristalinidad de la muestra al aumentar de la fracción de Al_2O_3 .

5.5 Propiedades microestructurales: resultados de medidas de difracción de rayos X

En la Figura 5.19 se muestran los espectros de difracción de rayos X para las muestras de las series de ZO y AZO. Puede observarse, en todos los casos, el pico de difracción principal en $2\theta=34.4^\circ$, y los 2 picos de baja intensidad 62.8° y 72.4° , que son característicos del ZnO [Swanson 1953, McMurdie 1983]. Este tipo de espectro es el característico de los materiales con estructura hexagonal tipo Wurtzita [Bragg 1920]. En el caso del AZO no se detectan picos correspondientes a fases adicionales del Al_2O_3 (ver, p. ej., [Huang 1990, Maslen 1993]).

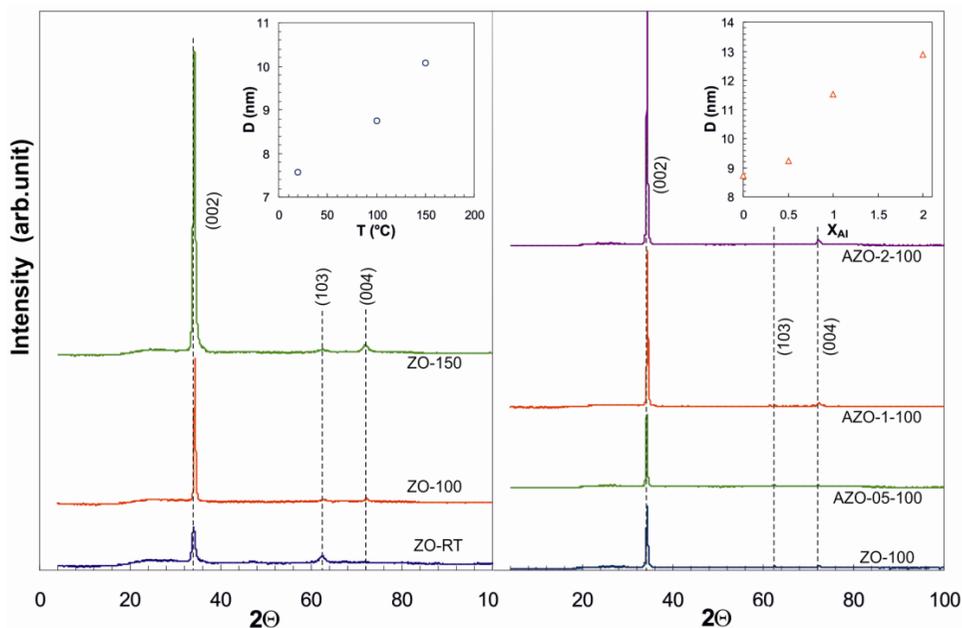


Figura 5.19 Difracción de rayos-X (XRD) de muestras de ZO (a) y AZO (b) depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y diferentes concentraciones de Al_2O_3 respectivamente

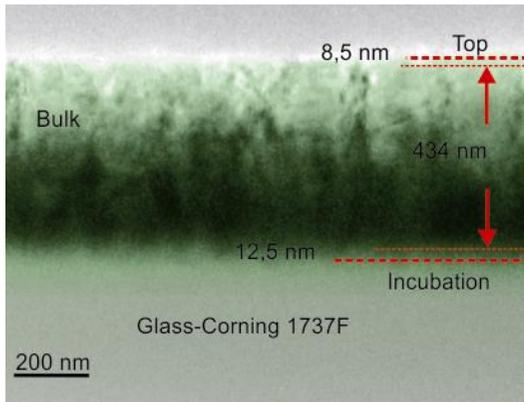
En los espectros se observa como la cristalinidad aumenta con la temperatura de sustrato (serie ZO) y con la fracción de Al_2O_3 (serie AZO). En los recuadros de la Figura 5.19, para ilustrar este efecto, se muestra el tamaño de los cristales deducido del espectro de difracción. Estos resultados están de acuerdo con la interpretación de las imágenes de AFM dada en el apartado anterior.

5.6 Propiedades microestructurales: resultados de medidas de TEM

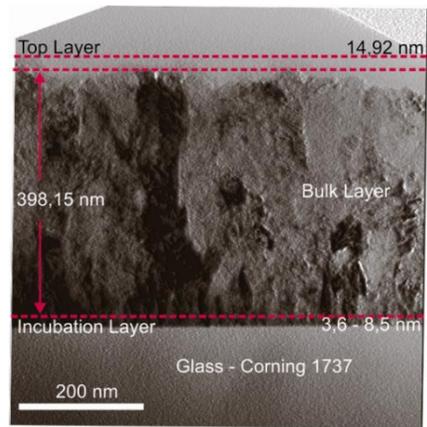
Los resultados ópticos y las medidas de AFM y XRD proporcionan un análisis básico de las capas y permiten una interpretación detallada de las características superficiales de las capas delgadas de ZO y AZO. Para estudiar la configuración de los cristales en el interior de la capa, su orientación, la diferencia entre la fase de incubación y la zona de crecimiento, la presencia de defectos como dislocaciones o microcavidades, utilizamos la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y alta resolución (HRTEM).

Las imágenes de HRTEM fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución Jeol J-2100 y el estudio microestructural fue realizado con el Software Digital Micrograph y DIFPACK. Para lograr la máxima calidad de las micrografías se ha tenido especial cuidado en la preparación de las muestras. Se ha desarrollado un protocolo de preparación específico que permite prescindir del recubrimiento con la capa de carbono que se utiliza habitualmente para evitar que la muestra (depositada en un sustrato aislante) quede eléctricamente cargada. De esta forma evitamos la posible confusión de las fases del carbono en los patrones de difracción (DP) de electrones dentro de las micrografías en alta resolución. Por otra parte, para evitar la recristalización de las capas delgadas, la última fase de preparación, consistente en el adelgazamiento iónico, fue realizada a baja temperatura.

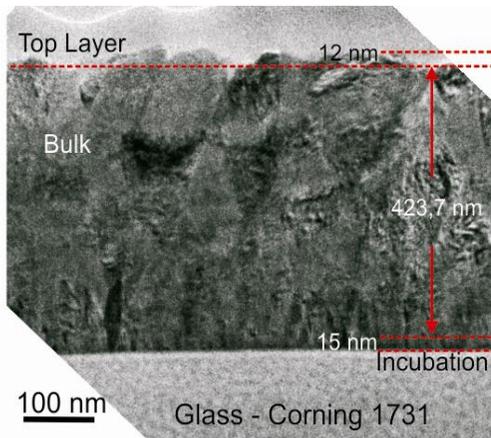
En las Figuras 5.20 y 5.21 se muestran las micrografías obtenidas mediante TEM de las secciones transversales de las capas delgadas de ZO y AZO estudiadas en este trabajo. A continuación se describen los resultados, mostrando detalles particulares, y se intenta comparar con los resultados obtenidos mediante el resto de técnicas microestructurales.



ZO-RT(a)



ZO-100(b)



ZO-150(c)

Figura 5.20 Micrografías TEM de las secciones transversales de capas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

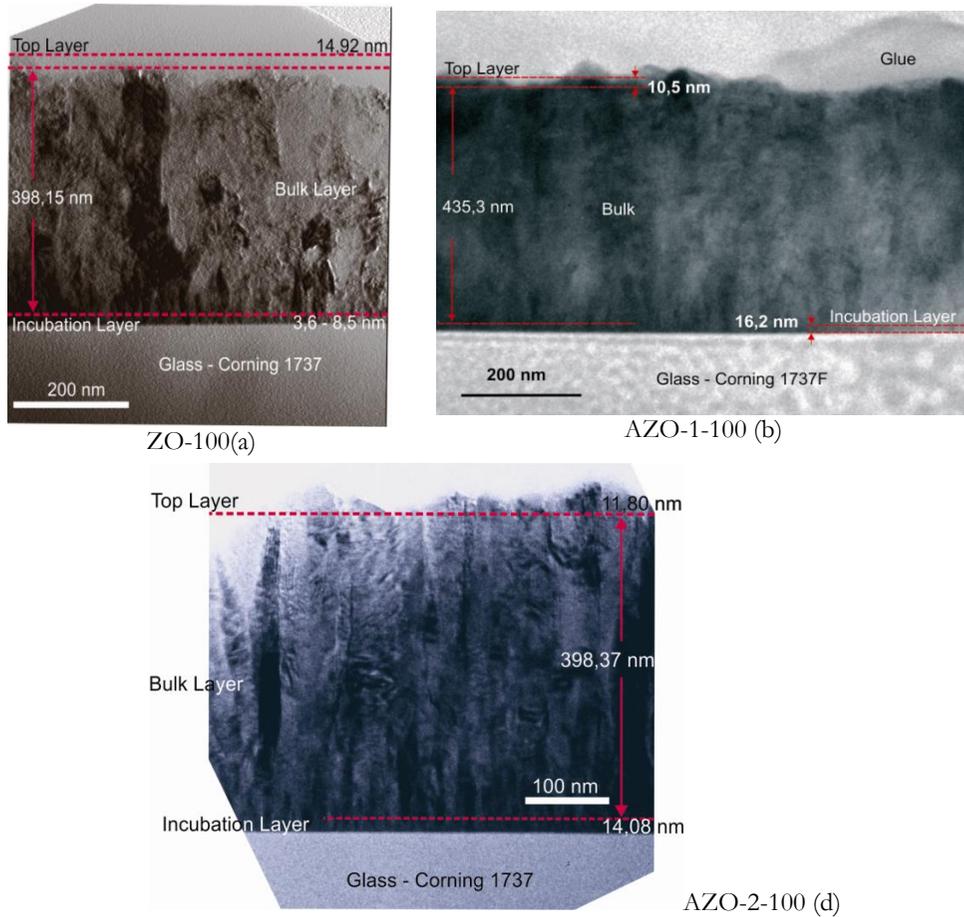


Figura 5.21 Micrografías TEM de las secciones transversales de capas delgadas de ZnO:Al depositadas con diferente concentración de Al_2O_3

Resultados serie ZO

Muestra ZO-RT

En las micrografías presentadas en la Figura 5.20 se observa el cambio estructural provocado por la variación de la temperatura de sustrato. En la Figura 5.21 (a), se observa que la muestra ZO-RT, depositada a temperatura ambiente, presenta cúmulos o gránulos de cristales que no necesariamente están apilados columnarmente. Debido al contraste que ofrece la imagen, puede deducirse que la capa en su mayoría es policristalina, es decir, sin una orientación definida en el crecimiento de los cristales. El crecimiento columnar de cristales de ZnO se hace evidente al aumentar la temperatura de sustrato tal como se observa en las Figuras 5.21 (b) y 5.21 (c), para las muestras depositadas a 100°C y 150°C respectivamente. Este resultado es confirmado tanto por el ajuste de las medidas

ópticas usando el modelo de EMA, como por las medidas de XRD (ver Figura 5.20), que mostraban como la cristalinidad aumenta con el incremento de la temperatura de sustrato.

Las imágenes de los patrones de difracción de electrones obtenidos mediante TEM permiten un análisis más detallado. Así, la policristalinidad de la muestra ZO-RT, depositada a temperatura ambiente, se pone de manifiesto en el patrón mostrado en la Figura 5.22, el cual fue tomado en la *zona de crecimiento* de la capa. Se observa la configuración típica de anillos policristalinos [Williams 2009]. Aunque la muestra estudiada no es suficientemente electrotransparente, y el tamaño de los cristales es muy pequeño, es identificable un anillo con un espaciado respecto al centro de la difracción de 0.268 nm, el cual correspondería a reflexiones de cristales con orientación (002) [Swanson H. (1953), McMurdie 1986].

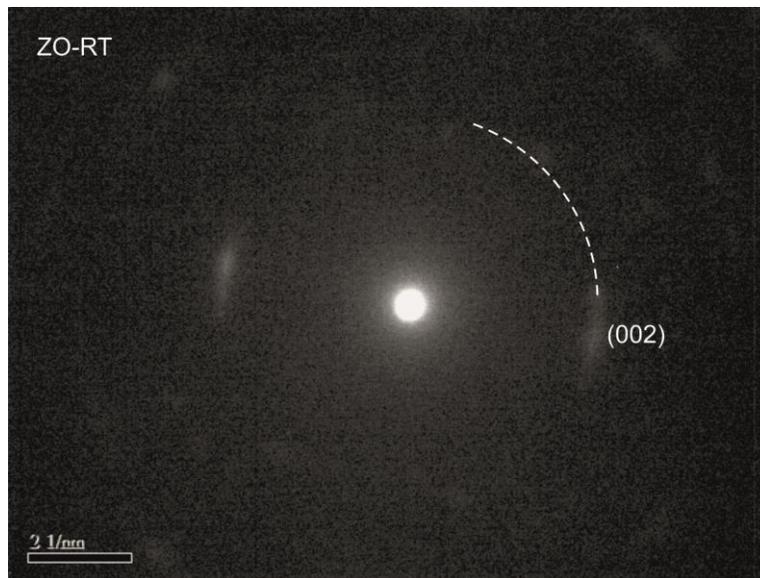


Figura 5.22 Patrón de difracción de electrones de la muestra ZO-RT en la *zona de crecimiento*.

Muestra ZO-100

En la Figura 5.23 se muestran detalles de la muestra de ZO depositada a 100°C. En la Figura (a) se muestra una sección transversal de HRTEM donde se observa la *fase de incubación* de la muestra, y en la Figura (b) el patrón de difracción correspondiente. En las figuras (c y d) se muestran los resultados obtenidos en la *zona de crecimiento*.

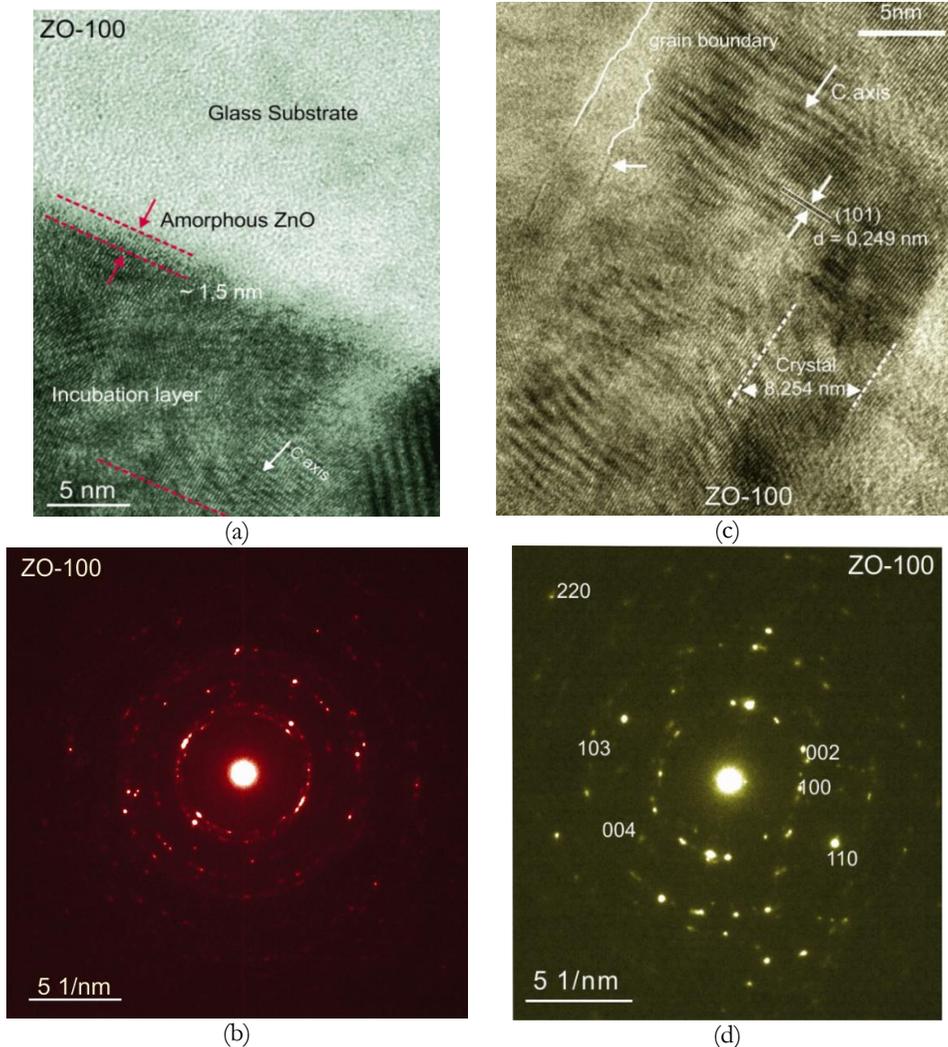


Figura 5.23 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 100°C, (c y d) Ídem en la zona de crecimiento.

En la micrografía HRTEM de la Figura 5.23(a), obtenida a 300000 aumentos, se identifica la primera fase de crecimiento, compuesta de una capa de 1.5 nm de ZO amorfo, y la llamada *fase de incubación*. Se observan franjas que indican la presencia de estructuras cristalinas. Estas estructuras cristalinas son muy pequeñas y no tienen la misma orientación. Se superponen entre sí y se mezclan con la fase amorfa. Todo ello es indicativo del carácter policristalino de dicha región.

En la Figura 5.23 (b) se muestra el patrón de difracción obtenido en *la fase de incubación*. Se observa la presencia de anillos difusos propios de material amorfo, pero con algunas reflexiones y dobles reflexiones debidas a la superposición de pequeños cristales inmersos en la matriz amorfa.

En la Figura 5.23 (c) la micrografía muestra un detalle de la *zona de crecimiento*. En esta región la capa ZO-100 presenta crecimiento columnar. Los cristales que componen las columnas tienen una medida lateral entre 8 - 16 nm. En la imagen se observan, sobre todo, franjas de red cristalina con orientación (101) y espaciado atómico $d = 0.24$ nm, característico del ZO.

En la Figura 5.23 (d), se muestra el patrón de difracción de electrones obtenido en la *zona de crecimiento*. Se detecta una pequeña fracción policristalina que es confirmada por la baja intensidad de las reflexiones de algunos pequeños cristales que se encuentran en la región difractada. Son apreciables algunos cristales con orientaciones características del ZO, estas son: (002), (100), (004), (103), (220), (110).

Muestra ZO-150

En la Figura 5.24 se presentan micrografías HRTEM (200000 aumentos) de la muestra de ZO depositada a 150°C (ZO-150).

En la Figura 5.24 (a) se muestra la *fase de incubación*. Se detecta la presencia de pequeños cristales inmersos en una matriz amorfa. Las franjas de red cristalina observadas presentan una orientación similar (002) a la que tendrán posteriormente los cristales en la *zona de crecimiento*. El patrón de difracción de electrones correspondiente se muestra en la Figura 5.25 (b), observándose tenuemente una única reflexión de cristales presentes en esta región con orientación (002).

En la Figura 5.24(c) se muestra una micrografía de la *zona de crecimiento*. Se observan cristales con franjas de red cristalina y espaciado atómico característico de la orientación (002) propia del ZnO. Se observan cristales en un intervalo de medidas laterales entre 35 - 45 nm.

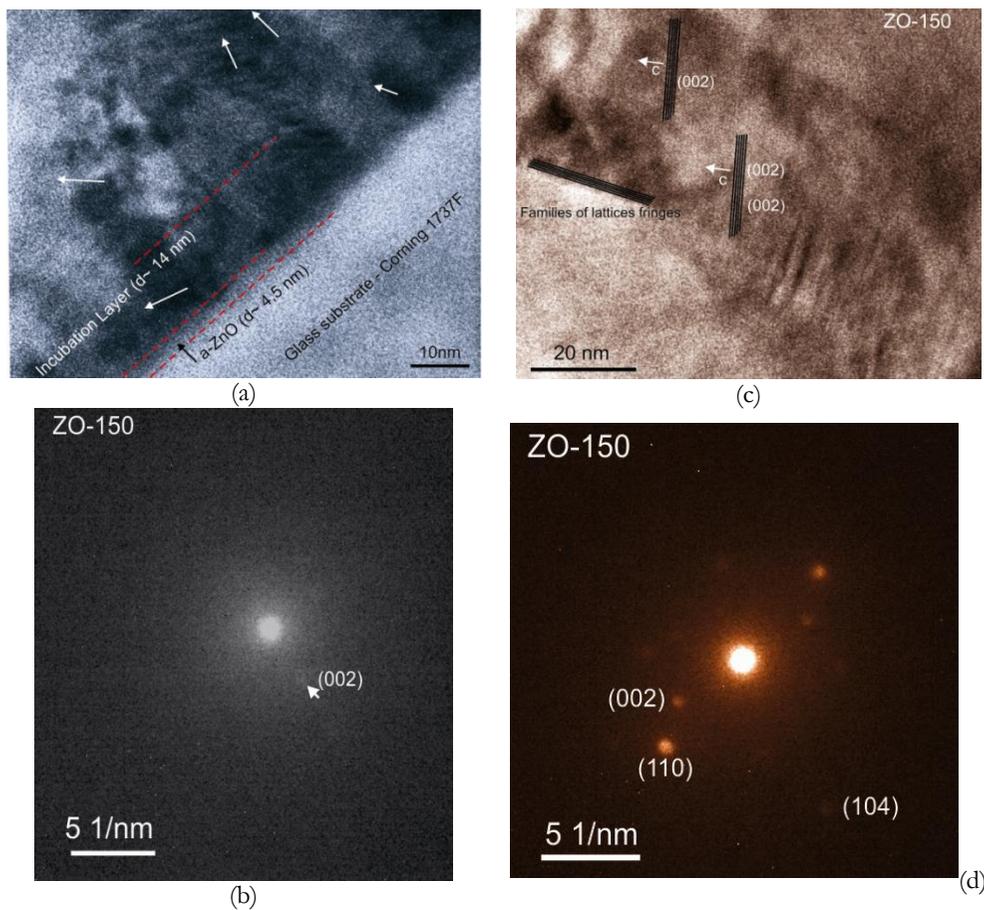


Figura 5.24 (a y b) *Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 150°C, (c y d) Ídem en la zona de crecimiento.*

En la Figura 5.25 se muestra, en una imagen HRTEM de la capa ZO-150, el detalle del crecimiento de un cristal de forma columnar desde el sustrato. De las franjas de red cristalina observadas se deduce una orientación tipo (002) y un espaciado atómico de 2.66 nm, lo que es característico del ZO. La imagen también sugiere que la fase de incubación amorfa tiene un espesor en torno a 4 - 4.5 nm.

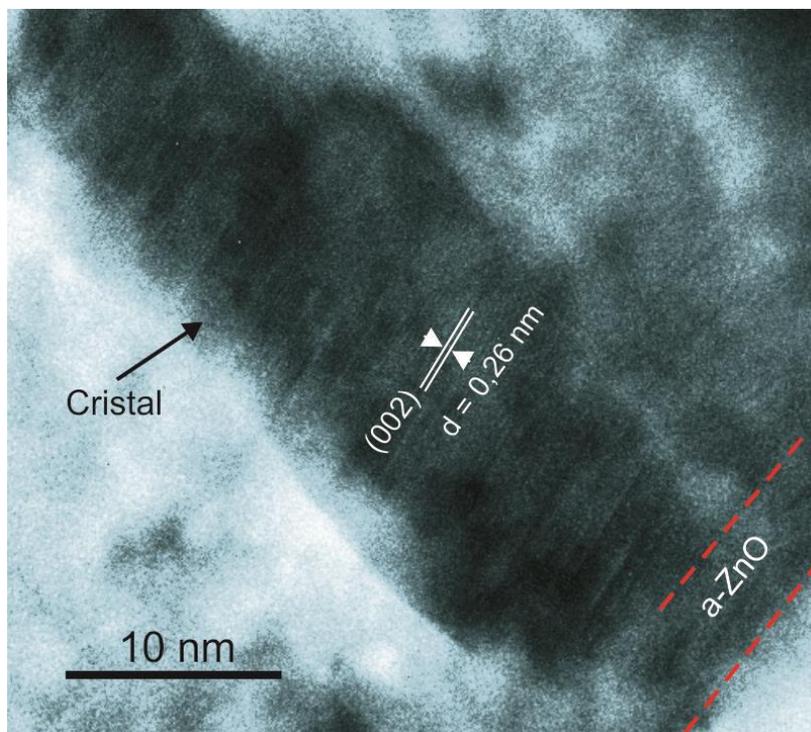


Figura 5.25 *Cristal columnar de ZO que crece desde la fase de incubación con orientación (002) y espaciado atómico de 2.66 nm aprox.*

Finalmente, en las imágenes de la Figura 5.26, se muestran las regiones donde se realizó la micro-difracción de electrones. El área A corresponde al sector estudiado en la interfaz/substrato capa (fase de *incubación*) y el área B corresponde al sector estudiado en la *zona de crecimiento*. Para observar la difracción de electrones, las regiones escogidas deben ser suficientemente electrotransparentes.

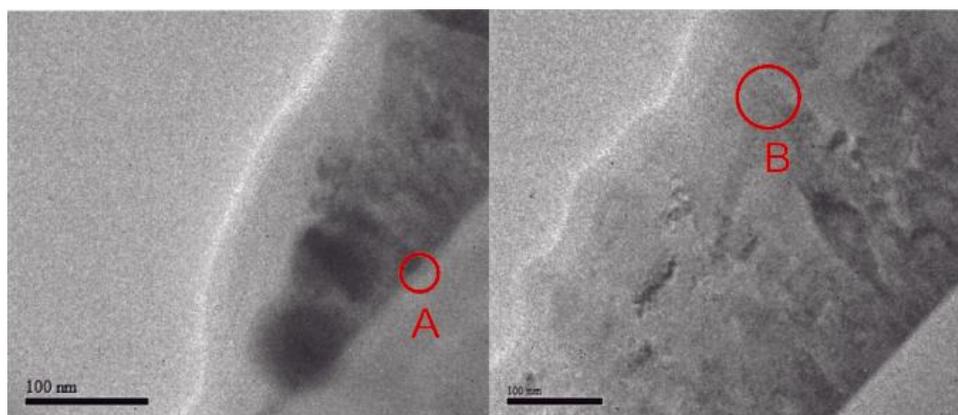


Figura 5.26 *Zonas de XRD realizadas con TEM en la fase de incubación y la zona de crecimiento de la capa delgada ZO-150*

Resultados serie AZO

A continuación se presentan y discuten micrografías HRTEM de las muestras de la serie depositada variando la fracción de dopaje con Al_2O_3 .

Muestra AZO-05-100

En la Figura 5.27 se presentan imágenes de la muestra AZO-05-100, depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 0.5%wt. En la Figura 5.27 (a) es posible apreciar la primera etapa de crecimiento de la capa. Corresponde a una fase amorfa del ZO de un espesor aproximado de 4 nm, seguida de una fase policristalina con cristales con el espaciado atómico característico del ZO pero sin una dirección de crecimiento clara. La micrografía, que fue obtenida a 150000 aumentos, y permite apreciar las franjas de red cristalina. Por otra parte, según se observa en la Figura 5.27 (c), los cristales que constituyen la *zona de crecimiento* son, en principio, cónico-columnares y posteriormente aumentan su ancho, pero a lo largo de toda la capa hasta la superficie mantienen una forma irregular.

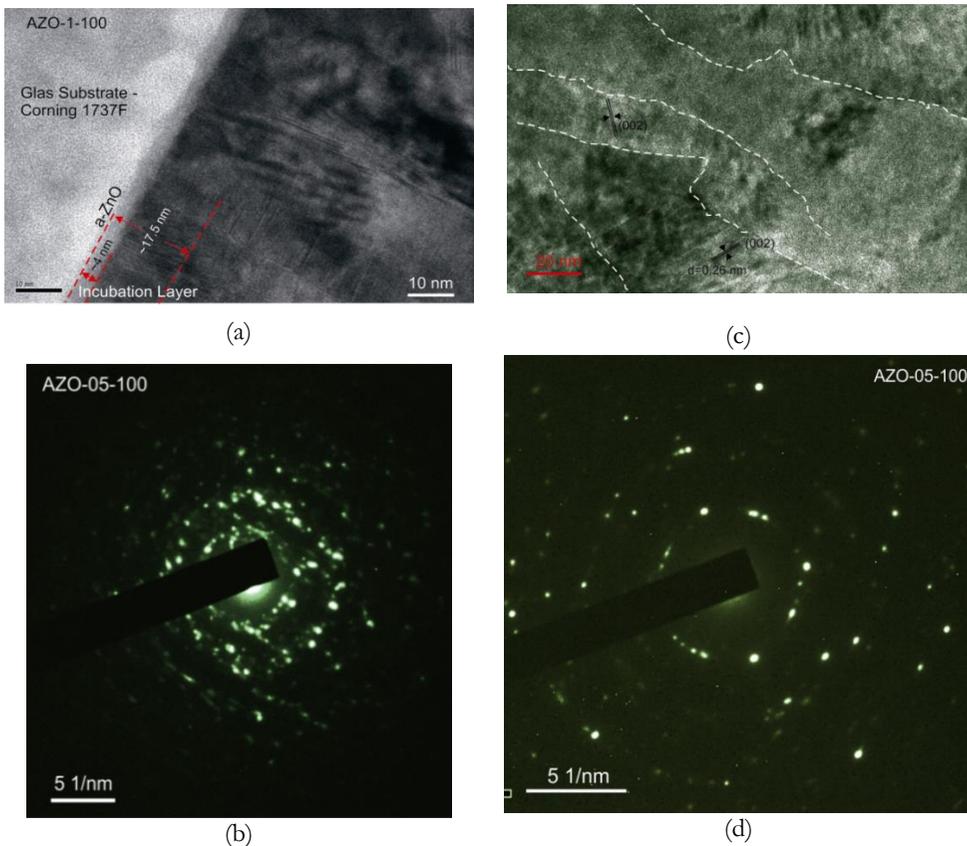


Figura 5.27 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la *zona de la fase de incubación* de la muestra depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 0.5wt% (muestra AZO-0.5-100) (c y d) Ídem en la *zona de crecimiento*

En la Figura 5.28 se muestra una micrografía de la sección transversal de la misma muestra (AZO-05-100) que fue tomada a 40000 aumentos. En ella puede observarse con bastante claridad las distintas fases de formación de cristales en la muestra. En la región en la que se ha tomado la imagen se observa que el adelgazado iónico ha ‘erosionado’ parte de la muestra dejando un sector altamente electrotransparente donde los primeros cristales formados son pequeñas columnas de poca anchura y, a partir de los primeros 50 - 70 nm, el tamaño de los cristales aumenta. En la zona de crecimiento se confirma que los cristales no tienen una anchura estándar e incluso algunos de ellos crece con diferente orientación respecto al sustrato. No obstante, no se observaron defectos tales como dislocaciones.

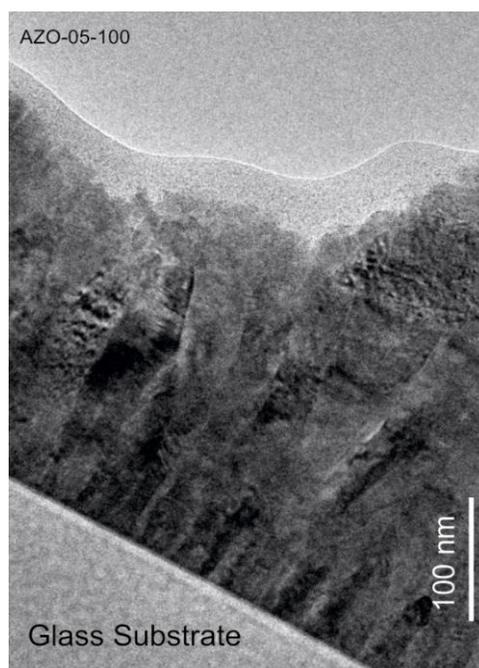


Figura 5.28 Micrografía TEM de la sección transversal de una capa delgada de ZnO:Al depositada a 100 °C con una fracción de Al_2O_3 de 0.5wt%.

Muestra AZO-1-100

En la Figura 5.29 se presentan imágenes HRTEM de la muestra AZO-1-100, depositada con una fracción de Al_2O_3 de 1%wt.

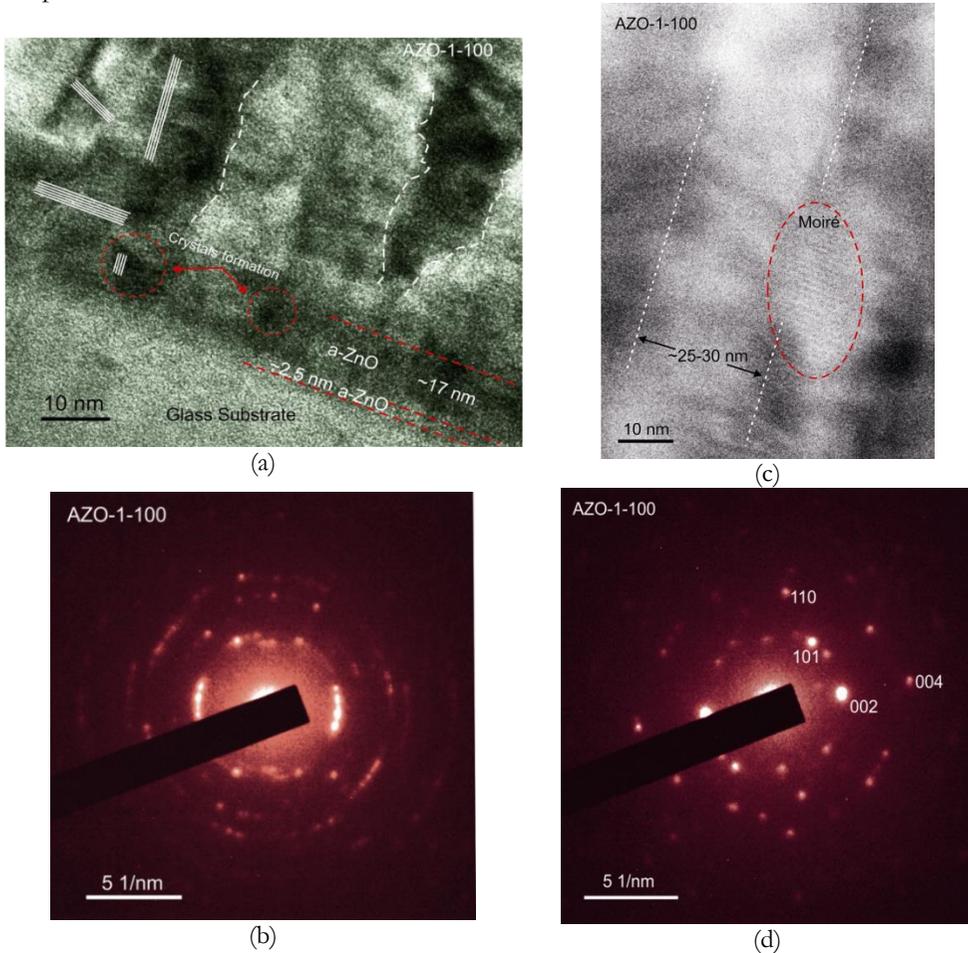


Figura 5.29 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 1wt% (muestra AZO-1-100) (c y d) Idem en la zona de crecimiento

En las Figura 5.29(a) se muestra una micrografía HRTEM de la zona de la *fase de incubación*. Cerca de la interfaz sustrato/capa pueden observarse los primeros cristales que crecen sobre la matriz amorfa. Se forman estructuras cónicas columnares de anchura inicial no superior a 10 nm. Se observa que los cristales crecen de manera desordenada sin orientación de crecimiento definida. También se aprecian sectores de material amorfo. El espesor de la fracción amorfa inicial se ha reducido con respecto a la muestra sin dopar (ZO-100) y la muestra con más baja fracción de dopaje (AZO-05-100).

En la Figura 5.29(c) se muestra una micrografía HRTEM de la *zona de crecimiento*. Se observa crecimiento columnar cristalino con cristales cuya medida lateral es de 25 a 30 nm aproximadamente. En la imagen se observan franjas de interferencias de Moiré que se forman como resultado de la superposición de franjas cristalina de dos o más cristales de diferente tamaño y orientación.

Los cristales que forman la capa delgada tienen forma regular columnar, son de mayor grosor que en la muestra AZO-05-100.

En la Figura 5.29 (d) el patrón de difracción de electrones, obtenido aproximadamente en el centro de la sección transversal de la capa, permite identificar cristales con orientación característica del ZO, algunas de estas orientaciones de cristales han sido también identificadas en los espectros de difracción de rayos X presentados en la Figura 5.20.

En la Figura 5.30 se muestran patrones de difracción de electrones obtenidos a distinta profundidad en la capa AZO-1-100. En la zona de incubación, en la Figura 5.31(a), el patrón corresponde al de una muestra policristalina. La cristalinidad aumenta en la zona de crecimiento, según se observa en la Figura 5.30 (b), con algunas áreas policristalinas, sea porque hay cristales muy pequeños o porque aún persiste una pequeña fracción de material amorfo. Finalmente, según se deduce del patrón mostrado en la figura 5.30 (c), la cristalinidad es completa en la región entre la zona de crecimiento y la superficie de la capa delgada.



Figura 5.30 Patrones de difracción de electrones obtenidos en la fase de incubación (a), en la *zona de crecimiento* (b) y en la *interfaz zona de crecimiento/superficie* (c) de la capa de AZO depositada con una fracción de Al_2O_3 de 1wt%

Finalmente se muestra en la imagen de la Figura 5.31 una pequeña sección de un cristal columnar de la muestra AZO-1-100. El cristal presenta una orientación preferencial (002) y una dirección de crecimiento perpendicular al sustrato. El espaciado atómico de las franjas de red cristalina observadas en la micrografía es de 2.62 nm aproximadamente y la anchura media del cristal en la superficie es de 40 nm. Se observan también las franjas de interferencia Moiré, producto de la superposición de franjas de red cristalina.

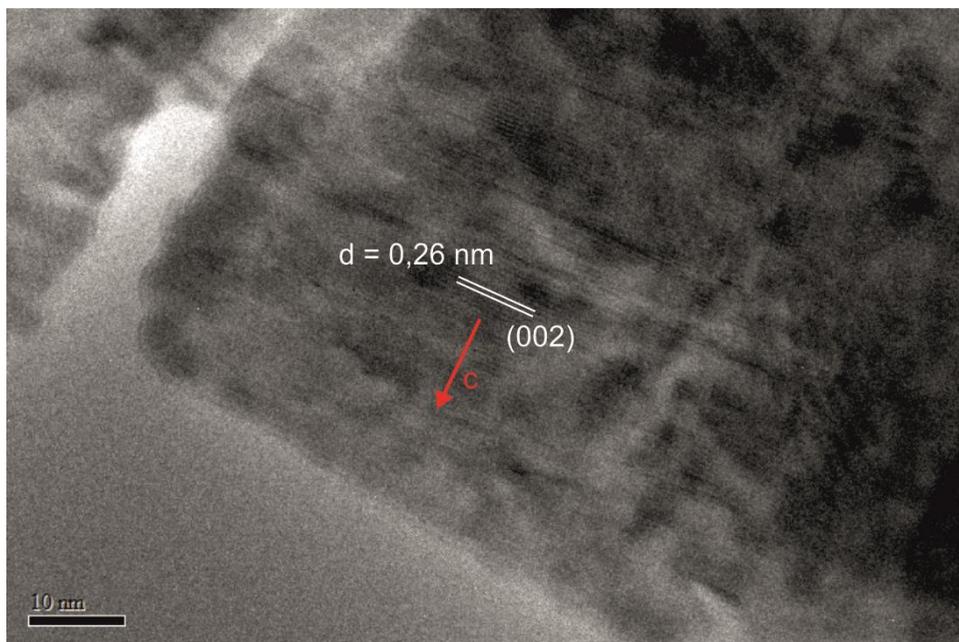


Figura 5.31 Micrografía de HRTEM de la sección transversal de un cristal de ZO con orientación (002) ubicado entre la zona de crecimiento y la superficie de la muestra AZO de fracción de Al_2O_3 de 1wt%

Muestra AZO-2-100

En la Figura 5.32 se muestran detalles microestructurales de la muestra AZO-2-100 depositada una fracción de Al_2O_3 de 2%wt:

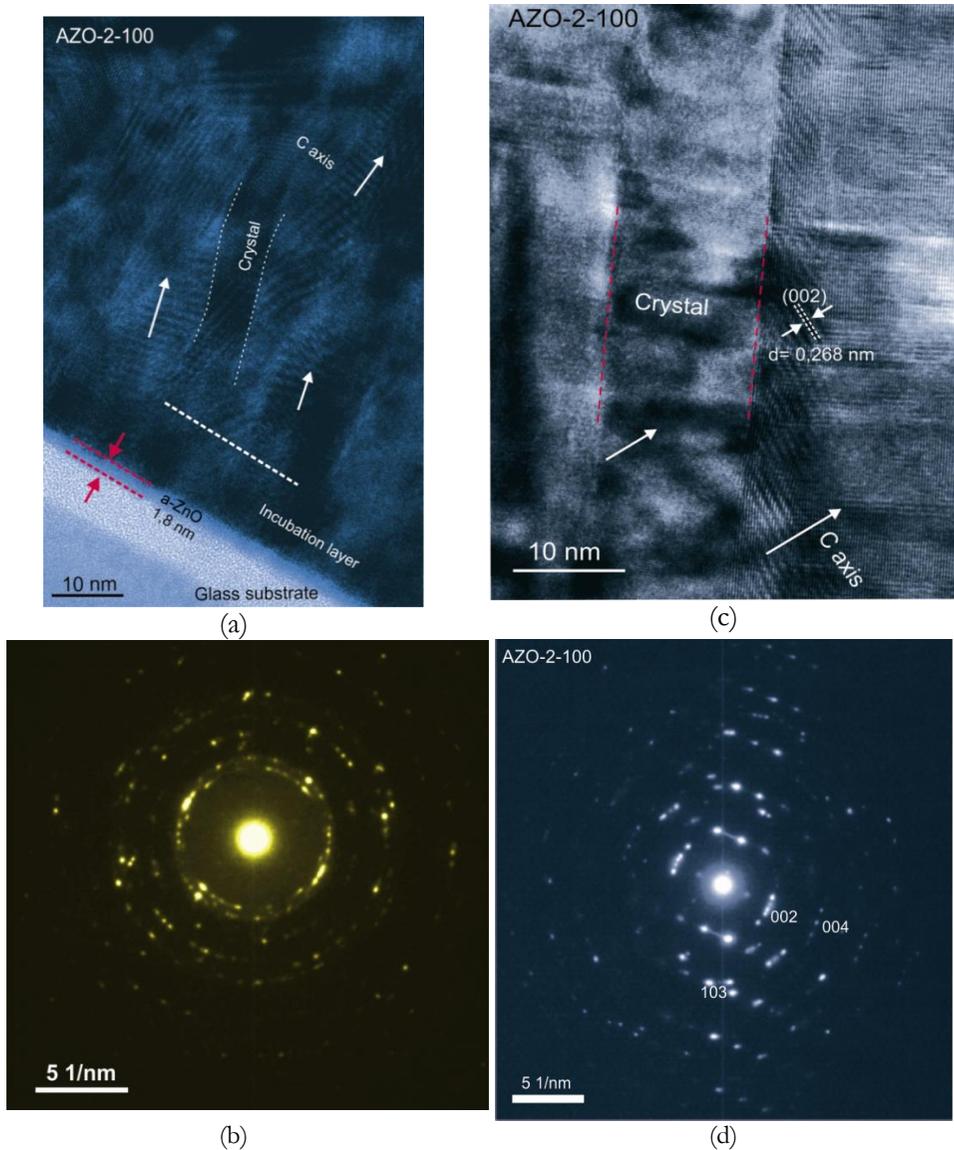


Figura 5.32 (a y b) Microestructura de la capa delgada y patrón de difracción de electrones en la zona de la fase de incubación de la muestra depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 2wt% (muestra AZO-2-100) (c y d) Ídem en la zona de crecimiento

En la imagen de la Figura 5.32 (a), obtenida a 300000 aumentos, se observa una primera capa muy delgada de ZnO amorfo de aproximadamente 1.8 nm seguida de una fase policristalina. Se aprecian franjas de red cristalina en toda la fase de

incubación sin una orientación preferencial. Los cristales presentes en esta región deben ser muy pequeños, como se deduce del patrón de difracción de electrones de la Figura 5.32 (b) donde se observan los anillos propios de una fase policristalina generados por aquellos nanocristales presentes en una matriz amorfa. La muestra estudiada tiene mayor policristalinidad y electrotransparencia en comparación con las otras muestras de la serie de capas de AZO. Este resultado confirma que la fracción amorfa presente en la fase de incubación disminuye con el incremento de la fracción de dopaje con Al_2O_3 .

En la Figura 5.32 (c) se muestra una micrografía HRTEM de la *zona de crecimiento*. Se observa la formación de estructuras cristalinas columnares de geometría regular, las cuales en su mayoría presentan orientación (002) característica del cristal de ZO. La medida lateral de los cristales en esta zona varía entre 15 y 60 nm. La mayoría de los cristales presentes en esta región se extiende desde la fase de incubación hasta la superficie de la capa delgada, aumentando su anchura a medida que se incrementa el espesor de la muestra.

En la Figura 5.33 se presentan micrografías HRTEM de la zona de crecimiento de la muestra AZO-2-1000 que permiten observar detalles particulares de la constitución de los cristales presentes. Así, la imagen de la Figura 5.34 (a) ofrece un contraste entre 2 tipos de cristales de la misma capa delgada, uno de ellos central de tono oscuro y dos en los laterales de este más claros, en los dos tipos de cristales se observan franjas de red cristalina. En el cristal central de mayor contraste las franjas de red cristalina tienen un espaciado atómico mayor que la de los cristales laterales, los cuales tienen franjas con el mismo espaciado atómico. Por otra parte, en la imagen de la Figura 5.34 (b) se observan manchas oscuras y claras que, una vez descartada la contaminación durante la preparación de la muestra (el proceso de adelgazamiento iónico con Ar^+ se realizó a baja temperatura para evitar recristalización y se tuvo la precaución de tener alineados los cañones de iones para evitar contaminación por sputtering del porta muestras de cobre), de manera que pensamos que estas manchas o cambios de contraste podrían tener relación con segregados o aleaciones entre el ZnO y el Al_2O_3 .

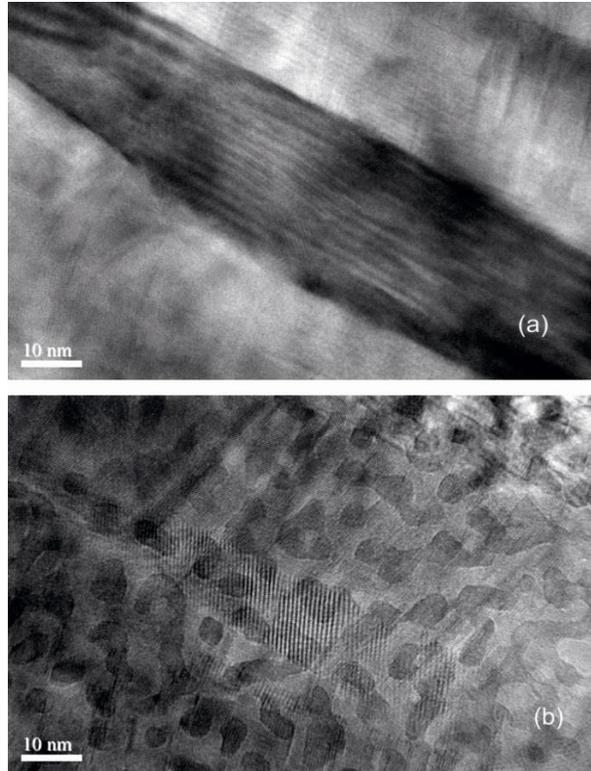


Figura 5.33 Imágenes de HRTEM correspondientes a la zona de crecimiento de la muestra depositada a 100°C con una fracción de Al_2O_3 de 2wt% (muestra AZO-2-100) (a) Imagen a 250000 aumentos, (b) Imagen a 300000 aumentos.

Finalmente, en las fronteras del cristal se observan franjas de red cristalinas de otros posibles cristales que emergen dentro de la muestra (Fig.5.34-a).

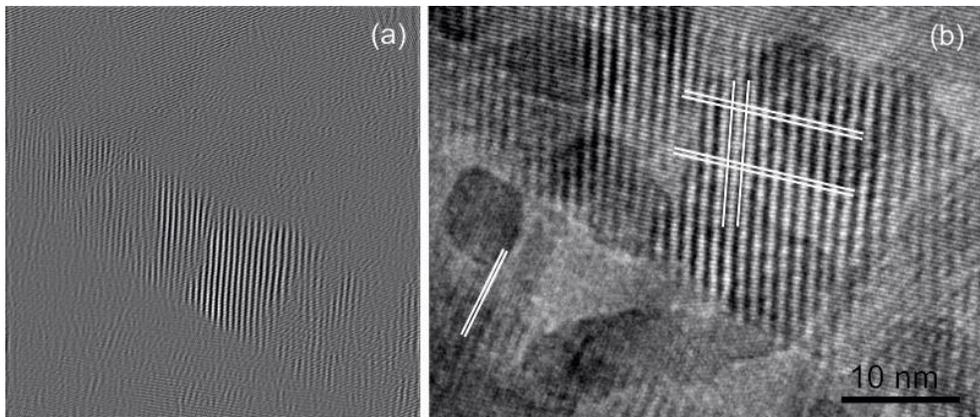


Figura 5.34 (a) Transformada de Fourier y, (b) ampliación de la imagen de la Figura 5.33(b) en la región donde se observan franjas de red cristalina.

En la Figura 5.34 (b) se muestra una ampliación de la imagen de la Figura 5.34 (a). En la Figura 5.34 (a) se presenta la Transformada Inversa de Fourier (IFFT) correspondiente a esta región ampliada, lo que permite apreciar que la región donde las franjas de red cristalina son más notables corresponde, efectivamente, a un cristal que crece columnarmente con una medida lateral aproximada de 20 nm. En la IFFT se observa que a los lados del cristal mencionado también hay cristalinidad pero las franjas de red tienen diferente orientación y espaciado atómico. Al tratar de medir el espaciado atómico de las franjas de mayor intensidad no fue posible asociarla a ninguna de las fases cristalinas del ZO o del Al₂O₃; sin embargo, la ampliación de la zona mencionada mostrada en la Figura 5.34(b) permite identificar que en esta región de franjas de alta intensidad y de gran espaciado atómico hay un cruce de franjas con espaciado atómico considerablemente menor ($d = 0.15 \text{ nm}$) aproximadamente, el cual podría corresponder a cristales de ZO con orientación (103) o a cristales de Al₂O₃ con orientación (116). Por otra parte, en aquellas regiones identificadas como segregados o aleaciones del ZO con el Al₂O₃ se observa igualmente cristalización.

5.7 Referencias

- Azzam 1977* Azzam R. M. and Bashara N. M., “Ellipsometry and Polarized Light” Holland, (1977) 332.
- Bädeker 1907* Bädeker K. Annalen der Physik, 327(1907) 749
- Bond 1965* Bond W. L., J. Appl. Phys. 36 (1965) 1674
- Born 1975* Born M. and Wolf E., “*Principles of optics*” (Pergamon, Oxford, Cp. 2 (1975)
- Bragg 1920* Bragg W., Philos. Mag., 39 (1920) 647
- Burstein 1954* Burstein E., Phys. Rev. 93, (1954) 632
- Centurioni 2005* Centurioni E., Appl. Phys., 44, 35, (2005)7532
- Dumont 2000* Dumont E., Dugnoille B., and Brienfait S., Thin Solid Films, 353 (2000) 93
- Ellmer 2001* Ellmer K, J. Phys. D: Appl. Phys., 34 (2001) 3097
- Ellmer 2008* Ellmer K., Klein A., Rech B., “*Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*” (Springer Series in Materials Science), 1a Ed. (2008).
- Escarré 2008* Escarré i Palou J., “*Técnicas de confinament òptic en cel·lules solars sobre substrat plàstic*”, Tesis Doctoral Universitat de Barcelona (2008)
- Esholz 2005* Esholz F., “*Rough surface characterization of rms roughness from coherent*

- light scattering*” Technische Universität Berlin, Germany, October 22 (2005)
- Fortunato 2007* Fortunato E., Gginley D., Ozono H., Paine D., MRS Bulletin 32 (2007) 242
- Gordillo 2001* Gordillo G ., Calderón C. and Rojas F., Revista Mexicana de Física, 49 (4) (2003) 329
- Gordillo 2003* Gordillo G. and Calderón C., Solar Energy Materials and Solar Cells, 69, 3, (2001) 251
- Gracia 2005* Gracia M, Rojas F. and Gordillo G., 22th. European Photovoltaic Conference, Barcelona (2005)
- Hall 1955* Hall J. F; and Ferguson W. F. C., J. Opt. Soc. Am. 45 (1955), 714
- Hartnagel 1995* Hartnagel H. L., Dawar A. L., Jain A. K., Jagadish C., “*Semiconductor Transparent Thin Films*” Cap. 4, Institute of Physics Publishing – Bristol and Philadelphia, IOP Publishing, London 1995
- Hong 2003* Hong R. J., Jiang X., Szyska B., Sittinger V. S., Pflug A., Appl. Surface Science, 207, (2003) 341
- Huang 1990* Huang T., Parrish W., Masciocchi N., Wang P., Adv. X-Ray Anal. 33, (1990) 225
- Jenkins 2001.* Jenkins F. A. and White H. E. “*Fundamentals of optics*”, Mc. Graw Hill, 4th.Ed.(2001)
- Jin 1987* Jin Z. C., Hamberg I. and Granqvist C. G., Appl. Phys. Lett. 51, 3, (1987)149.
- Jin 1988* Jin. Z. C., Hamberg I. and Granqvist C. G., J. Appl. Phys., 64, 10, (1988) 5117
- Jung 2003* Jung Y. S., Ji Yeoon Seo, Dong Wook Lee, Duk Young Jeon, Thin Solid Films, 445, (2003) 63
- Katsidis 2002* Katsidis C. C. and Siapkas D. I., Appl. Opt. 41, (2002) 3978
- Kurik 1971* Kurik M. V., Phys. Stat. Sol. (a) 8, (1971) 9
- Lazhar 2009* Lazhar H., Labidi H., Bradreddinne A., Thomas E., Jamal B., Nakhir A., and Salah M. A., Semicond. Sci. Technol.,24 (2009) 035006
- Madelung 2006* Madelung O., Rössler U. and Schulz M., Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter “*II-VI and I-VII Compounds*;

Semimagnetic Compounds? Vol. 41B, Ed. Springer-Verlag (2006)

- Maslen 1993* Maslen E. N., Streltsov V. A., Streltsova N. R., Ishizawa N. and Satow Y., *Acta Crystallographica., Section B: Structural Science*, 49, (1993) 973
- Martil 1992* Martil I. and Gonzalez Díaz G., *Am. J. Phys.* 60 (1992) 83
- McMurdie 1986* McMurdie H., Morris M., Evans E., Paretzkin B., Wong-Ng W., Ettlinger L., Hubbard C., "Powder Diffraction" 1, (1986) 76
- Mesa 2004* Mesa F., Gordillo G. and Calderón C., *Phys. Stat. Sol. (c)* 1, S1, (2004) S88
- Minkov 1989* Minkov D. A., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22, (1989) 1157
- Mollwo 1954* Mollwo, E. *Z. Angew. Phys.* 6 (1954) 257
- Moss 1964* Moss T. S., *Proc. Phys. London Ser. B* 67, (1964) 775
- Myburg 1987* Myburg G. and Swanepoel R., *Japanese Journal of Applied Physics*, 26, 3, (1987) 341
- Olsen 2004* Olsen, B. W. "International standards for the indoor environment. *Indoor Air*", 14 Suppl 7, 18 (2004).
- Palik 1991* Palik E. D., "Handbook of optical constants of solids", Academic Vol. I, II y III (1991)
- Pankove 1975* Pankove J. I., "Optical process in semiconductors", Curier Dover Publications, 1975
- Paraguay 1999* Paraguay D. F, Estrada L. W., Acosta N. D. R., Andrade E., Miki-Yoshida M. *Thin Solid films*, 350, (1999) 192
- Pisarkiewicz 1994* Pisarkiewicz T., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) 160
- Plá 2003* Plá J., Tamasi M., Rizzoli R., Losurdo M., Centurioni E., Summonte C.,
- Rubinelli 2003* Rubinelli F., *Thin Solid Films* 425 (2003) 185
- Prentice 2000* Prentice J. S. C., *J. Phys. D*, 33, (2000) 3139
- Qu 1994* Qu Y., Gassert T. A., Coutts T. J., and Noufi R., *J. Vac. Technol. A* 12, 4 (1994) 1507
- Rojas 2004* Rojas F. E., Rodríguez J. A., Quiñones C., Rodríguez O., and Gordillo G., *phys. stat. sol. A*, 201, 10 (2004) 2366
- Stella 2010* Stella M, "Study of organic semiconductors for device applications", Tesis

Doctoral Universitat de Barcelona, Junio 2010

- Subramanyam 1999* Subramanyam T.K., Optical Materials 13 (1999) 239
- Swanepoel 1983* Swanepoel R., J. Phys. E Sci. Instrum., 17 (1984), 896
- Swanepoel 1984* Swanepoel R., J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, (1983) 1214
- Swanson 1953* Swanson H., Fuyat R., "Natl. Bur. Stand. (U.S)", Circ. 539, 2, 25, (1953)
- Urbach 1953* Urbach F., Phys. Rev. 92, 1324 (1953)
- Williams 2009* Williams D. B. and Carter C. B "Transmission electron microscopy – A textbook for material science" Springer Science (2009)
- Yang 2009* Yang W., Liu Z., Peng D., Zhang F., Huang H., Xie Y., Wu Z., Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 5669

6 Microestructura de capas delgadas dopadas tipo p y n de $\mu\text{c-Si:H}$

Como se explicó en el capítulo 2 una de las características más importantes de las capas delgadas de silicio microcristalino es la diferencia microestructural entre la fase inicial de crecimiento, normalmente amorfa, y lo que se constituye como el “Bulk” o *zona de crecimiento* de la misma. Esta se encuentra compuesta básicamente por cristales cónico/columnares inmersos en una matriz amorfa, cuyo tamaño (nanométrico) y distancia de separación media está condicionada por los parámetros de depósito empleados.

Esta característica en el caso de capas extremadamente delgadas, como suelen ser las capas dopadas tipo *p* y tipo *n* en células solares de silicio microcristalino tipo *p-i-n*, puede llegar a representar un gran inconveniente. Las propiedades que presentan esas capas tan delgadas pueden ser muy diferentes de las determinadas para capas más gruesas, debido al mayor peso de la fase inicial de crecimiento, con lo cual el comportamiento del dispositivo puede ser distinto del esperado.

F. Villar en su tesis doctoral [Villar 2010] estudió capas delgadas microcristalinas dopadas tipo *p* y *n*, que fueron depositadas de una parte, a baja temperatura (temperatura de calefactor $T_c \sim 100$ °C) y por otra parte *Sin Calentamiento Previo (SCP)*. El objetivo era poder aplicar estas capas en dispositivos sobre sustratos plásticos tipo PEN.

Asimismo, con el objetivo de reducir al máximo la fase amorfa en las etapas iniciales del crecimiento y poder obtener micro/nano cristales desde el sustrato, se depositó un grupo de capas delgadas utilizando el método de *CHV* variando el flujo de Silano Φ_{SiH_4} y el flujo de Hidrógeno Φ_{H_2} . Mediante esta técnica se consigue inhibir la formación de la fase de incubación amorfa, o al menos hacer que esta sea lo más delgada posible $d < 10$ nm [Villar 2010] además de evitar que una alta densidad de poros en la capa delgada provoque la degradación de las mismas por efecto Staebler-Wronski [Wronski 1977].

En este capítulo se presenta el estudio óptico/estructural realizado sobre un grupo de capas delgadas dopadas tipo *p* y tipo *n* de $\mu\text{c-Si:H}$, que fueron depositadas por HWCVD a baja temperatura, *SCP* y usando *CHV*, tal como se describe en la tesis de F. Villar. El tratamiento experimental descrito a continuación permitirá ampliar el estudio microestructural previamente realizado por F. Villar [Villar 2010].

En primer lugar se mostrarán las características de depósito de las capas delgadas usadas y un método sencillo para la identificación de la fase cristalina previo al análisis óptico/estructural.

Por otra parte, con la utilización de un modelo de medio efectivo se determinarán las propiedades ópticas de las capas delgadas a partir de medidas de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ y se identificarán las características microestructurales de las mismas,

posteriormente, se correlacionarán dichos resultados con técnicas de análisis morfológico y estructural tales como AFM, Raman y TEM.

Descripción de capas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ dopadas tipo p y n

Se estudiaron óptica y estructuralmente capas muy delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ y $\alpha\text{-Si:H}$ con espesores entre de 25 a 100 nm que fueron preparadas mediante HWCVD. Estas capas, al ser tan delgadas fueron depositadas en el transitorio entre la temperatura inicial y la temperatura de equilibrio que se alcanza tras un tiempo prolongado de exposición del sustrato a los filamentos calientes durante el depósito. En consecuencia, el valor real de la temperatura de depósito (T_s) se estima a partir de calibraciones. Esta temperatura de sustrato es un parámetro relevante en el caso de capas delgadas dopadas con espesores del orden a los mencionados previamente, ya que influye sobre la incorporación del dopante [Villar 2010] y sobre la microestructura de las capas [Kessels 2006, Bailat 2002], tanto en la fase de incubación como en la zona de crecimiento de las mismas.

El conjunto de parámetros de depósito utilizados se resume en la Tabla 6.1; el grupo de capas delgadas estudiadas incluye además aquellas que fueron obtenidas Sin Calentamiento Previo (SCP) y otras en las que se aplica el método de Ciclos de Hidrógeno Variable (CHV) descrito en el Cap.2.

Parámetros de depósito	
Filamento	Tántalo ($\varnothing = 0.5$ mm)
No. de filamentos	1 – 2
Presión (Pa)	1 – 8
d_{s-f} (cm)	4
Φ_{SiH_4} (sccm)	1 – 4.5
Φ_{H_2} (sccm)	0 – 100
Φ_{PH_3} (sccm)	0.03 – 0.1
$\Phi_{\text{B}_2\text{H}_6}$ (sccm)	0.04 – 0,2
D_{H} (%)	0 – 98 %
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	*SCP-200
I_f (A)	12 – 14.5

*SCP (Sin Calentamiento Previo)

Tabla 6.1 Resumen de las condiciones de depósito de las capas dopadas tipo p y tipo n depositadas por HWCVD analizadas en este capítulo.

6.1 Identificación de la fase cristalina

Las medidas de la conductividad eléctrica realizadas sobre el grupo de muestras estudiadas se estableció como el primer método para identificar la naturaleza de las mismas; en ellas se observó que la mayoría de muestras presentaban conductividades propias de material microcristalino [Villar 2010].

Los valores obtenidos para la conductividad eléctrica y el espesor de las capas determinado mediante perfilometría se presentan a continuación en la Tabla 6.2.

Muestra	σ (S/cm)	$d_{\text{perfilom.}}(\text{nm}) \pm 5\%$
530pa	4.44×10^{-4}	53
627p (CHV)	8.66×10^{-1}	50
329p(SCP)	1.85×10^{-2}	27
619p	5.71×10^{-1}	27
620p	5.56×10^{-3}	45
116n	3.03×10^0	49
115n	3.70×10^0	58
529n(SCP)	2.70×10^{-1}	46
330n	-	105
905nb	1.63×10^{-1}	61

Tabla 6.2 Conductividades eléctricas y espesores determinados mediante perfilometría de capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HW-CVD [Villar 2010]

Posteriormente, a través de medidas de reflectancia de todas las muestras estudiadas se observó la presencia de una fase cristalina como ponen de manifiesto los picos mencionados en Cap.4, sec. 4.3.5, localizados el intervalo espectral UV alrededor de 4.5 eV y 3.3 eV (275 nm y 375 nm aprox.), los cuales únicamente difieren entre sí en intensidad, anchura y desplazamiento respecto a la posición de los valores teóricos del c-Si.

La Figura 6.1 presenta los espectros de reflectancia en función de la energía de las capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$.

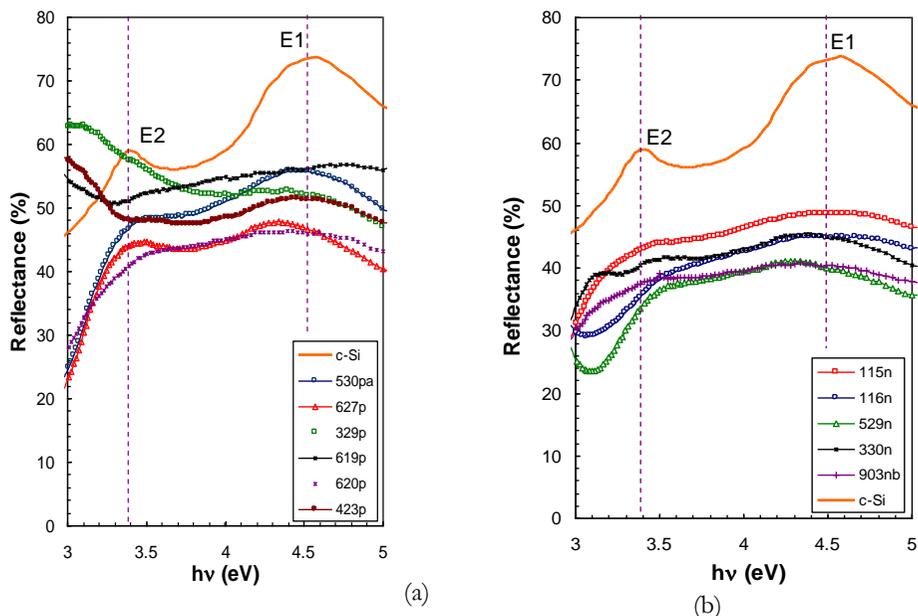


Figura 6.1 Espectros de reflectancia en función de la energía de capas muy delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ dopado tipo p (a) y tipo n (b) depositadas por HW-CVD

La baja intensidad en la reflectancia y el desplazamiento de los picos presentes en la Figura 6.1 (a y b) respecto al valor teórico del monocristal de silicio (c-Si), ver también la Figura 4.13, podría deberse a:

- a.) Al tamaño y la estructura de los cristales de las capas dopadas p y n de $\mu\text{c-Si:H}$ [Bardet 1996, Stradins 2006]. Se dice que tamaños de cristales en el entre 1 a 8 nm pueden ocasionar tanto alteraciones ópticas como de transporte electrónico [Furukawa 1998, Hill 1995].
- b.) Transiciones interbandas en la llamada “zona de crecimiento” de la capa delgada [Aspnes 1982].
- c.) Oxidación en la capa delgada. Esta penetraría en la muestra algunos nanómetros, lo suficiente como para alterar las propiedades ópticas de la misma con respecto a la zona de crecimiento. En consecuencia, en el intervalo espectral UV del espectro habría una reducción en la intensidad de la reflectancia.
- d.) La dispersión Rayleigh. La rugosidad superficial hará que la dispersión sobre la capa delgada se incremente un factor $B\lambda^{-4}$ siempre que la σ_{rms} sea mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. Como consecuencia se tendría una reducción en la intensidad de la reflectancia a bajas longitudes de onda [Harbeke 1990].

La caracterización óptica mediante elipsometría, además de la caracterización eléctrica, presentadas en la ref. [Villar 2010] permitieron afirmar que este mismo grupo de capas delgadas podría encontrarse en fase *protocrystalina* [Aspnes 1998, Abn 2003]. Esta condición puede ser corroborada mediante el uso de técnicas de análisis estructural de las capas delgadas tales que permitan conocer el factor de cristalinidad, el tamaño y la distribución de los cristales presentes en estas.

6.2 Simulación teórica de los espectros de capas dopadas tipo p y n de $\mu\text{c-Si:H}$

En la Figura 6.2 se muestran las medidas experimentales de la transmitancia y reflectancia en el intervalo espectral UV/Vis obtenidas sobre el grupo de capas delgadas de $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas tipo p y tipo n y depositadas por HW-CVD.

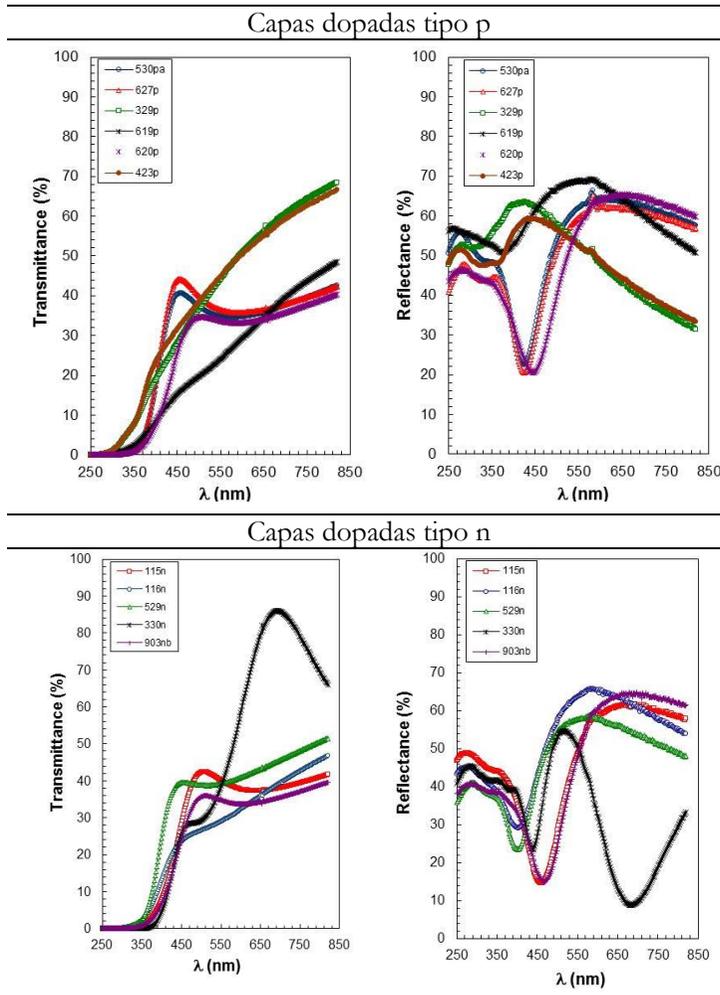


Figura 6.2 Espectros de transmitancia y reflectancia de capas muy delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD

La simulación teórica de los espectros de transmitancia y reflectancia fue realizada aplicando el modelo de tres capas, descrito en el Capítulo 4. La simulación se basó en considerar una capa muy delgada llamada *capa de incubación*, una capa de mayor espesor lo más densa posible denominada *zona de crecimiento* y una capa muy delgada denominada *capa superficial*.

Aplicando el modelo de Medio Efectivo y el uso del software Optical 0.1.8 [Centurioni 2005] se determinaron las microestructuras de las capas delgadas.

Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran las simulaciones teóricas de los espectros de transmitancia y reflectancia de las capas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$.

Capas dopadas tipo p:

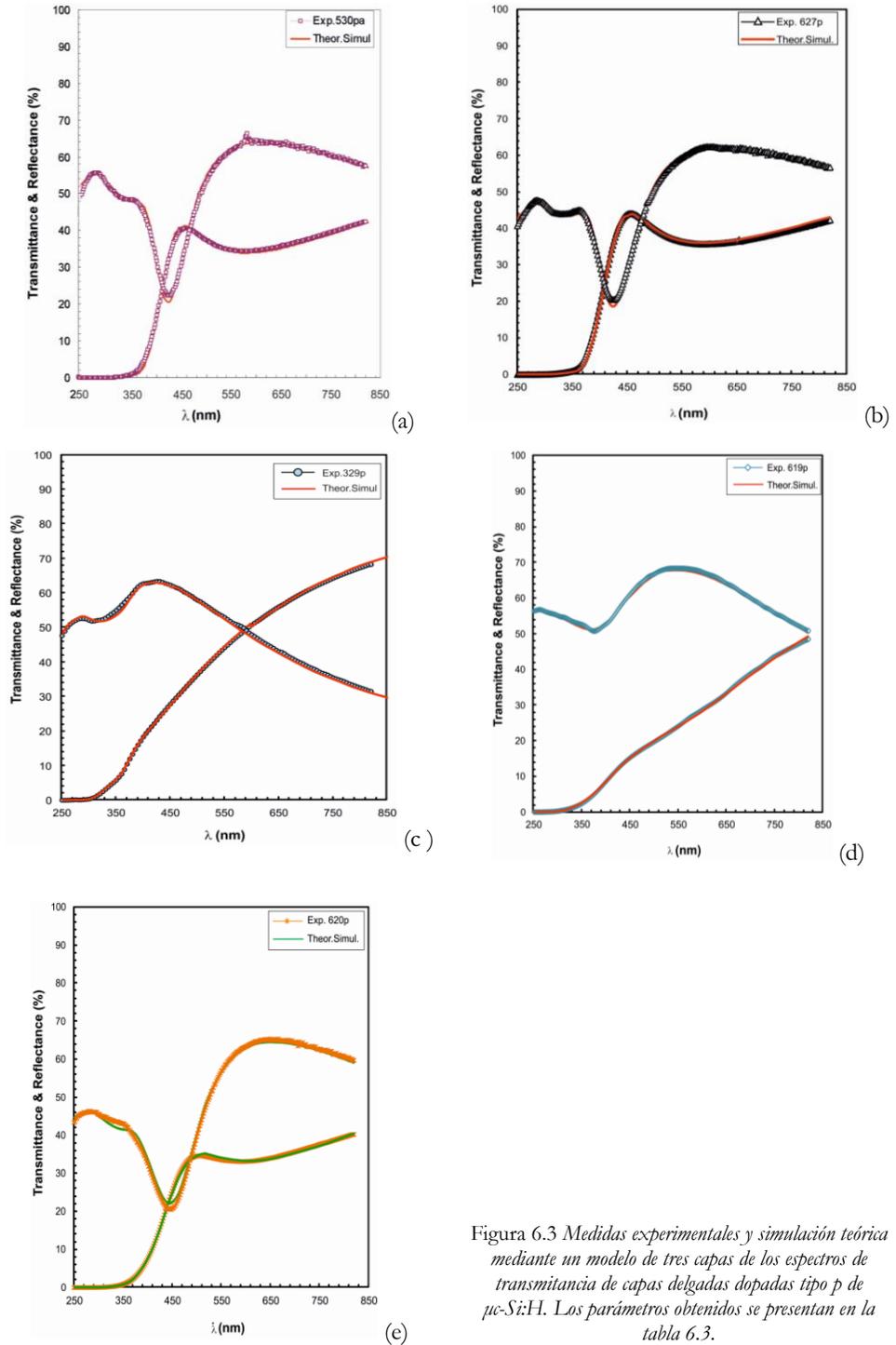


Figura 6.3 Medidas experimentales y simulación teórica mediante un modelo de tres capas de los espectros de transmitancia de capas delgadas dopadas tipo p de μ -Si:H. Los parámetros obtenidos se presentan en la tabla 6.3.

Capas dopadas tipo n

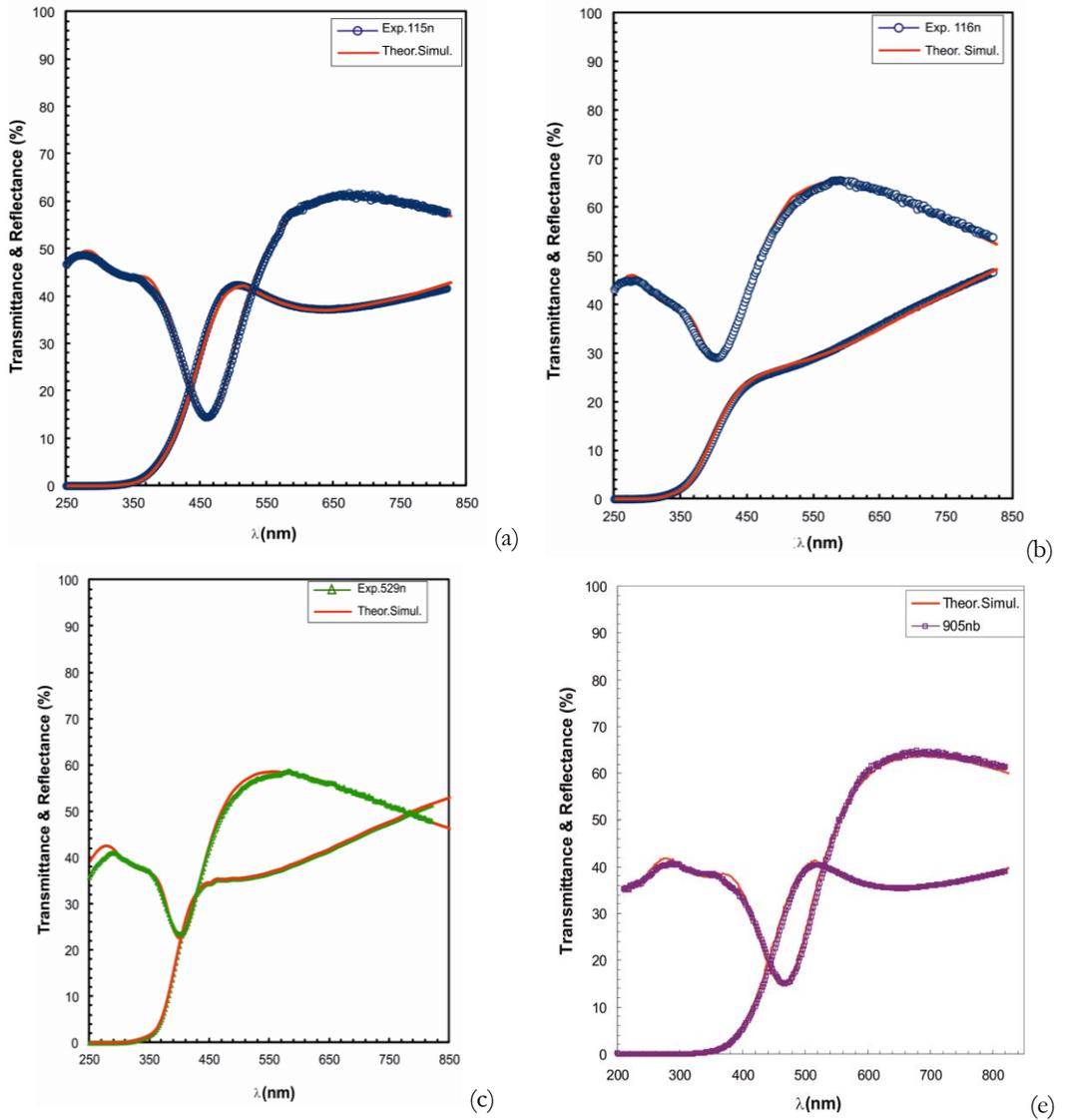


Figura 6.4 Medidas experimentales y simulación teórica mediante un modelo de tres capas de los espectros de transmitancia de capas delgadas dopadas tipo n de $\mu\text{-Si:H}$. Los parámetros obtenidos se presentan en la tabla 6.3.

Las simulaciones teóricas de los espectros de transmitancia y reflectancia de las capas dopadas tipo p y n de $\mu\text{-Si:H}$ presentadas en las Figuras 6.3 y 6.4, muestran un buen ajuste con respecto a los valores experimentales de las mismas muestras.

En la región UV de las muestras 620p, 529n y 905nb se observan pequeñas diferencias entre los espectros teóricos y experimentales; estas diferencias se deben a

que el modelo óptico aplicado a capas “muy delgadas” no puede utilizar la rugosidad rms como parámetro de entrada en la simulación cuando esta es inferior a 10 nm.

La manera de poder simular de manera aproximada el efecto de algunas de las características morfológicas de la superficie de la capa sobre el espectro de reflectancia es incluyendo en la capa superficial una elevada densidad de microcavidades tal como se explicó en el modelo de rugosidad presentado en el cap. 4, sec 4.3.3.

6.3 Microestructura de las capas delgadas dopadas p y n de $\mu\text{c-Si:H}$

Los parámetros microestructurales obtenidos (espesores, fracciones cristalina, amorfa y de microcavidades) de la simulación teórica con el software Optical 0.1.8 son presentados a continuación en las Tablas 6.3 y 6.4.

M	Capa Superficial				Fase de crecimiento				Capa de Incubación			
	$d(\text{nm})$	$f_c(\%)$	$f_a(\%)$	$f_v(\%)$	$d(\text{nm})$	$f_c(\%)$	$f_a(\%)$	$f_v(\%)$	$d(\text{nm})$	$f_c(\%)$	$f_a(\%)$	$f_v(\%)$
530pa	7	35	7	58	23.8	79	12	9	18.5	91	2	7
627p	11.5	15	25	60	23.5	87	3	10	18.2	92	3	5
329p	10	15	10	75	14.1	73	5	22	6.3	99	1	0
619p	2.5	8	20	72	16.4	2	84	14	12.6	0	99	1
620p	14.5	24	28	48	19.7	61	30	9	18.4	12	86	2
116n	14.3	38	28	43	23.5	42	52	6	4.6	88	10	2
115n	8	20	60	20	27.3	72	6	22	21	0	95	5
529n	12.4	38	2	60	32	77	1	21	4.6	97	2	1
330n	17	22	35	43	75.5	84	6	10	9.5	93	5	3
905nb	14.5	28	56	16	21.8	70	17	13	22.7	0	98	2

Tabla 6.3 *Espesores, fracciones cristalinas (f_c), amorfa (f_a) y de microcavidades (f_v) de la serie de capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{c-Si:H}$ que han sido obtenidas mediante el ajuste teórico de los espectros de transmitancia y reflectancia utilizando Optical 0.1.8*

En la Tabla 6.3 se observa además que la mayoría de las muestras presentan fase cristalina en todas las etapas de crecimiento (*incubación, fase de crecimiento y superficie*) excepto las muestras 619p, 115n y 905nb.

Los mejores ajustes de los espectros se lograron utilizando el modelo de 3 capas descrito en el capítulo 4; sin embargo, en aquellos casos en que el espesor de la capa de *incubación* es muy pequeño o su composición presenta una diferencia muy pequeña comparada con la capa de la *zona de crecimiento*, tal y como ocurre con la capa 627p, podría sugerirse que fuese más adecuado utilizar un modelo de 2 capas (*fase de crecimiento y superficie*); más adelante se explicará este caso.

Las medidas de elipsometría presentadas en la ref. [Villar 2010], permitieron verificar que había una reducción en la fase de incubación amorfa y buenas propiedades de transporte en aquellas capas que habían utilizado *CHV*, especialmente en la capa 627p también estudiada en este trabajo.

Con la misma muestra la simulación del espectro de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ lograda con EMA mostró que la fracción amorfa en la fase de *incubación* es apenas del (4%), (ver Tabla 6.4), esto quiere decir, que aproximadamente durante los primeros 20 nm del crecimiento de la capa delgada está constituida principalmente por material cristalino (87%) y una mínima concentración de microcavidades del (9%) aproximadamente. Más adelante, en la sección 6.5.2 se evaluará la microestructura obtenida con el modelo óptico frente a la caracterización con el TEM y HRTEM.

Por otra parte, las capas que se depositaron sin calentamiento previo (*SCP*), 529n, la 330n y la 329p presentaron fracciones amorfas del 1-2% con espesores entre 6-9 nm en la capa de incubación. Dadas sus condiciones de depósito cumplirían también con el objetivo de reducción y supresión de la fase de incubación amorfa y serían buenas candidatas para ser utilizadas en células solares.

La incertidumbre en la medida del espesor total (d_{Total}) de las muestras que fue obtenido con el modelo de EMA es de $\pm 1\%$. Sin embargo, la incertidumbre propia del espesor de cada capa perteneciente a la multiestructura es algo mayor.

Como se explicó en el capítulo 4, la modelización óptica de un sistema de tres capas delgadas como el utilizado en este capítulo requiere del re-ajuste del espesor de cada capa mediante el test de chi-cuadrado (χ^2). Este test puede realizarse sobre la medida de $R(\lambda)$, $T(\lambda)$ o ambas; sin embargo, este proceso podría llegar a ser crítico ya que la función de minimización puede presentar varios mínimos locales posibles que podrían complicar el ajuste final, ya que el valor del espesor que es usado para minimizar la función exige en algunos casos re-ajustar las fracciones relativas que componen la microestructura de cada capa.

La muestra 627p servirá como ejemplo para comparar los cambios en la microestructura de la capa a partir de dos ajustes diferentes, el primero de ellos utilizando diferentes valores para el espesor y las fracciones relativas de los materiales presentes en ella hasta que la diferencia entre el espectro experimental y el simulado sean mínimas; y el segundo, re-ajustando el espesor de la(s) capa(s) con el test de con el test de χ^2 de la siguiente manera:

El espesor de la capa delgada sin utilizar el test de χ^2 y observando simplemente que la diferencia entre el espectro experimental y simulado fuera mínima es de 54.2 nm $\pm 1\%$. Esta capa delgada se simuló con un sistema de 3 capas tal y como observa en la tabla de microestructuras, (ver Tabla 6.3) la microestructura obtenida fue la siguiente

M	Capa Superficial				Zona de crecimiento				Capa de Incubación			
	$d(\text{nm})$	$f_c(\%)$	$f_a(\%)$	$f_v(\%)$	$d(\text{nm})$	$f_c(\%)$	$f_a(\%)$	$f_v(\%)$	$d(\text{nm})$	$f_c(\%)$	$f_a(\%)$	$f_v(\%)$
627p	11.5	15	25	60	23.5	87	3	10	18.2	92	3	5

A simple vista las pequeñas diferencias entre las microestructuras de la *zona de crecimiento* y la *zona de incubación* podrían sugerir que, en lugar de utilizar un modelo de 3 capas podría tenerse un modelo de dos capas (*capa superficial/ zona de crecimiento*).

Forzando a que el espesor y las fracciones relativas de la *capa superficial* se mantengan invariables y dejando variable la capa de la *zona de crecimiento*, encontramos que la mejor simulación se logró con un espesor de la *zona de crecimiento* igual a 41.2 nm, y un espesor total de 53.1.

Al aplicar el test de χ^2 para corregir los espesores de ambas capas observamos que el espesor de la capa superficial fue de 11.8 nm y el de la zona de crecimiento fue de 41.4 nm, es decir, que el espesor total de la capa fue de 53.2 nm. Los resultados mostraron un buen ajuste entre el espectro experimental y el simulado; sin embargo, en la región visible el espectro simulado se mostraba inferior al experimental. Este comportamiento indicaba que la fracción cristalina de la capa debería ser mayor.

Se añadió entonces una tercera capa (capa de incubación) con un espesor de entrada de 7 nm y se consideró únicamente en ella fracción cristalina (100 %), con este criterio el ajuste mejoró pero no fue completo aún.

A partir de este resultado se utilizó el test de χ^2 para corregir el espesor de las tres capas. Inicialmente se forzó a mantener el espesor y las fracciones relativas de la capa superficial y se aplicó χ^2 en la zona de crecimiento y a la fase de incubación; esto implicó la modificación de las fracciones relativas en cada caso usado.

Cuando el χ^2 fue cercano a 1 se re-ajustó el espesor de la capa superficial y con ello se logró el mejor ajuste (ver Fig. 6.3-b) y la microestructura mostrada en la Tabla 6.3.

El procedimiento anterior aplicado a las demás capas mostró que:

En la *capa superficial*, se obtuvieron diferencias entre el 0.3 y 1 nm del valor inicial ajustado con el primer método, es decir, en el intervalo de 2.5-8 % del espesor de la capa y la máxima variación de las fracciones relativas las microestructuras están entre el 2% y el 12%.

En la *zona de crecimiento* la incertidumbre en el espesor estaría entre 0.1 nm y 7 nm, es decir, entre 0.5 – 35% del espesor de la capa y la máxima variación en las fracciones relativas estaría en el intervalo de 1% al 9%.

En la *capa de incubación* la variación en el cálculo del espesor esta entre 0.1 nm y 5 nm, es decir, entre 0.7 – 23 % del espesor de la capa y la máxima variación en las fracciones relativas esta entre el 1% y el 9%.

La Tabla 6.4 muestra la comparación entre los espesores de las capas delgadas obtenidos por perfilometría y mediante el modelo óptico de EMA.

Muestra	$d_{\text{perfilom.}}(\text{nm}) \pm 5\text{nm}$	$d_{\text{EMA}}(\text{nm}) \pm 1\%$
530pa	53	49.3
627p (CHV)	50.5	53.2
327p(SCP)	27.5	30.4
619p	27	31.5
620p	45	52.6
116n	49	42.4
115n	58.5	56.3
529n(SCP)	46.5	49
330n	105	102
905nb	61.4	59

Tabla 6.4 *Espesor total de las capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{c-Si:H}$ depositadas por HWCVD*

6.4 Constantes ópticas de capas delgadas dopadas tipo p y n de $\mu\text{c-Si:H}$

A continuación se presenta el cálculo de constantes ópticas (n , α , y E_g) de capas delgadas de $\mu\text{c-Si:H}$.

Los valores de n y k utilizados en esta sección han sido extraídos del Manual de Contantes Ópticas [Palik 1998] u obtenidos a partir de las funciones pseudo eléctricas $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle + i\langle \epsilon_2 \rangle$ publicadas por otros grupos [Jellison 1993].

La base de datos de constantes ópticas disponible para la modelización de las capas delgadas estudiadas en sección incluye valores de $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ para c-Si con tres tamaños de grano diferentes y $\alpha\text{-Si}$ hidrogenado.

El Software utilizado para la simulación de los espectros de transmitancia y reflectancia obtiene el cálculo final de $\alpha(\lambda)$ a partir de la expresión numérica presentada en la ref. [Summonte 1993], la cual depende de n_{film} , k_{film} , d_{film} , n_{subs} , n_{air} .

Las Figuras 6.5 y 6.6 muestran los índices de refracción $n(\lambda)$ y coeficientes de extinción $k(\lambda)$ en las regiones de *incubación*, *zona de crecimiento* y *superficie* obtenidos a partir de medidas de transmitancia y reflectancia de capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{c-Si:H}$ depositadas mediante HWCVD y aplicando el modelo de EMA [Centurioni 2005].

Capas dopadas tipo p de $\mu\text{-Si:H}$

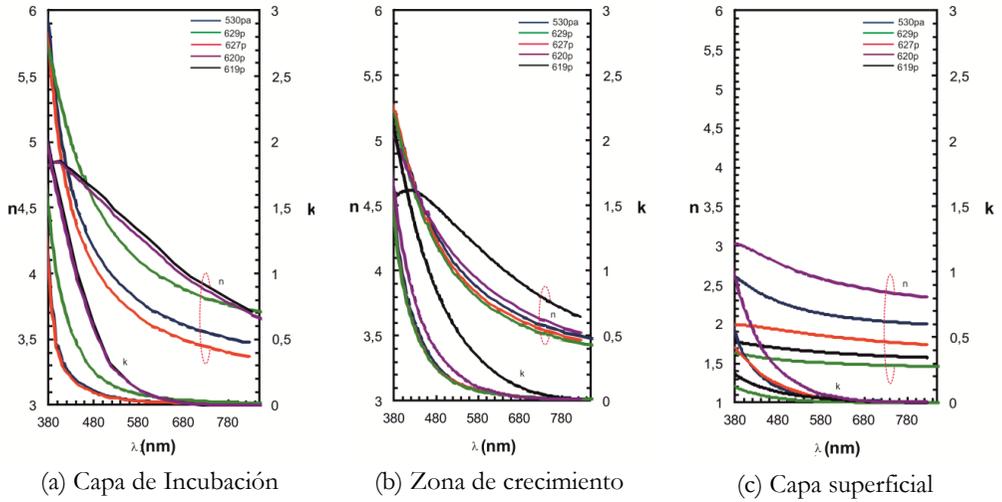


Figura 6.5 Índices de refracción y coeficientes de extinción en la región de incubación, zona de crecimiento y superficie de capas delgadas dopadas tipo p de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD

Capas dopadas tipo n de $\mu\text{-Si:H}$

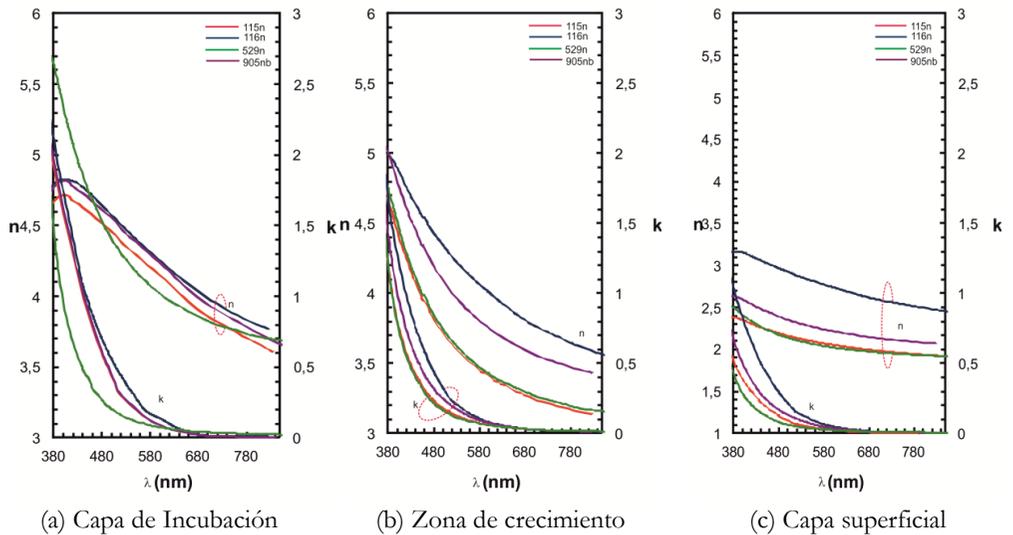


Figura 6.6 Índices de refracción y coeficientes de extinción en la región de incubación, zona de crecimiento y superficie de capas delgadas dopadas tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD

Ya que los valores del coeficiente de absorción obtenidos mediante la

aplicación del modelo de EMA no son totalmente fiables en la región sub-gap debido a que el gap óptico del $\mu\text{-Si:H}$ es indirecto, además de que este puede estar influenciado por la presencia de colas de banda u otros estados localizados en el gap. Por otra parte, se realizaron medidas de Espectroscopia de Deflexión Fototérmica (PDS) en algunas muestras estudiadas los resultados obtenidos, permitieron validar los cálculos de $\alpha(E)$ a energías superiores o iguales a 2.5 eV.

La Figura 6.7 muestra algunos de los resultados obtenidos en capas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$.

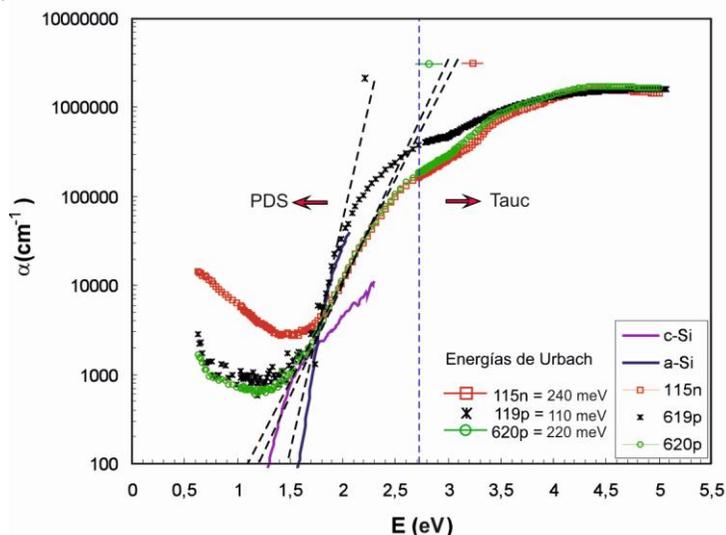


Figura 6.7 Coeficiente de absorción en función de la energía y energías de Urbach de capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD obtenido a partir de medidas de PDS y del modelo óptico de EMA

En la Figura 6.7 se observa que los coeficientes de absorción indican que las muestras 620p y 115n presentan características de microcristalinidad y la muestra 619p se presenta como la más amorfa.

Las energías de Urbach obtenidas para estas capas delgadas fueron de 110 meV para la capa más amorfa y 220 y 240 meV para las capas más microcristalinas.

6.5 Análisis microestructural de capas delgadas dopadas tipo p y n de $\mu\text{-Si:H}$

En este apartado se intentarán correlacionar los resultados obtenidos con el modelo óptico de EMA, frente a los resultados obtenidos con técnicas de caracterización estructural de las capas delgadas tales como AFM, espectroscopia Raman y TEM.

6.5.1 AFM

En las Figuras 6.3 y 6.4 se mostraron los mejores ajustes de los espectros de transmitancia y reflectancia de las capas dopadas tipo *p* y tipo *n* estudiadas utilizando el modelo de rugosidad presentado en la sección (4.3.3) del cap. 4.

La Tabla 6.5 muestra un cuadro comparativo entre la microestructura de la capa superficial de las muestras *p* y *n* estudiadas mediante el modelo óptico de EMA y la rugosidad R_{p-v} obtenida con (AFM).

Maestro	Modelo Óptico de EMA vs. AFM					
	$d_{\text{Superficial-EMA}}(\text{nm})$	$f_c(\%)$	$f_o(\%)$	$f_i(\%)$	$\sigma_{\text{rms}}(\text{nm})$	$R_{p-v}(\text{nm}) \pm 1\%$
530pa	7	35	7	58	2.6	6.4
627p(CHV)	11.5	15	25	60	2.9	9.7
329p	10	15	10	75	2.8	7.6
619p	2.5	8	20	72	1.2	2.5
620p	14.5	24	28	48	3.1	12.1
116n	14.3	38	28	43	3.4	13.7
115n	8	20	60	20	2.9	8.3
529n	12.4	38	2	60	3.4	16.3
330n	17	22	35	43	3.5	19.4
905nb	14.5	28	56	16	3	11.4

Tabla 6.5 Comparación entre la microestructura de la superficie de capas delgadas dopadas tipo *p* y tipo *n* de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD, y la rugosidad pico valle R_{p-v} medida por AFM

Según los valores del espesor obtenidos con el modelo óptico para la capa superficial siguiendo el modelo de rugosidad mostrado en la sección 4.3.3 resulta más adecuado contrastar dichos resultados con rugosidad R_{p-v} obtenida por AFM mostrados en la Tabla 6.5 ya que la rugosidad rms (σ_{rms}) de estas capas es muy baja ($1.2 \text{ nm} \leq \sigma_{\text{rms}} \leq 3.5 \text{ nm}$).

Si imaginamos la sección transversal de la muestra en la región delimitada por el espesor de la denominada *capa superficial* veríamos que, según el modelo de rugosidad usado en estas muestras, la densidad de microcavidades estaría distribuida desde la superficie hasta el final del espesor de dicha región, es decir, que se tienen en cuenta los defectos estructurales desde la superficie hasta la interfaz con la otra región de la muestra.

Este ejemplo, se ajusta mucho mejor a la definición de la rugosidad R_{p-v} , ya que esta da información de la distancia entre el pico más alto de la región estudiada al valle más profundo, lo cual concuerda correctamente con la idea del espesor de la capa superficial estudiado con el modelo de óptico EMA. Contrario a esto ocurre con la σ_{rms} , cuyos valores en estas capas “muy delgadas” al ser tan pequeños no son comparables con lo obtenido en el modelo óptico.

Este mismo resultado se observó en las muestras de ZO y AZO estudiadas en el cap. 5

De la Tabla 6.5 se puede inferirse que la elevada densidad de microcavidades en superficie, la geometría y el tamaño de los cristales presentes en la capa y posiblemente la oxidación en las fronteras de dichos cristales con el material amorfo pueden llegar a justificar tanto la forma como la baja intensidad y desplazamiento de los picos de reflectancia en la región UV (Figuras 6.3 y 6.4); algunas de estas características microestructurales se analizarán más en detalle con técnicas de microscopía.

6.5.2 Raman

En vista de que las capas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ estudiadas en el presente trabajo presentan espesores inferiores a 60 nm y que la contribución de la fracción cristalina parece ser bajo según lo observado en espectros de reflectancia, cuantificar su fracción cristalina mediante espectroscopia Raman parece ser una tarea complicada. Aquellos cristales presentes en la capa inmersos en la matriz amorfa podrían tener un tamaño inferior a 10 nm y distancias de separación media grandes, de manera que la cuantificación de la cristalinidad en la capa sería difícil, ya que el intervalo de tamaños mencionado estaría en el límite de la detectividad técnica [Iqbal 1982].

El volumen de material excitado en la muestra depende de la profundidad de colección Raman (RCD) para el láser usado, que depende del coeficiente de absorción α según

$$RCD = \frac{1}{\alpha} \quad 6.1$$

En nuestro caso, con un láser de $\lambda_{\text{laser}} = 514$ nm, el RCD será del orden de 100 nm para $\alpha\text{-Si:H}$ y de 300 nm para $\mu\text{-Si:H}$ [Droz 2003], con lo cual, el espectro Raman de las muestra estudiadas presentará la contribución cristalina/amorfa de todo el espesor de la capa.

Para comparar el factor de cristalinidad (χ_c) obtenido a partir del espectro raman y la fracción cristalina promedio (\bar{f}_c) obtenida a partir del modelo óptico de EMA, deberá conocerse las microestructuras promedio de las capas estudiadas; estas se obtuvieron a partir de las fracciones relativas promedio de los materiales involucrados en las capas delgadas las cuales fueron determinadas con los pesos relativos de las fracciones cristalinas por capa (*incubación, zona de crecimiento y superficie*) y del espesor de cada una de ellas.

Las medidas Raman se realizaron midiendo a través del substrato transparente de vidrio y midiendo a través de la capa y se obtuvieron idénticos resultados debido a que el espesor de las capas se encuentra en el mismo orden del RCD.

En la Tabla 6.6 se muestra la microestructura promedio de las capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD frente a la medida del factor de cristalinidad (χ_c) del mismo grupo de muestras, determinada mediante

medidas de Espectroscopia Raman y realizando la deconvolución de los espectros siguiendo el método descrito en la sección (3.3) [Klein 2005].

Muestra	Microestructura promedio M. Óptico EMA				Raman
	$d_{\text{Total-EMA}}(\text{nm}) \pm 1\%$	\bar{f}_c (%)	\bar{f}_a (%)	\bar{f}_v (%)	χ_c (%)
530pa	49.3	77.3	7.5	15.2	2
627p(CHV)	53.2	73.1	7.8	19.1	2.3
329p	30.4	59.3	5.8	34.9	0
619p	31.5	1.7	84.9	13.4	0
620p	52.6	33.7	49.0	17.3	0
116n	42.4	45.6	39.3	18.0	2
115n	56.3	37.8	46.9	15.4	0
529n	49	69.0	1.3	29.0	8
330n	102	74.5	10.7	14.8	*S.R
905nb	59	32.7	57.7	9.5	3

*S.R. Sin Medida Raman

Tabla 6.6 Comparación entre la microestructura promedio de capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD, y la medida de la fracción cristalina con Espectroscopia Raman

La Figura 6.8 se muestran algunos de los espectros Raman de capas dopadas estudiadas en el presente trabajo. El resto de capas mostraron espectros muy similares.

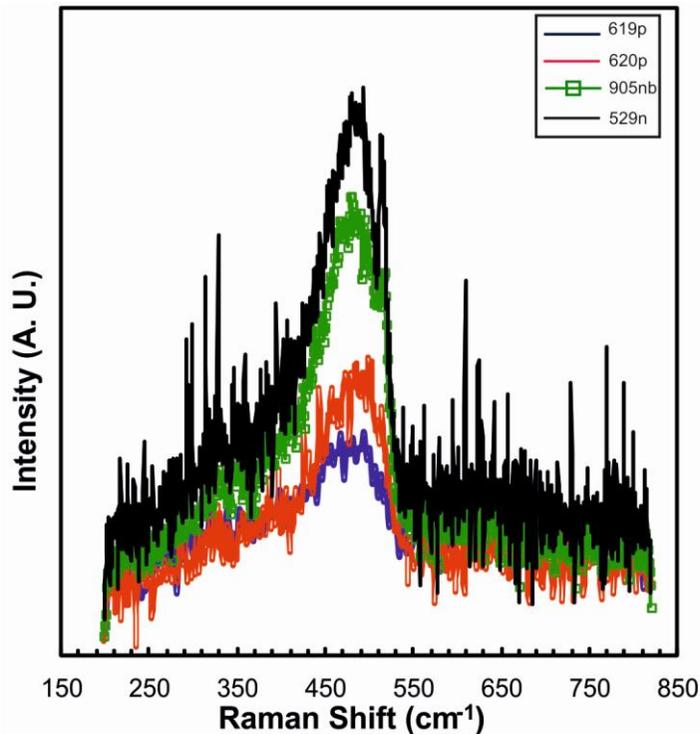


Figura 6.8 Espectros Raman de capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por HWCVD

En la Figura 6.8 el pico Raman ubicado en 480 cm^{-1} (correspondiente a la contribución amorfa) es claramente visible para todas las muestras. En las capas tipo p solo se observa un ligero cambio en la intensidad del pico correspondiente a la fase amorfa. Por otra parte, el pico ubicado a 520 cm^{-1} es visible para las muestras 529n y 905nb, deduciéndose para estas muestras un factor de cristalinidad de $\chi_c=8\%$ y 3% , respectivamente.

A pesar de la ausencia de contribución apreciable a 520 cm^{-1} en los espectros Raman de las muestras 329p, 619p, 620p y 115n, lo cual se traduce en un factor de cristalinidad nulo, los valores de la conductividad en oscuridad (σ_D) presentados en la Tabla 6.2 indican claramente la presencia de una cierta fase cristalina, como mínimo en la 329p, 619p y en la 115n, y con un poco más de reservas en la 620p. Por el contrario, la conductividad de la muestra 530pa indicaría una estructura amorfa, mientras que el factor de cristalinidad obtenido de espectroscopia Raman es de un 2% .

Cabe remarcar las diferencias entre la ($\bar{\chi}_c$) obtenida con el modelo óptico de EMA [Centurioni 2005] y el factor de cristalinidad determinado con espectroscopía Raman (ver Tabla 6.6). Allí se muestra que la ($\bar{\chi}_c$) varía entre $1-77\%$, en contraste con los valores de espectroscopia Raman que están en el intervalo de $0-8\%$ los cuales son muy bajos, si tenemos en cuenta la presencia de picos de cristalinidad en la región UV de los espectros de reflectancia de todas las muestras. La única variable en este caso el tamaño de los cristales presentes en estas no contribuye a la señal raman.

Tanto la conductividad eléctrica medida en estas capas delgadas (Tabla 6.2) como los resultados de la caracterización óptica presentados en esta tesis o los resultados de elipsometría de trabajos anteriores, indican que forzosamente deben tener una cierta fracción cristalina.

6.5.3 TEM y HRTEM

Con la utilización del modelo óptico propuesto por Centurioni basado en EMA, se ha obtenido una primera idea de la microestructura de la capa y de la variación de las composiciones de los materiales en función del espesor de la misma. Sin embargo, tal como se mencionó previamente, es importante corroborar estos cálculos contrastándolos con una técnica de análisis que muestre cualitativamente dicho perfil de la capa.

Por este motivo, se prepararon secciones transversales de algunas de las capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{c-Si:H}$ estudiadas en este trabajo para ser caracterizadas mediante TEM y HRTEM.

Esta preparación se realizó siguiendo el procedimiento descrito en las técnicas de caracterización estructural, Cap. 3. sec. (3.5). Sin embargo, para evitar la

recristalización de las capas delgadas, la última fase de preparación de las muestras para TEM consistente en el adelgazamiento iónico se realizó a baja temperatura ya que, de no ser así, durante el ataque con iones de Ar^+ podrían alcanzar temperaturas superiores a la de depósito (T_s).

Las imágenes de HRTEM fueron obtenidas con un Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución Jeol J-2100.

La Figura 6.9 muestra las secciones transversales de obtenidas por TEM de las capas delgadas dopadas tipo p de $\mu\text{-Si:H}$.

Capas delgadas dopadas tipo p de $\mu\text{-Si:H}$

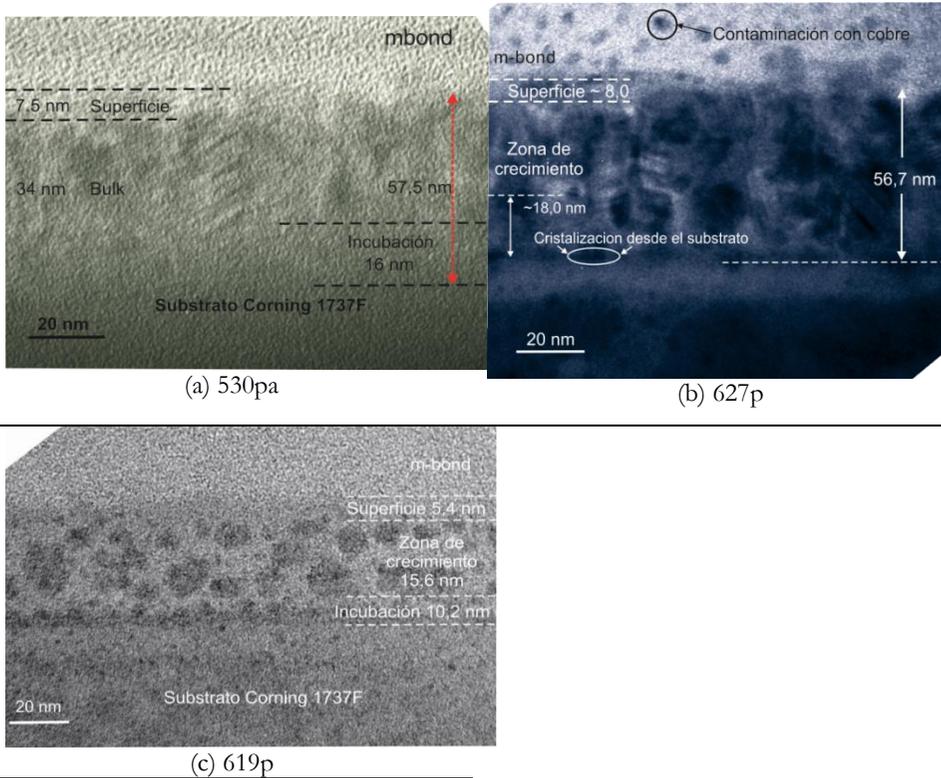


Figura 6.9 Secciones transversales de imágenes de TEM de capas delgadas dopadas tipo p de $\mu\text{-Si:H}$ obtenidas por HWCVD (ver Tabla 6.1 para una descripción de las muestras)

Al analizar el caso de las capas dopadas tipo p encontramos que en todas las muestras hay presencia de fracción cristalina en la fase de incubación. Resaltamos el caso de las muestras 530pa y 627p.

En el primero de ellos, correspondiente a la muestra 530pa, la imagen de la sección transversal, Figura 6.9(a), no ofrece más información que el espesor de la capa, y la presencia de cúmulos de cristalización en la *zona de crecimiento* y *superficie*.

La heterogeneidad en el espesor en algunos sectores de la capa delgada no es debida a la sobreexposición de la muestra al adelgazamiento iónico durante la última fase de preparación para TEM, ya que se ha seguido un estricto control del tiempo y de los ángulos de ataque, acompañados de la revisión óptica de la capa al finalizar cada proceso. La técnica de preparación que hemos utilizado en las imágenes de TEM permite tener una región electrotransparente amplia, de manera que podamos analizar las características de la capa en diferentes sectores. En consecuencia, el cráter o cavidad obtenida como producto del adelgazamiento iónico afectó en todos los casos únicamente la región demarcada por la cola (*m-bond*) usada para enganchar las muestras.

En la sección transversal obtenida, la presencia de cristales cerca de la interfaz sustrato/capa no es del todo evidente, en contraste con lo sugerido por el estudio óptico de EMA. Para salir de dudas se realizó una difracción de electrones a 5 nm del sustrato.

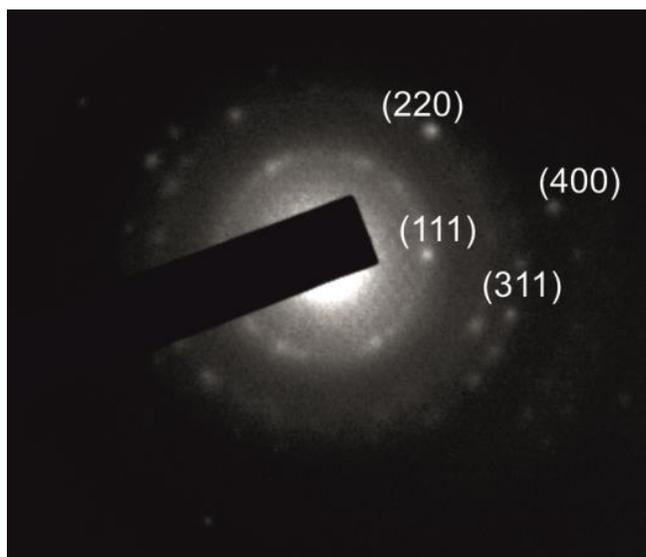


Figura 6.10 Patrón de difracción (DP) de electrones de la muestra dopada tipo *p* de $\mu\text{-Si:H}$ (530pa).

En el patrón de difracción (DP) de la Figura 6.10 se observan algunos anillos que identifican la policristalinidad en esa región, así mismo, se observan algunos cristales con las orientaciones (111), (220), (311) y (400) características del c-Si.

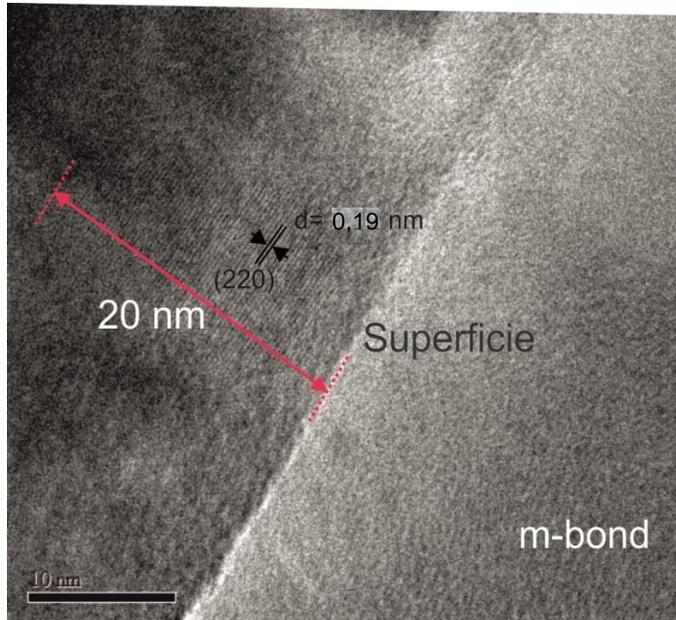


Figura 6.11 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la muestra dopada tipo p de $\mu\text{-Si:H}$ (530pa) obtenida con 400 mil aumentos.

La imagen de alta resolución de HRTEM (Figura 6.11) obtenida a 400000 aumentos demostró en toda la región observada franjas de red cristalina con orientación (220) y espaciados atómicos característicos del c-Si. En una región de 20 nm de espesor, medidos desde la superficie hacia el interior de la capa se observaron cristales con un tamaño longitudinal de 6-7 nm aproximadamente, y una distancia de separación promedio de 9 nm.

En el caso de la muestra 627p (ver Figura 6.9-b), depositada mediante el mecanismo de *CHV*, se observó cristalización desde el sustrato y supresión de la fase amorfa en la región de incubación de la capa. A favor de este resultado, a 300000 aumentos se observó la presencia de una capa cristalina de espesor 3-4 nm. A partir de este espesor se observó la formación de estructuras cristalinas de mayor tamaño en las cuales se reconocen franjas de red cristalina características del c-Si.

Por otra parte, se observó además que el espesor de la capa delgada obtenido a partir de la medida directa de la imagen de TEM (Figura 6.12 es similar al calculado a partir del modelo óptico de EMA, $d_{\text{EMA},627p} = 53.2 \text{ nm}$ $d_{\text{TEM},627p} = 56.7 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$, lo cual muestra que la simulación óptica se ajusta bien a la medida real de la capa. Así mismo la imagen confirma la formación de estructuras columnares cónicas propias del silicio cristalino.

La Figura 6.12 muestra una imagen de HRTEM a 300000 aumentos de la capa delgada 627p, en la cual se observa la presencia de cristales de Si en la interfaz sustrato/capa.

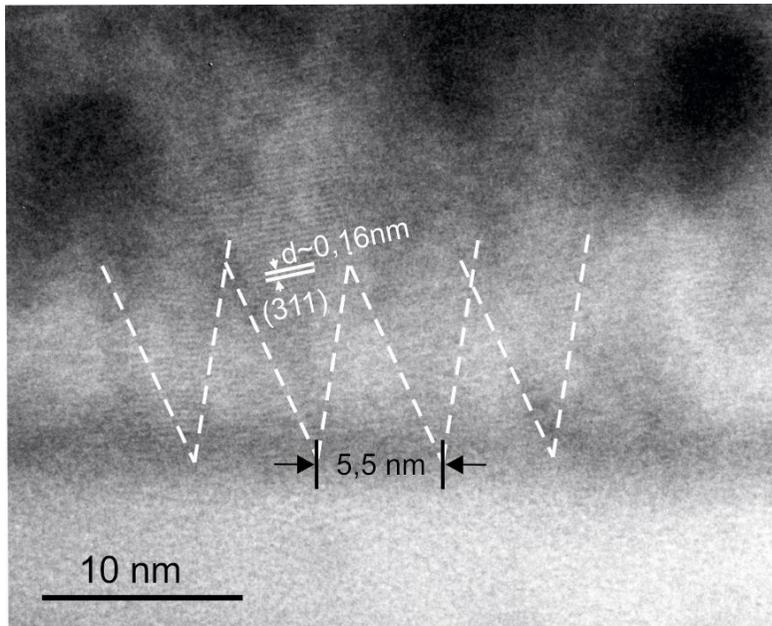
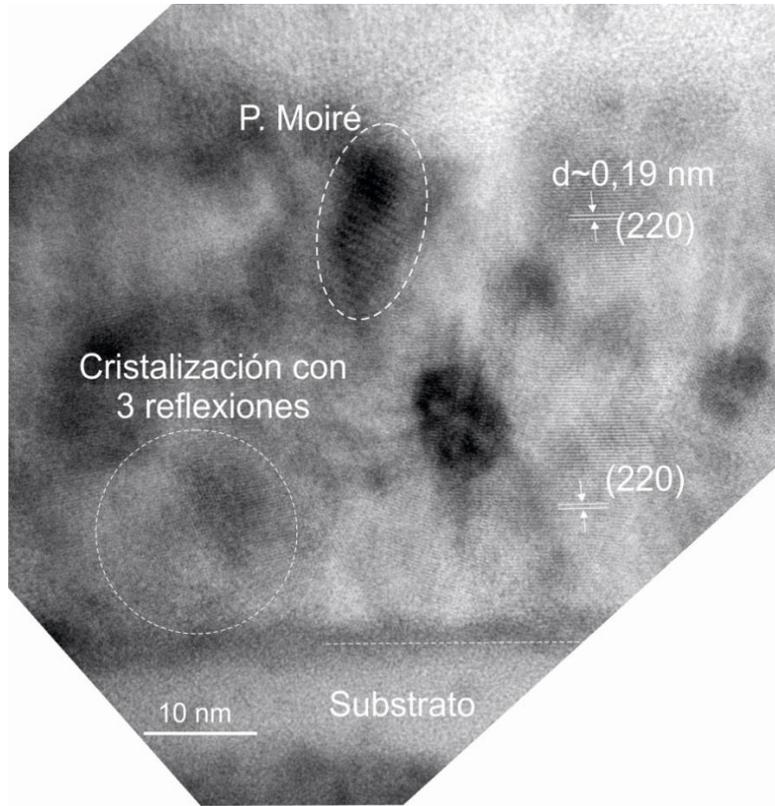


Figura 6.12 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la capa delgada de $\mu\text{c-Si:H}$ dopada tipo p (627p)
Formación de estructuras cristalinas cónicas en la interfaz capa delgada/Substrato.

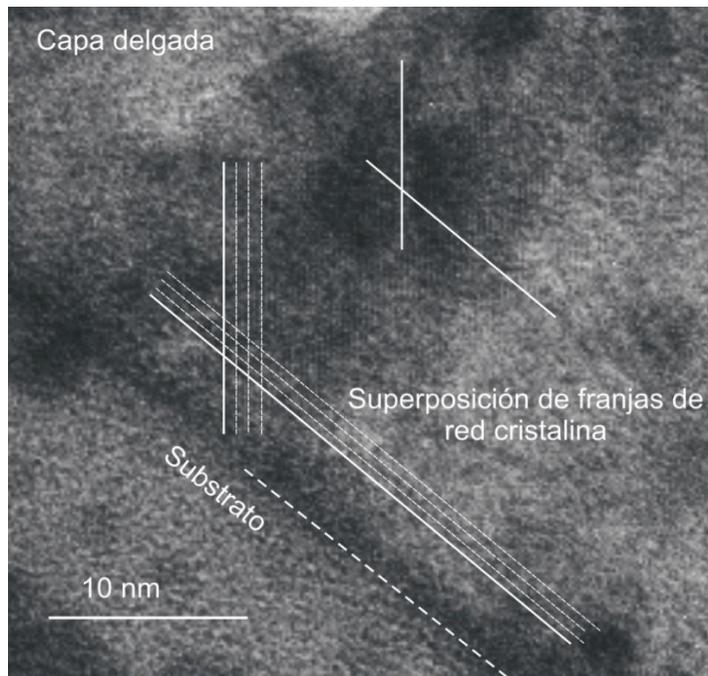
En la imagen se observa la formación de cristales con estructura cónica separados entre sí una distancia aproximada de 5.5 nm; y franjas de red cristalina con espaciado atómico 0.16 nm aproximadamente, correspondientes a la orientación (311) característica del Si [Natl. Bur. Stnd. 1976].

La baja concentración de cristales en superficie contrasta con la alta densidad de los mismos, sea en la primera etapa de crecimiento de la capa delgada (*zona de incubación*) como en la *zona de crecimiento*. Esta característica es consistente con los resultados obtenidos a través del modelo óptico de EMA, cuya microestructura se presentó en la Tabla 6.3, la cual confirma la fiabilidad de los resultados ópticos.

Las imágenes de HRTEM presentadas en la Figura 6.13 fueron obtenidas a 250000 y 300000 aumentos. En ellas se aprecian los planos atómicos que indican la presencia de cristales con orientación (220), con el espaciado atómico característico de la estructura cristalina del Silicio [Natl. Bur. Stnd. 1976], ver Figura 6.13(a).



(a)



(b)

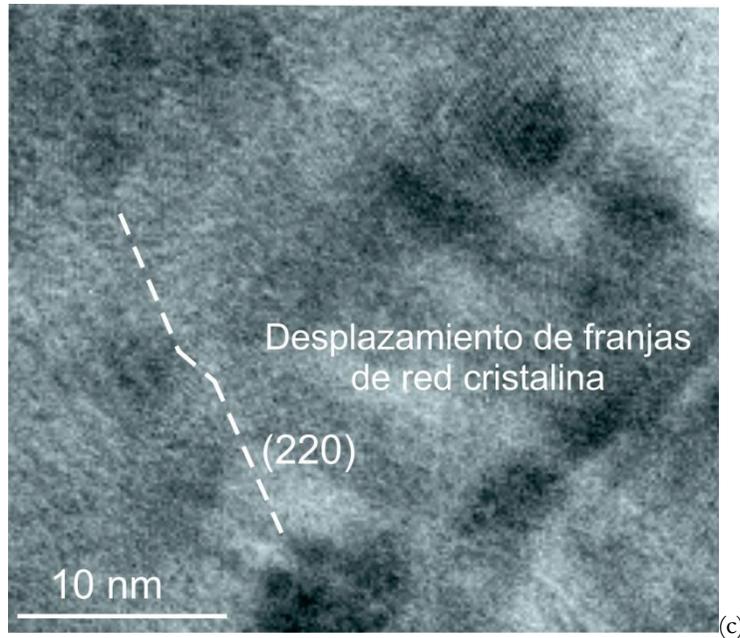


Figura 6.13 Secciones transversales de alta resolución de TEM de la muestra dopada tipo *p* de $\mu\text{c-Si:H}$ (627p). (a) Planos atómicos observables en la zona de crecimiento y cerca del sustrato de la capa delgada, (b) Superposición de planos cristalinos a partir de la formación de cristales desde el sustrato, (c) Defectos en la microestructura de la estructura de la capa delgada asociados al desplazamiento de planos cristalinos.

De otro lado, se observaron algunos defectos en la capa delgada, particularmente en la Figura 6.13(a) se observan patrones de Moiré en un perímetro o ‘isla’, lo cual mostraría la presencia de una dislocación que ha “nucleado”, sea por tensión superficial o por stress entre los cristales formados en la capa delgada, o superposición de planos cristalinos en dicha región.

En las imágenes mostradas en la Figura 6.13 (b y c), también se observa la presencia de patrones de Moiré que pudieron surgir por interferencia con otras franjas de red cristalina con diferente orientación aunque los cristales presentes en la capa delgada no estuvieran en contacto o también, por pequeñas dislocaciones o desplazamientos en las franjas de red cristalina.

Finalmente, en la Figura 6.9(c) que corresponde a la muestra 619p, pueden observarse nanocristales inmersos en la matriz amorfa; dichos cristales presentaron tamaños promedio entre 2 y 4 nm y una distancia de separación L_c en el intervalo de 3 a 6 nm. Se observa también que el espesor identificado para las fases de *incubación*, *zona de crecimiento* y *superficie* es muy cercano al obtenido mediante el método óptico de EMA, esto es, $d_{\text{EMA},619p} = 31.5 \text{ nm} \pm 1\%$ y $d_{\text{TEM}619p} = 31.2 \text{ nm}$. Por último, la muestra presenta una elevada porosidad y baja densidad de cristales en superficie

Los resultados obtenidos a mediante HRTEM son consistentes con lo previsto por F. Villar con la utilización de *CHV* como estrategia para inhibir la formación de una fase de incubación amorfa en capas delgadas dopadas tipo *p* de $\mu\text{c-Si:H}$

[Villar 2010]. Al utilizar condiciones de depósito *SCP* (*sin calentamiento previo*) resultaba complicado crecer material nc-Si:H desde el sustrato, y cuando se lograba (en condiciones muy extremas) se obtenían capas con alta porosidad, lo que conllevaba a una rápida oxidación y al deterioro de las propiedades eléctricas de las muestras.

La Figura 6.14 muestra las secciones transversales de las capas dopadas tipo *n* de $\mu\text{c-Si:H}$.

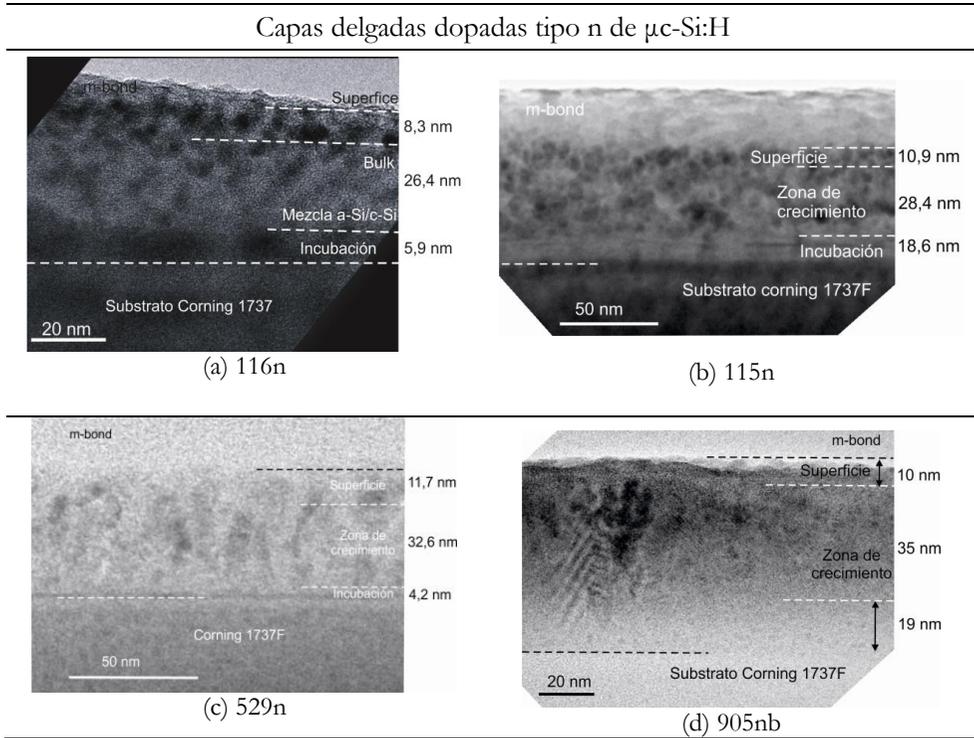


Figura 6.14 Secciones transversales de imágenes de TEM de capas delgadas dopadas tipo *n* de $\mu\text{c-Si:H}$ obtenidas por *HWCV*D (ver tabla 6.1 para una descripción de las muestras)

Las micrografías obtenidas permiten afirmar que:

La simulación teórica de los espectros de transmitancia y reflectancia y la microestructura obtenida, (ver Tabla 6.3) muestra que la *fase de incubación* tiene un espesor aproximado de $4.6 \text{ nm} \pm 1\%$ y un 88% de fase cristalina. La sección transversal de TEM (Figura 6.14-a) muestra una *fase de incubación* de 6 nm, y cristalización desde el sustrato.

Ya en la *zona de crecimiento* se observa una disminución de la fracción cristalina y un aumento en la fracción amorfa. El DP en esta región, presentado en la Figura 6.15, confirma la presencia de anillos difusos propios del silicio amorfo, y cristales con orientaciones (111) y (220) predominantemente, que indican que la capa delgada tiene una orientación anisotrópica y columnar.

La capa *superficial* de la muestra presentó un espesor de 8.3 nm y cúmulos de cristales con tamaños entre 2 – 3.5 nm y distancia de separación en torno a 2-6 nm.

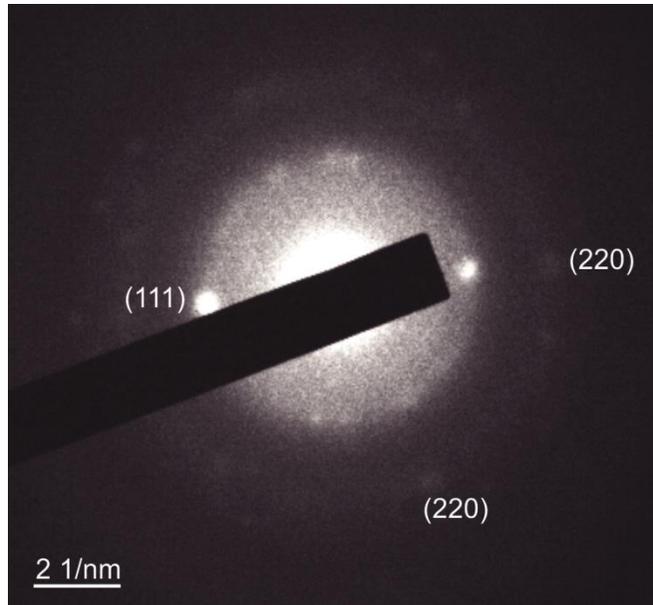


Figura 6.15 DP de la muestra dopada tipo n de μ -Si:H (116n).

Los resultados mostrados anteriormente son similares a los publicados en la ref. [Rizzoli 2001], donde se observa que el proceso de cristalización de las capas delgadas se inicia desde el sustrato y se muestra la formación de nanocristales, cuyo tamaño se incrementa notablemente en la *zona de crecimiento* y en la *superficie* de la capa delgada.

Caso contrario ocurre en las muestras 115n y 905nb, Figura 6.14(b y d), en las cuales se observa una amplia zona de incubación amorfa.

En la muestra 905nb (Figura 6.14 (d)) la zona de incubación amorfa tiene un espesor aproximado de ~ 20 nm. A partir de este espesor se observa la presencia de nanocristales, que coexisten en la *zona de crecimiento* con una fase amorfa.

A un espesor de 15 nm y 20 nm medidos desde la superficie se observaron franjas de red cristalina características del c-Si; algunas de estas corresponden a cristales con orientación (440) y (311), tal y como puede observarse en la micrografía de HRTEM mostrada en la Figura 6.16 obtenida a 300000 aumentos.

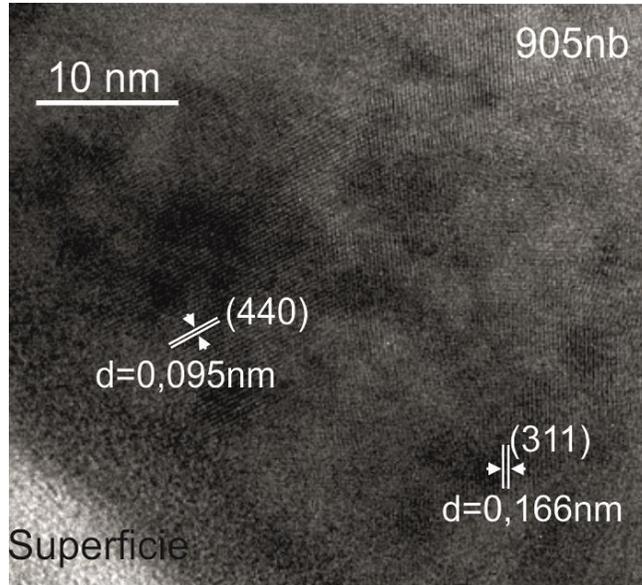


Figura 6.16 *Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la muestra dopada tipo n de $\mu\text{c-Si:H}$ (905nb).*

Finalmente, la muestra 529n (Figura 6.14 (c)) presenta una elevada densidad de cristales en toda la capa, y cuya presencia es ya notable desde la interfaz con el substrato, tal y como se aprecia en la imagen de HRTEM, (Figura 6.17).

En la Figura 6.17 mostrada a continuación además de la cristalización desde el substrato, se observan franjas de red cristalina con espaciados propios de cristales con orientación (311) característicos del Si.

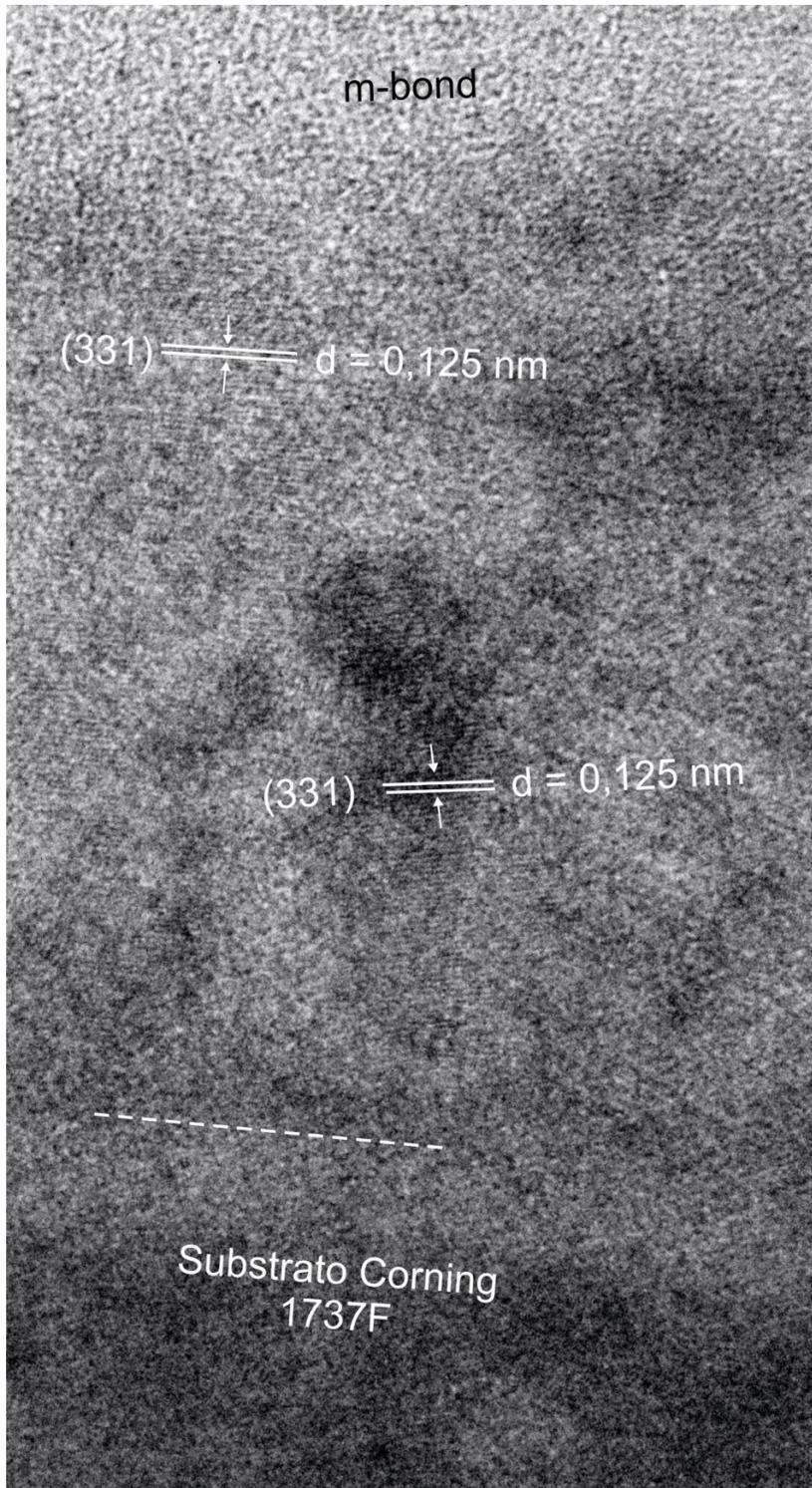


Figura 6.17 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la muestra dopada tipo n de $\mu\text{c-Si:H}$ (905nb).

En el caso de la muestra 905nb, algunos de los cristales presentan una estructura cónica característica de la configuración morfológica del silicio [Elzakker 2006, Elzakker 2007], como puede apreciarse en la Figura 6.18.

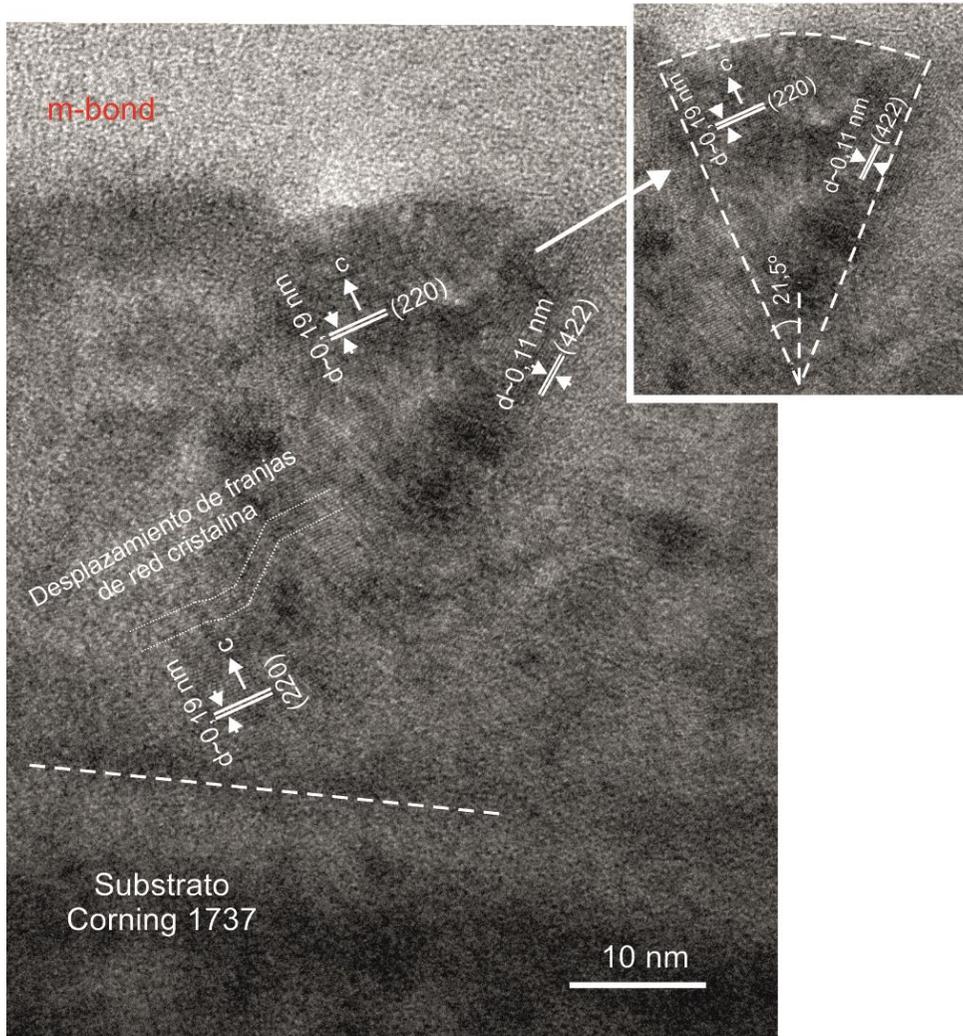


Figura 6.18 Sección transversal de alta resolución de HRTEM de la muestra dopada tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ (905nb).

Estas estructuras cristalinas cónicas presentan un ángulo de 21.5° grados y una longitud vertical de 30 nm aproximadamente. Los nanocristales que conforman la estructura cónica cristalina mostraron franjas de red características del c-Si, con orientación (220) y espaciado atómico de 0.19 nm, el cual corresponde al pico principal del Si [Natl. Bur. Stnd. 1976]. Este tipo de orientación cristalina también se observó cerca de la interfaz con el substrato.

Finalmente, también se observan franjas de red cristalina con orientación (422) en las fronteras de los cristales con estructura cónica.

A través de este capítulo se observaron las características ópticas y las microestructuras de capas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{-Si:H}$ aplicando un modelo de medio efectivo de tres capas.

Los ajustes de los espectros de transmitancia y reflectancia permitieron no solo reconocer algunas características estructurales de las muestras, tales como, su naturaleza microcristalina; sino que además dichas características pudieron ser contrastadas con medidas de TEM validando así los resultados ópticos.

6.6 Referencias

- Abn 2003* Ahn J. Y., Jun K. H., Lim K. S. and Konagai M., Applied Physics Letters, 82 (2003)1718.
- Aspnes 1982* Aspnes D. E. Thin Solid Films 89 (1982)249
- Aspnes 1984* Aspnes D. E., Studna A. A. and Kinsbron E., Physical Review B, 29, (1984) 768.
- Bailat 2002* Bailat J., Vallat-Sauvain E., Feitknecht L., Droz C., Shah A., Journal of Non-Crystalline Solids 299-302, (2002) 1219
- Bardet 1996* Bardet E., Bourée J. E., Cuniot M, Diixmier J., Elkaim P., Le Duigou J., Middy A.R. and Perrin J., J.Non-Cryst. Solids 198-200 (1996) 867
- Bruggeman 1935* Bruggeman D. A. G., Ann. Phys. (Leipzig) 24 (1935) 636
- Brühne (2001)* Brühne K., Schubert M. B., Kohler C. and Werner J. H., Thin Solid Films, 395, (2001) 163
- Centurioni 2005* Centurioni E., Appl. Phys., 44, 35, (2005)7532
- Droz 2003* Droz C., “*Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells: Microstructure and Electrical Performances*”, Doctoral Thesis, IMT-Université de Neuchâtel, Chap.2 (2003)
- Elzakker 2006* Elzakker G. van, Tichelaar F. D. and Zeman M.; “*Layer by layer deposition of thin silicon films from hydrogen diluted silane*” Proceedings of the 9th STW Annual Workshop on Semiconductor Advances for Future Electronics and Sensors (2006) 465
- Elzakker 2007* Elzakker G. van, Tichelaar F. D., Zeman M.; Thin Solid Films, 515, (2007) 7464
- Fonrodona 2003* Fonrodona Turón M, “*Progress in Hot-Wire Deposited nanocrystalline silicon solar cells*”, Tesis Doctoral, Grup d'Energía Solar, Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona, Marzo (2003).

- Furukawa 1988* Furukawa S. and Miyasato T., Phys. Rev. B, 38, (1988) 5726.
- Grunsky 2006* Grunsky D., Kupich M., Schröder B., Proceedings of the Third International Conference on Hot-Wire CVD (Cat-CVD) Process, 501 (2006) 280
- Harbeke 1990* Harbeke G., Jastrzebski L., J. Electrochem. Soc., Vo. 137, No.2 (1990)696
- Hill 1995* Hill N. and Whaley K. B. “*Size Dependence of Excitons in Silicon Nanocrystals*”. Physical Review Letters, 75, (1995) 1130.
- Iqbal 1982* Iqbal Z. and Vepřek S., J. Phys. C: Solid State Phys., 15 (1982) 377
- Jellison 1993* Jellison G. E., Chisholm Jr., M. F., and Gorbatskin S. M., Appl. Phys. Lett., 62, 15 (1993)3348
- Kessels 2006* Kessels W. M. M., Hoefnagels J. P. M., Langereis E., Van de Sanden M. C. M., Thin Solid Films 501 (2006)88
- Klein 2005* Klein S., Finger F., and Carius R., J. Appl. Phys., 98(2005) 024905
- Natl.Bur.S 1976* Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, (1976) 35.
- Palik 1998* Palik E. D., “*Handbook of optical constants of solids*”, (Academic, 1998), Vol. I, II y III
- Peiró 1999* Peiró Redón D. “*Microcrystalline silicon obtained by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition for photovoltaic applications*”, Tesis Doctoral Grup d'Energia Solar, Departament de Física Aplicada i Optica, Universitat de Barcelona (1999).
- Prentice 2000* Prentice J. S. C., J. Phys. D 33,(2000) 3139
- Rath 1998* Rath J. K., Tichelaar F. D., Meiling H., Schropp R. E. I., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 507 (1998) 879.
- Rizzoli 2001* Rizzoli R, Summonte C, Plá J., Centurioni E., Ruani G., Desalvo A., Zignani F., Thin Solid Films, 383 (2001)7
- Schropp (2008)* Schropp R.E.I, Thin Solid Films, 403-405 (2008) 17
- Wronski 1977* Staebler D. L., Wronski C. R., Applied Physics Letters, 31, (1977) 292
- Stella 2010* Stella M., “*Study of organic semiconductors for device applications*”, Tesis Doctoral Universitat de Barcelona, Junio 2010
- Stradins 2006* Stradins P., Young D.L, Yan Y., Iwaniczko E., Xu Y., Reedy R.C., Branz H. M. and Wang Q., Appl. Phys. Lett, 89 (2006) 121921.

- Summonte 1993* Summonte C., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 297 (1993) 395
- Summonte 2008* Summonte C., Centurioni E., “*Comunicación interna*” (2008)
- Villar 2008* Villar F., Rojas F., Muñoz D., Antoni A., Escarré J., Asensi J. M., Bertomeu J. and Andreu J., “*Cyclically varying hydrogen dilution for the growth on very thin and doped nanocrystalline silicon films*” J. Mater. Res., Proceed. Lib. Spring (2008), Symposium A
- Villar (2010)* Villar López F., “*Dispositivos fotovoltaicos de capa delgada a baja temperatura*”, Tesis Doctoral, Grup d'Energia Solar, Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona, Marzo (2010)
- Voz (2001)* Voz Sánchez C., “*Thin film nanocrystalline silicon solar cells obtained by hot-wire CVD*” Tesis Doctoral, Grup d'Energia Solar, Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona (2001).

7 Microestructura de una célula solar tipo p-i-n de a-Si:H

En este capítulo se presenta un estudio de la microestructura de una célula solar tipo *p-i-n* de α -Si:H depositada mediante HWCVD. Se presentan resultados correspondientes a las capas individuales que forman el dispositivo y el estudio microestructural de la célula completa. Se estudió, en primer lugar, capas depositadas sobre sustrato plano y posteriormente sobre sustrato rugoso.

El estudio de la microestructura de las capas estudiadas se realizó a partir del análisis de las medidas ópticas mediante el modelo de medio efectivo [Centurioni-2005] y se correlacionaron con los obtenidos mediante microscopía electrónica SEM y TEM. Este proceso se llevó a cabo con el objetivo de comprobar la validez de las conclusiones extraídas del análisis óptico y para la identificación de algunas características especiales y defectos estructurales.

7.1 Modelos ópticos

La complejidad del modelo óptico utilizado para describir una célula solar en lámina delgada depende de si se tiene en cuenta o no la rugosidad de las interfaces. En un dispositivo real esta rugosidad no es despreciable ya que, precisamente, se utiliza esta rugosidad para aumentar la absorción óptica. [Schropp 1998].

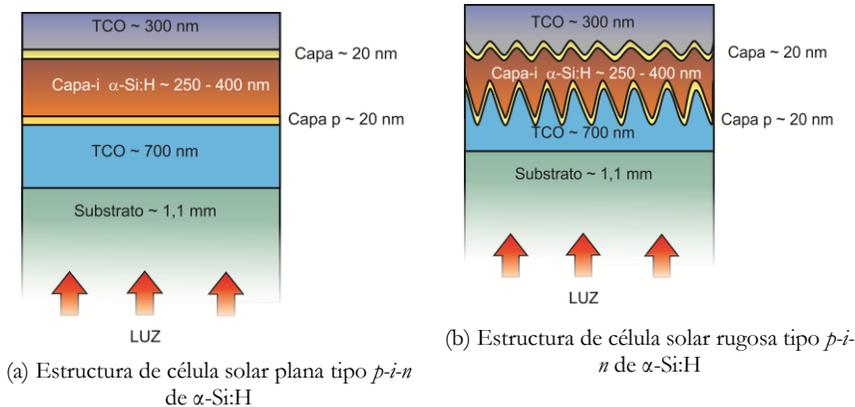


Figura 7.1 Esquema de células solares tipo *p-i-n* basadas en α -Si:H de interfaces (a) planas y (b) rugosas

El caso más simple, de células con interfaces planas (Figura 7.1(a)), puede solucionarse mediante el procedimiento general de óptica de capas delgadas [Pankove 1975, Born 1975, Manificier 1976, Szczyrbowski 1977, Swanepoel 1983, Swanepoel 1984, Martil 1992].

En el caso de sistemas de intercara rugosa (Figura 7.1(b)), la complejidad del modelo óptico utilizado depende del tamaño de la rugosidad (en comparación con la longitud de onda de la luz incidente). Para rugosidades pequeñas puede utilizarse el modelo de medio efectivo para describir la intercara rugosa y utilizar, después, el procedimiento utilizado para intercara planas. El caso de rugosidades grandes es, en general, un problema mucho más complejo que requiere la utilización de métodos numéricos más complicados: por ejemplo, modelos basados en elementos finitos. Este tipo de tratamientos están fuera del alcance de esta Tesis. En nuestro caso utilizamos el método simplificado implementado en el programa Optical 0.1.8 que consiste en introducir unos factores de dispersión para describir las intercara rugosas. Si el objetivo es analizar espectros de transmitancia o reflectancia especular, y no calcular las componentes difusas o la absorbancia total del dispositivo, esta descripción es una buena aproximación. Nuestro análisis está basado en este tipo de medidas y este modelo es, por lo tanto, suficiente.

7.2 Metodología

La simulación óptica de una célula solar basada en α -Si:H requiere, en principio, de un gran número de parámetros para describir las características de cada una de las capas delgadas que componen el dispositivo. En nuestro caso una complicación adicional se debe a la dificultad de obtener, mediante HWCVD, capas dopadas completamente amorfas (como se mencionó en el Capítulo 4 se buscó obtener capas en el límite amorfo/microcristalino sin incubación amorfa [Villar 2010]). Este hecho puede provocar variaciones en el perfil del índice de refracción y del coeficiente de absorción en función del espesor de las capas delgadas, lo que conlleva un mayor número de parámetros a tener en cuenta.

Para facilitar la simulación es útil disponer de las características ópticas de cada una de las capas que forman parte del dispositivo. De esta forma, se pueden utilizar los parámetros de las capas individuales como punto de partida en la simulación del dispositivo completo.

Los pasos seguidos son los siguientes:

- a. Depósito individual de capas delgadas en las mismas condiciones que se utilizan en la célula solar objeto de estudio.
- b. Medida de las propiedades ópticas y estructurales de las capas individuales.
- c. Simulación del comportamiento óptico de las capas individuales.
- d. Simulación del comportamiento óptico de la célula solar, utilizando como punto de partida los parámetros de las capas individuales.
- e. Comparación y confrontación de resultados con otras técnicas de análisis.

7.3 Descripción de las muestras

Las muestras estudiadas son:

- Capa *p* de α -Si:H depositada sobre vidrio *Corning 1737-F*.
- Capa *i* de α -Si:H depositada sobre vidrio *Corning 1737-F*.
- Substrato *Asahi-U*: SnO₂:F sobre vidrio
- Capa *p* de α -Si:H depositada sobre substrato *Asahi-U*
- Multicapa *p-i-n* de α -Si:H sobre substrato *Asahi-U*
- Célula solar *p-i-n* completa: substrato *Asahi-U*/*p-i-n*/TCO/Ag

En la Figura 7.2 se muestra el esquema gráfico de los distintos casos estudiados.

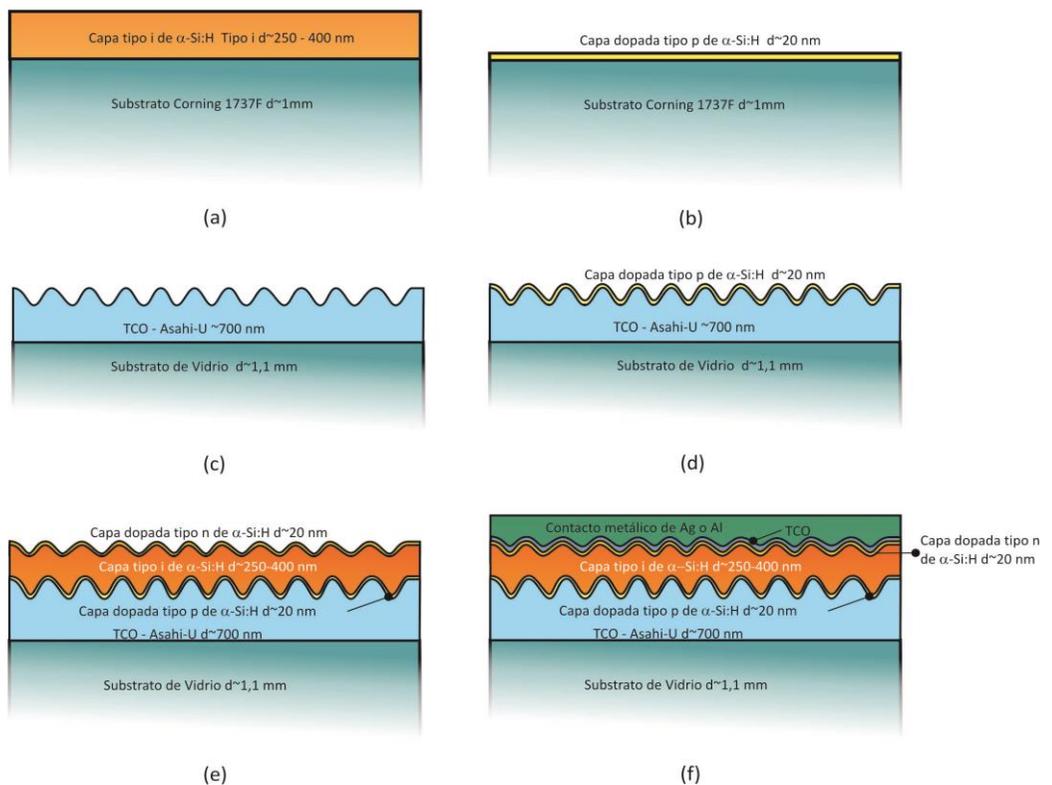


Figura 7.2 Esquema de la estructura de las distintas muestras estudiadas.

Las condiciones de depósito de la estructura *p-i-n* basada en α -Si:H depositada por HWCVD se muestran en la Tabla 7.1.

Estructura *p-i-n*

Capa p	
Filamento	Tungsteno ($\varnothing = 0,5$ mm)
No. de filamentos	1 - 2
Presión (Pa)	3
d_{s-f} (cm)	4
Φ_{SiH_4} (sccm)	3
Φ_{H_2} (sccm)	32,7
Φ_{TMB} (sccm)	8
D_H (%)	10 %
T_C (°C)	150
I_f (A)	12,5
Capa i	
Filamento	Tungsteno ($\varnothing = 0,5$ mm)
No. de filamentos	1 - 2
Presión (Pa)	3
d_{s-f} (cm)	4
Φ_{SiH_4} (sccm)	4,5
Φ_{H_2} (sccm)	21
T_C (°C)	200
I_f (A)	10,5
Capa n	
Filamento	Tungsteno ($\varnothing = 0,5$ mm)
No. de filamentos	1 - 2
Presión (Pa)	1
d_{s-f} (cm)	4
Φ_{H_2} (sccm)	15
Φ_{PH_3} (sccm)	2
D_{SiH_4} (%)	5%
T_C (°C)	140
I_f (A)	12,9

Tabla 7.1 Condiciones de depósito mediante HWCVD empleadas en la obtención de la célula solar *p-i-n* de *a-Si:H*

El óxido conductor transparente ($ZnO:Al$) que sucede a la unión *p-i-n* fue depositado mediante *RF-Magnetron Sputtering* con un contenido de Al_2O_3 del 1.0 wt% a temperatura 100°C siguiendo los parámetros de depósito presentados en la Tabla 5.1 del capítulo 5. El espesor estimado es de 40-60 nm.

Finalmente, para el contacto metálico posterior se utilizó una capa de plata depositada mediante evaporación. El espesor estimado es de 300 nm.

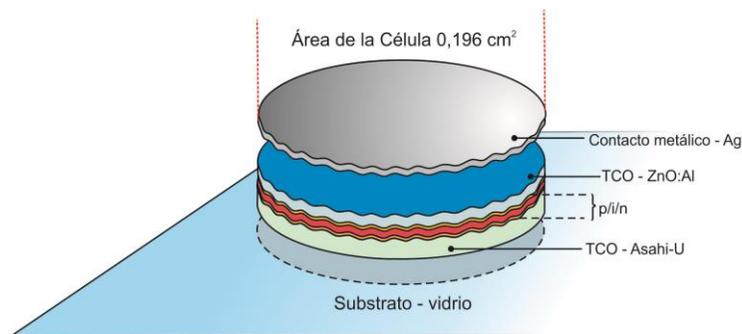


Figura 7.3 Esquema de la configuración y el tamaño de la célula solar tipo *p-i-n* de α -Si:H depositada por HWCVD

En cuanto a la célula solar, se utilizó un sustrato de $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ y se depositaron dispositivos con geometría circular de $0,196\text{ cm}^2$ de área. La configuración de la célula solar es: Asahi-U/*p-i-n*/ZnO:Al/Ag.

7.7 Caracterización óptica

Las muestras fueron caracterizadas ópticamente mediante medidas de transmitancia $T(\lambda)$ y reflectancia espectral $R(\lambda)$ en el intervalo espectral *Vis/NIR* (380 - 820 nm) con ayuda del espectrofotómetro *Perkin Lambda 950*, y un espectrofotómetro *Ocean Optics USB-2000*. Posteriormente fueron analizadas con el programa *Optical 0.1.8*.

A continuación se describen los principales resultados obtenidos.

7.7.1 Capas *p* e *i* de α -Si:H depositadas sobre *Corning 1737-F*

Para los casos (a) y (b) mostrados en la Figura 7.4 se realizaron medidas de $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ en el intervalo espectral *UV/Vis* iluminando por ambas caras de la muestra: desde la capa y desde el sustrato (ver Figura 7.4).

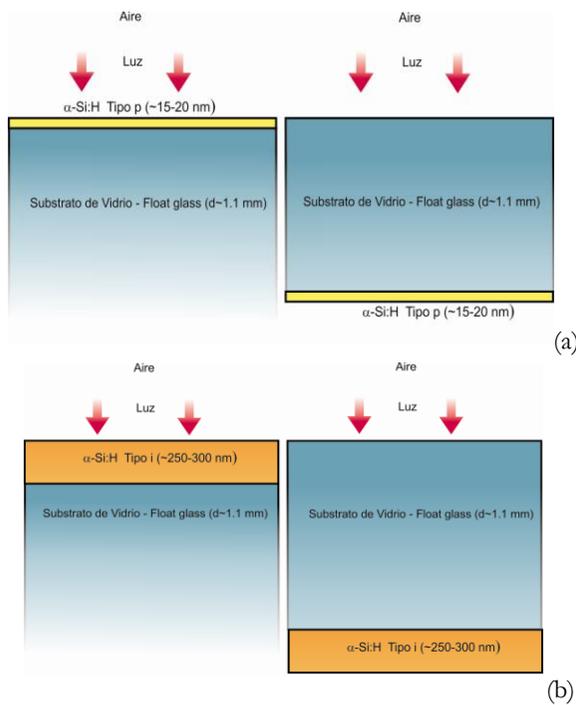


Figura 7.4 Iluminación por ambos lados para las medidas de transmitancia y reflectancia de las capas delgadas de *a-Si:H* depositadas sobre Corning 1737F: (a) Capa tipo *p*, (b) Capa tipo *i*.

La Figura 7.5 (a) y (b) muestra el ajuste de los datos experimentales $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ y el modelo microestructural deducido de dicho ajuste. Además se incluye en cada caso un gráfico en el que se representa la microestructura promedio obtenida a partir de las fracciones de silicio amorfo, microcristalino y de vacío de cada una de las tres regiones de la capa (incubación, crecimiento y superficie) ponderadas por los espesores de estas regiones.

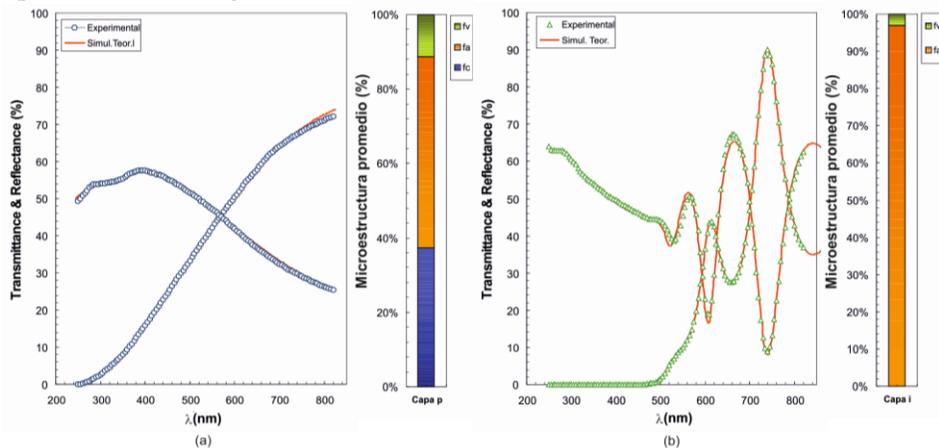


Figura 7.5 Valores experimentales y simulaciones teóricas de los espectros de transmitancia y reflectancia de capas delgadas *p* e *i* depositadas sobre Corning 1737F mediante HWCVD. (a) Capa tipo *p*, (b) Capa tipo *i*.

La capa p de α -Si:H (Figura 7.5(a)) fue simulada con el modelo de EMA utilizando una estructura de 3 capas: *superficie*, *zona de crecimiento* e *incubación* tal y como se explica en los capítulos 4º y 6º.

La capa i de α -Si:H (Figura 7.5 (b)) fue simulada con el modelo de EMA utilizando una estructura *monocapa*. Se trata de una capa de silicio amorfo intrínseca de espesor considerable (282 nm aprox.). En este caso no se esperan cambios estructurales demasiado significativos ya que, debido a su espesor, se trata de una capa mucho más compacta. Además la rugosidad es inferior a 10 nm. Tampoco se esperan cambios estructurales significativos durante la primera etapa de crecimiento de la capa, y la única variable estructural considerada fue la inclusión de una pequeña fracción de microcavidades no superior al 5 %, lo que ha permitido obtener un mejor ajuste entre los espectros experimentales y el simulado.

Del análisis realizado sobre la capa p se deduce que la capa delgada tiene un espesor aproximado de 14 nm \pm 1%, y una microestructura promedio constituida por un 51.4% de fracción amorfa, un 37.3% de fracción cristalina y un 11.3% de fracción de microcavidades.

La Figura 7.6 muestra la microestructura obtenida para la capa p de α -Si:H en la *zona de incubación*, la *zona de crecimiento* y la *superficie*, poniendo de manifiesto claramente la existencia de una zona de incubación amorfa.

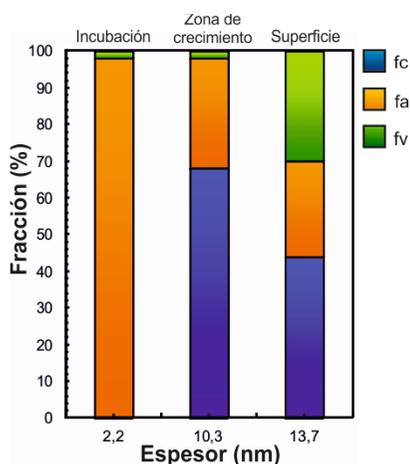


Figura 7.6 Microestructura de la capa delgada dopada tipo p depositada sobre sustrato de vidrio

En resumen, para la capa delgada tipo p , se deduce la existencia de una elevada densidad de microcavidades en superficie \sim 30% y una elevada densidad de cristales en la *zona de crecimiento* de la capa dopada p . Puede decirse que, en promedio un \sim 37% de la capa p es cristalina, y que la mayor fracción amorfa se encuentra en la primera etapa de crecimiento (*zona de incubación*). Por otra parte, la porosidad se concentra en la zona superficial; en la zona de crecimiento la porosidad es baja (aprox. 2%).

En cuanto al análisis de los datos obtenidos para la capa i se deduce un espesor de $282.5 \text{ nm} \pm 1\%$, y una microestructura con el 97% de fracción de silicio amorfo y el 3% de fracción de microcavidades.

En la Figura 7.7 se representan las propiedades ópticas (índice de refracción n y coeficiente de absorción α) deducidas del modelo EMA utilizado en el ajuste para las capas tipo p y tipo i . Se comparan con los valores de n y α para los mismos materiales publicados por otros autores [Schropp 1998].

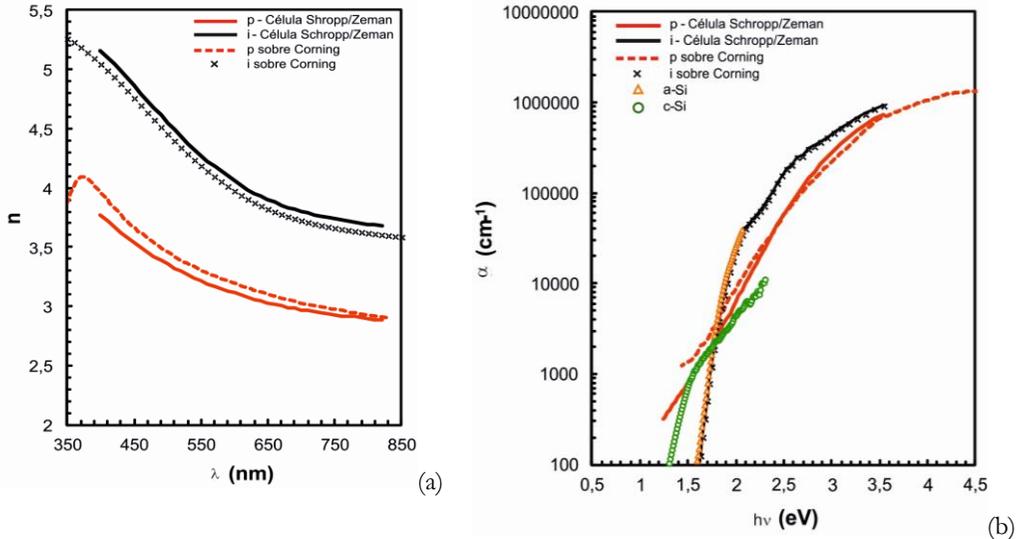


Figura 7.7 Índice de refracción n y coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ de las capas p e i de $\alpha\text{-Si:H}$. Se comparan con valores publicados por otros autores que han realizado estudios similares (Schropp/Zeman) y, en el caso del coeficiente de absorción, también con los valores típicos del silicio amorfo y cristalino.

7.7.2 Substrato Asahi-U y capa p de $\alpha\text{-Si:H}$ sobre Asahi-U

En el presente apartado se estudian los sistemas vidrio/TCO y vidrio/TCO/ p -($\alpha\text{-Si:H}$) (ver Figura 7.2(c) y (d)), depositados con características similares a las que se utilizan en células solares con estructura p - i - n de $\alpha\text{-Si:H}$.

En células solares tipo p - i - n (estructura superestrato) el cristal utilizado como substrato para el TCO debe tener buenas propiedades de transparencia, homogeneidad y baja densidad de defectos (esto es, poros, grietas, rasguños o material incrustado), ya que ello condicionará la calidad del TCO [Beneking 1999]. Entre los cristales más utilizados para aplicaciones fotovoltaicas se encuentran, el Soda-Lime Glass, Float Glass (vidrio flotado), o el Low-Iron Glass [Oerlikon 2009, DIN-EN 772 2004, EN-Std 2001]

En nuestro caso hemos utilizado un sustrato comercial standard Asahi-U (vidrio/SnO₂:F). Este sustrato está compuesto por un cristal tipo Float-Glass [Oerlikon 2009, DIN-EN 772 2004, DIN.Std 1986] de 2.5mm de espesor recubierto por un TCO que consiste en óxido de estaño dopado con flúor (SnO₂:F). Este TCO se deposita mediante APCVD (Depósito Químico en Fase Vapor a Presión Atmosférica, [Sato 1992, Sato 1999]), con un espesor entre 750-900 nm y una textura aleatoria de rugosidad media aproximada de ($\sigma_{rms} \approx 35-42$ nm) [Sato 1992]. El SnO₂:F es el más común de los TCO's utilizados como contacto frontal en células solares basadas en silicio amorfo.

Substrato Asahi-U

En la Figura 7.8 se muestran las distintas configuraciones utilizadas en las medidas de las propiedades ópticas del sistema aire/Asahi-U/aire, para el posterior análisis de las propiedades microestructurales.

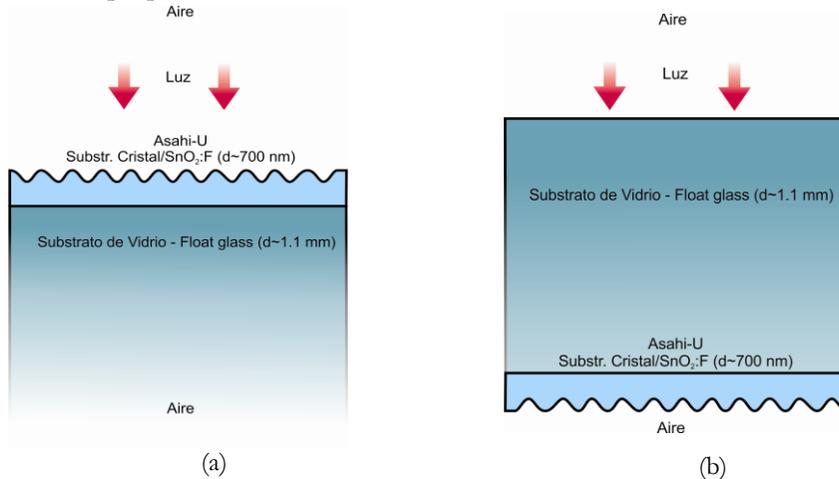


Figura 7.8 Configuraciones utilizadas en las medidas ópticas del sistema vidrio/SnO₂:F (Asahi-U): (a) iluminación a través de la capa de SnO₂:F, (b) iluminación a través del sustrato de vidrio.

En la Figura 7.9 se muestran los espectros experimentales de transmitancia y reflectancia de los sistemas vidrio/SnO₂:F, obtenidas iluminando por ambas caras, y se comparan con las simulaciones teóricas para cada caso.

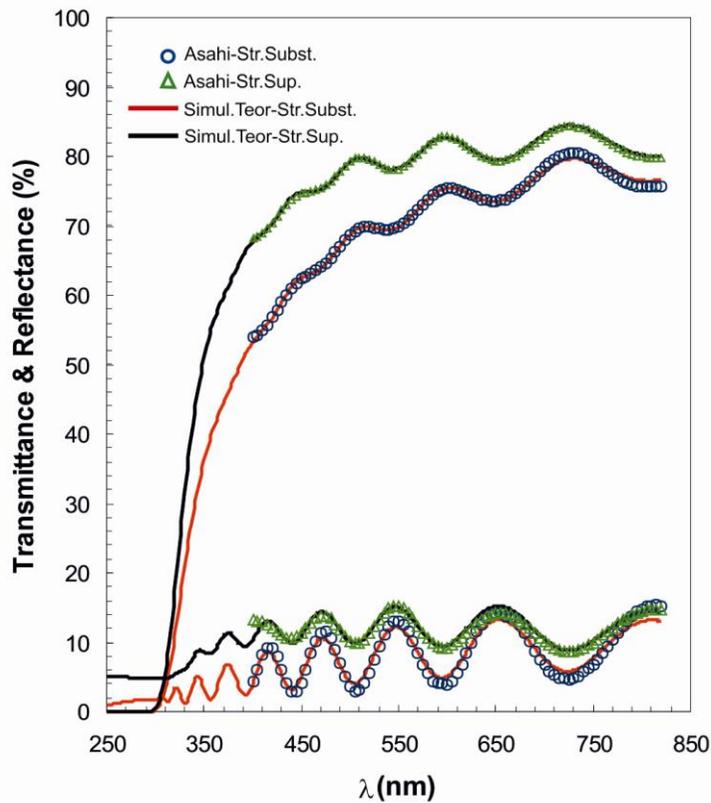


Figura 7.9 Transmancia y Reflectancia de Asahi-U (Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$) iluminado en “estructura substrato” (a travs del TCO) y en “estructura superestrato” (a travs del vidrio) y las respectivas simulaciones teóricas para cada caso.

La simulación teórica realizada a longitudes de onda inferiores a 380 nm no se considera, dada las limitaciones del modelo óptico utilizado en *Optical* para tratar el efecto dispersivo de la rugosidad. Estas limitaciones son más importantes a longitudes de onda muy cortas; y tratar de ajustar esta zona puede dar lugar a conclusiones equivocadas.

De la simulación se deduce que el espesor del TCO Asahi-U es aproximadamente 780 nm (se encuentran variaciones entre 760 y 830 nm, según la zona del substrato analizada) y una rugosidad σ_{rms} aproximada de 40 nm (igualmente, varía ligeramente según la zona).

Medidas de microscopía electrónica

Para realizar una completa caracterización del sustrato se tomaron imágenes de emisión de campo de SEM en la superficie de una muestra de Asahi-U (ver Figura 7.10) y de la sección transversal (Figura 7.11 (a) y (b)).

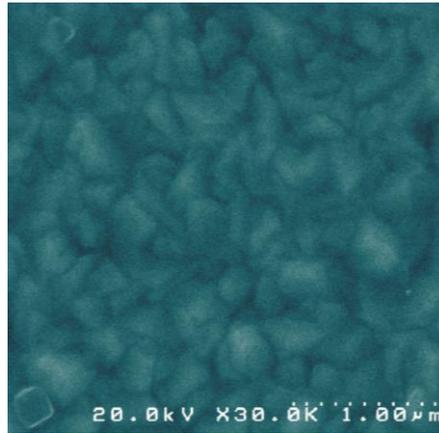
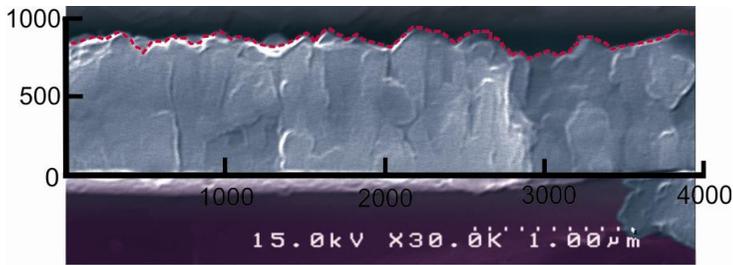


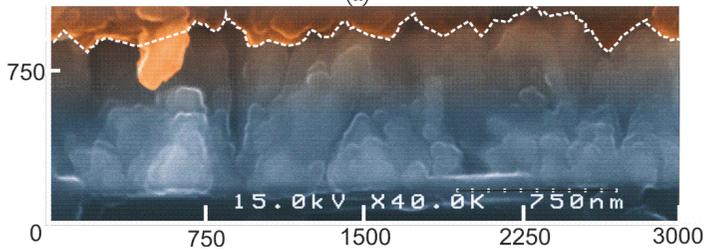
Figura 7.10 Imagen de SEM de Asahi-U

En la Figura 7.11 se observa que superficie del Asahi-U presenta regiones con un comportamiento piramidal aleatorio, y otras con formas geométricas irregulares.

Las imágenes de secciones transversales del Asahi-U (Figura 7.11(a y b)) nos permite obtener el perfil de la muestra (Figura 7.11(c)) y, aplicando la ec.(7.1), deducir el valor σ_{rms} de la rugosidad superficial.



(a)



(b)

$$\sigma_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{x}(x_i) - \bar{\hat{x}})^2}$$

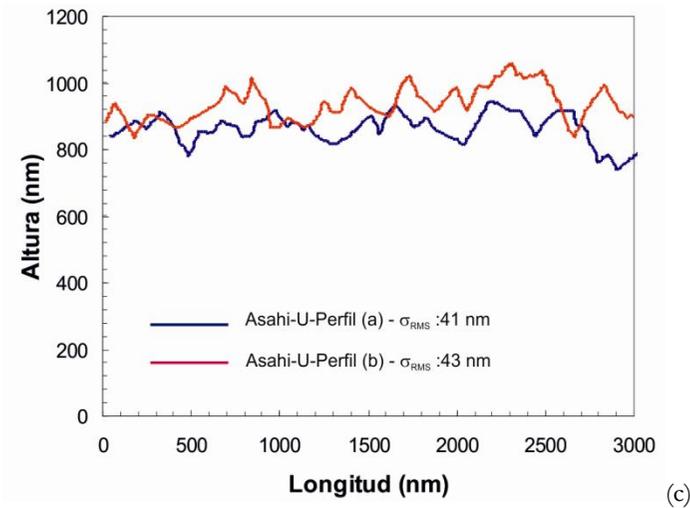


Figura 7.11 Imagen de SEM de Asahi-U

Los resultados obtenidos para σ_{rms} son compatibles con los deducidos del análisis óptico, demostrándose una vez más la conveniencia de la utilización de métodos ópticos para deducir parámetros microestructurales.

Substrato Asahi-U + capa p de α -Si:H

El procedimiento seguido en la caracterización y simulación óptica de la estructura p -(α -Si:H)/Asahi es el mismo que el empleado para el caso del Asahi-U. Se considera iluminación a través de la capa y a través del sustrato, tal como se muestra en la Figura 7.12(a) y (b).

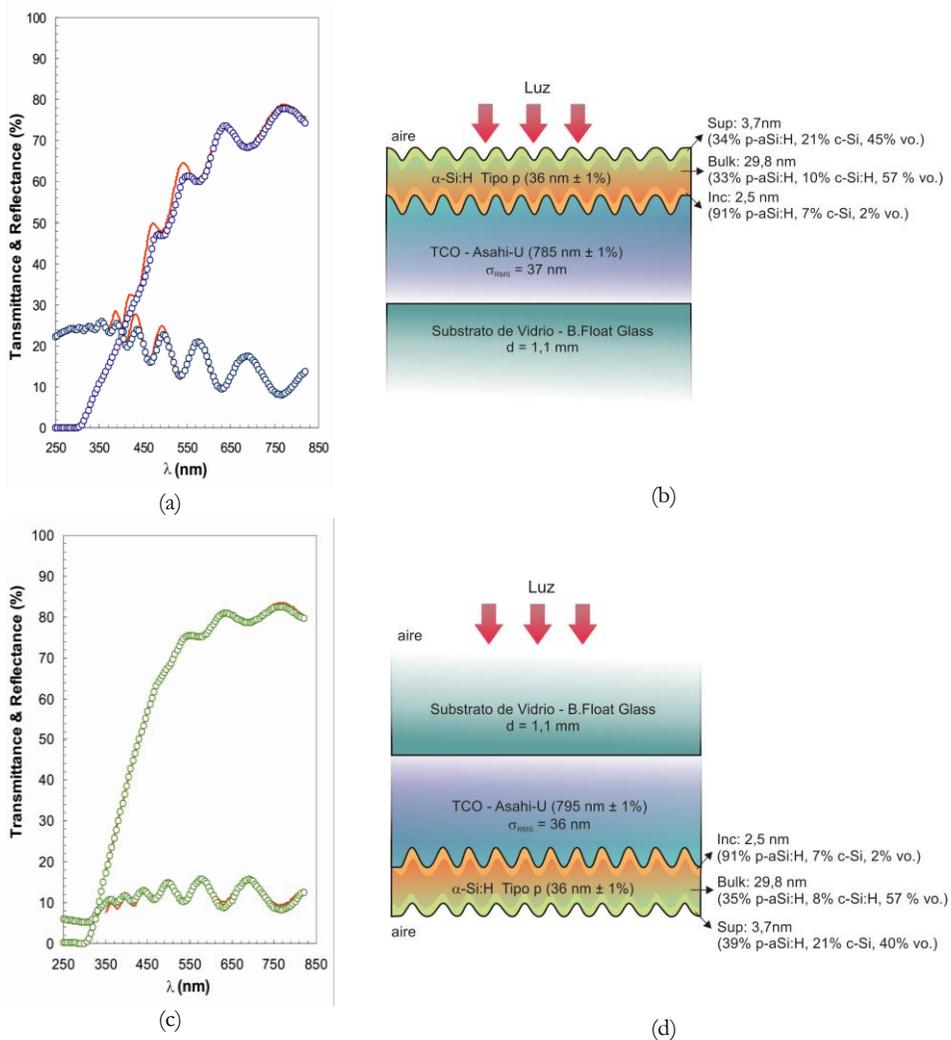


Figura 7.12 Transmitancia y reflectancia de la estructura p - $(\alpha$ -Si:H)/Asahi-U, y microestructura deducida del ajuste: (a) y (b) configuración tipo "substrato", (c) y (d) configuración tipo "superestrato".

El ajuste de las medidas experimentales en ambas configuraciones (substrato y superestrato) se realiza con modelos microestructurales con diferencias mínimas, lo que puede ser prueba de la consistencia y validez de la metodología utilizada. De hecho, las pequeñas diferencias en el modelo microestructural podría atribuirse a pequeños desplazamientos en el posicionamiento de la muestra al realizar las distintas medidas.

Las microestructuras obtenidas aplicando el modelo de EMA mostraron que la capa delgada dopada tipo p presenta fracción cristalina en la zona de incubación, en la

zona de crecimiento y en la *superficie*. La fracción cristalina de la misma aumenta en la *zona de crecimiento* y en la *superficie* llega a ser del 21% aproximadamente. De igual manera se observa que la capa presenta una alta densidad de microcavidades en la *zona de crecimiento* y en la *superficie*, de lo cual se intuye que la porosidad en esta es elevada.

Por otra parte, se esperaba según las condiciones de depósito presentadas en la Tabla 7.1, que la capa *p* de α -Si:H depositada sobre el sustrato tipo Asahi-U tuviese un espesor entre 20 a 30 nm y una rugosidad similar a la del sustrato, sin embargo, de un lado se observa que en la región medida el espesor del TCO (Asahi-U) es de $795 \text{ nm} \pm 1\%$ con una rugosidad σ_{rms} es de 36 nm aproximadamente y el espesor de la capa *p* es de $36 \text{ nm} \pm 1\%$.

7.7.3 Estructura p-i-n y célula solar de α -Si:H

En el caso de capas depositadas sobre sustrato rugoso (como el caso estudiado en el apartado anterior) se espera que haya réplica de la rugosidad del sustrato en las capas depositadas. Si el espesor de las capas es del orden de la rugosidad debemos utilizar las aproximaciones discutidas en el capítulo 4 (apartado 4.3.3).

En este apartado se estudian los casos mostrados en la Figura 7.3(e) y 7.3(f). En ambos casos se ha depositado una estructura *p-i-n* sobre el sustrato rugoso Asahi-U. Según los parámetros de depósito, la estructura *p-i-n* debería estar compuesta por 2 capas delgadas con espesores inferiores a la rugosidad del sustrato: una capa *p* con $d \sim 20$ nm una capa *n* con un $d \sim 30$ nm. El espesor de la capa intrínseca está en el intervalo de $240 \leq d \leq 250$ nm y es, por lo tanto, mucho mayor que la σ_{rms} del sustrato. En consecuencia, el tratamiento seguido en la simulación óptica utiliza la aproximación de capa delgada sobre sustrato rugoso (apartado 4.3.3) para tratar la rugosidad de las capas *p* y *n*. Por otra parte, en el caso de la capa *i* se utiliza su rugosidad σ_{rms} como un nuevo parámetro de ajuste.

Estructura p-i-n de α -Si:H sobre sustrato Asahi-U

En la Figura 7.13 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de la estructura: aire/Asahi-U/*p*-(α -Si:H)/*i*-(α -Si:H)/*n*-(α -si:H)/aire, iluminando a través de la capa y del sustrato, respectivamente, y el mejor ajuste logrado de los datos experimentales. Se muestran los modelos de microestructura obtenidos que permiten ajustar las medidas.

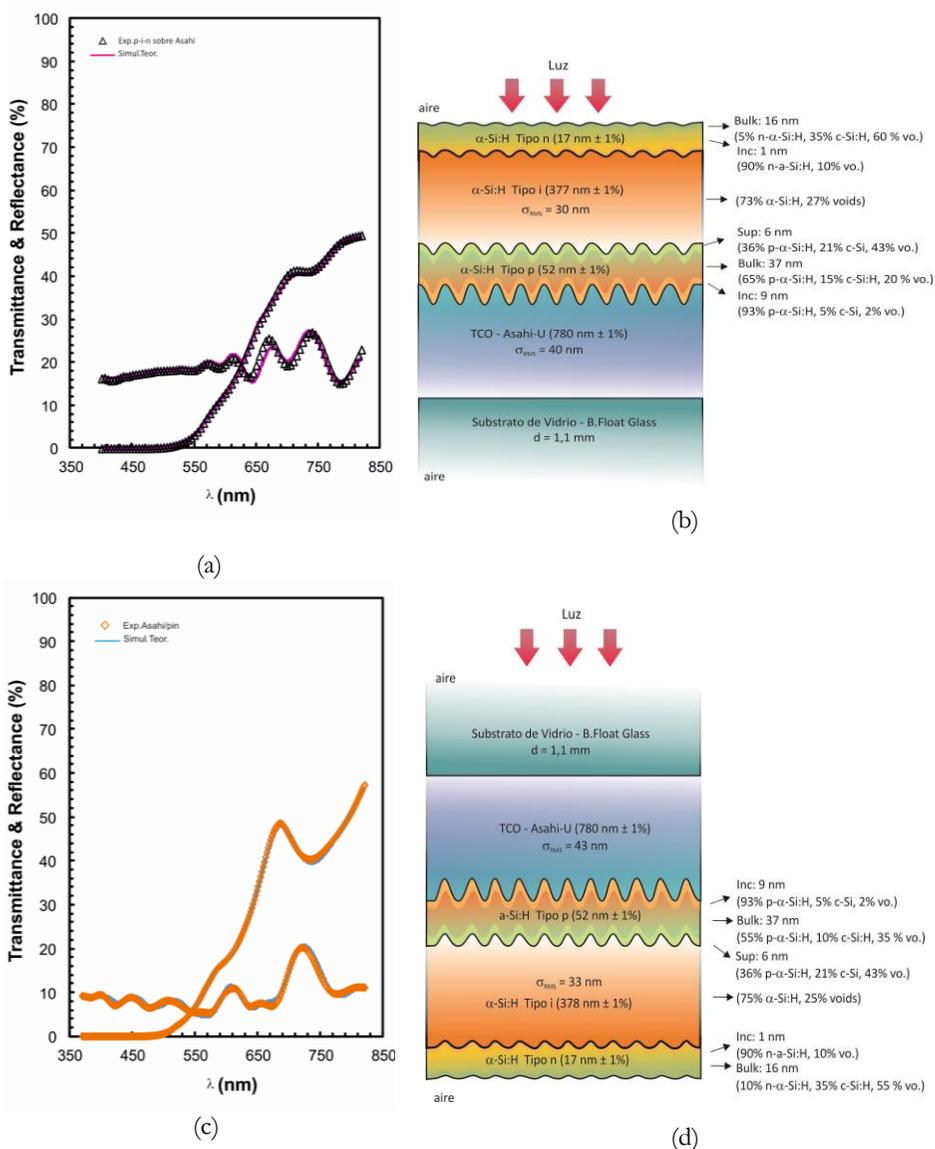


Figura 7.13 Transmittancia y reflectancia de la estructura p-i-n de α -Si:H depositada sobre un substrato Asahi-U, y microestructura deducida del ajuste: (a) y (b) iluminando a través de la capa, (c) y (d) iluminado a través del substrato.

Se detecta una ligera diferencia en el espesor de la capa *i* de α -Si:H y del TCO-Asahi-U ($\text{SnO}_2\text{:F}$) deducidos al considerar las dos configuraciones de iluminación. No obstante la diferencia es muy pequeña: en torno a $\pm 1\%$. Lo mismo ocurre con la variación encontrada para la rugosidad del TCO: varía entre 40 y 43 nm. En consecuencia, igual que en el estudio del apartado anterior, estas pequeñas diferencias prueban la consistencia del modelo microestructural.

La capa n de (α -Si:H) ha sido simulada como un sistema *bicapa*, con una capa correspondiente a la *zona de incubación* y otra a la *zona de crecimiento*. Debido al pequeño espesor de la capa n (17 nm aprox., menor que la rugosidad) y la elevada densidad de microcavidades (>50%) no se ha incluido una tercera capa para simular la superficie.

Célula solar completa sobre substrato Asahi-U

Finalmente, se considera el caso de una célula solar *p-i-n* de (α -Si:H) incluyendo el reflector posterior (ver Figura 7.3(f)). En este caso, obviamente, sólo tenemos acceso a la reflectancia óptica del dispositivo.

La Figura 7.14 se muestra la reflectancia de la célula solar y el ajuste a partir de la simulación teórica del sistema aire/Asahi-U/*p-i-n*/ZnO:Al/Ag iluminado a través del substrato. A la derecha se muestra la microestructura deducida del ajuste.

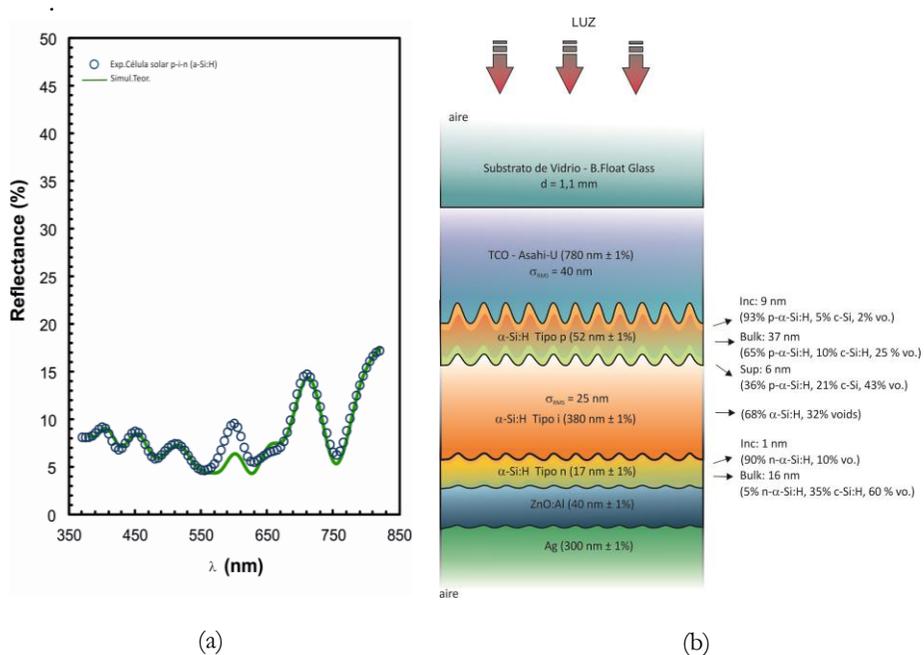


Figura 7.14 Ajuste de la reflectancia de una célula solar tipo *p-i-n* de (α -Si:H) depositada por HWCVD

Se observa que la microestructura de la célula solar es similar a la obtenida para el caso de la estructura *p-i-n* depositada sobre Asahi, ver (Figura 7.13). Se observan variaciones en el espesor del Asahi-U pero dicho valor está dentro del orden mencionado previamente.

Se observa:

- Los espesores deducidos para la capa dopada tipo *p* y de la capa intrínseca de α -Si:H son mayores que los obtenidos en el caso anterior (sólo estructura *p-i-n*).

- La rugosidad de la capa *i* disminuye aproximadamente un 40% con respecto a la rugosidad del Asahi, lo que indica que la réplica de la rugosidad del sustrato se pierde al aumentar el espesor del dispositivo.
- Existe cierta discrepancia entre el ajuste y los datos experimentales de la reflectancia en el intervalo espectral de 550 a 650 nm. Probablemente dichas diferencias podrían deberse a que los valores de referencia de la capa *p* y *n* en la región entre 550 y 650 nm usados para simular la célula solar no son los más adecuados.

Finalmente, en la Figura 7.15 se muestra las propiedades ópticas (n y k) de las distintas capas que componen la célula solar. En el caso de las capas con microestructura se consideran las propiedades en el volumen principal de la capa (p. ej. en la zona de crecimiento de las capas dopadas).

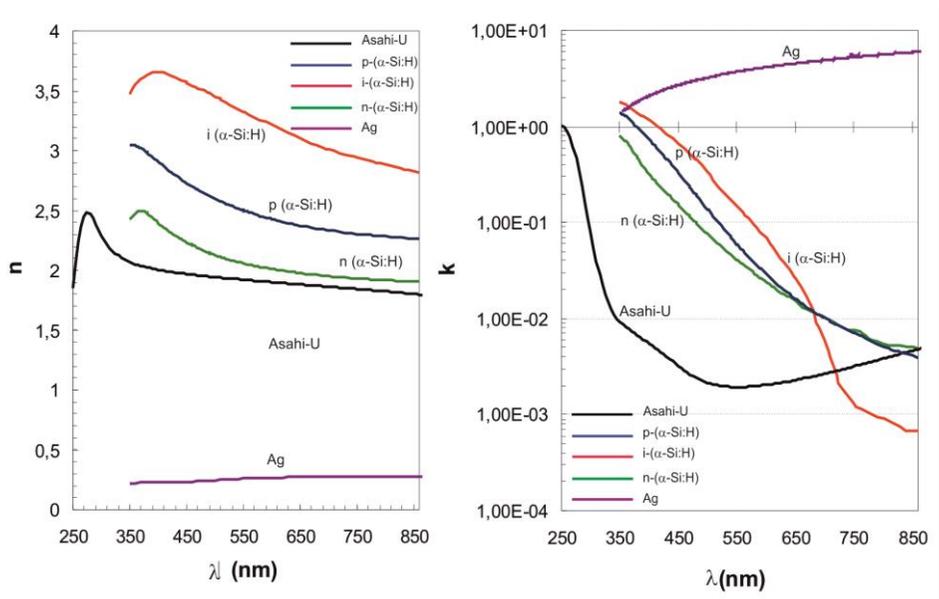


Figura 7.15 Índices de refracción n y coeficientes de extinción k en las distintas capas de la célula tipo *p-i-n*.

7.7.4 Análisis de la estructura *p-i-n* mediante microscopía electrónica

Uno de los objetivos de este apartado es validar el modelo microestructural obtenido de la simulación óptica de la estructura *p-i-n* de α -Si:H (espesores, cristalinidad, etc.) mediante el análisis de micrografías de TEM y HRTEM.

Capa *p*

En la Figura 7.16 se muestra la micrografía de TEM de la sección transversal de una capa dopada tipo *p* que pertenece a una célula solar tipo *p-i-n* de α -Si:H, depositada por HWCVD.

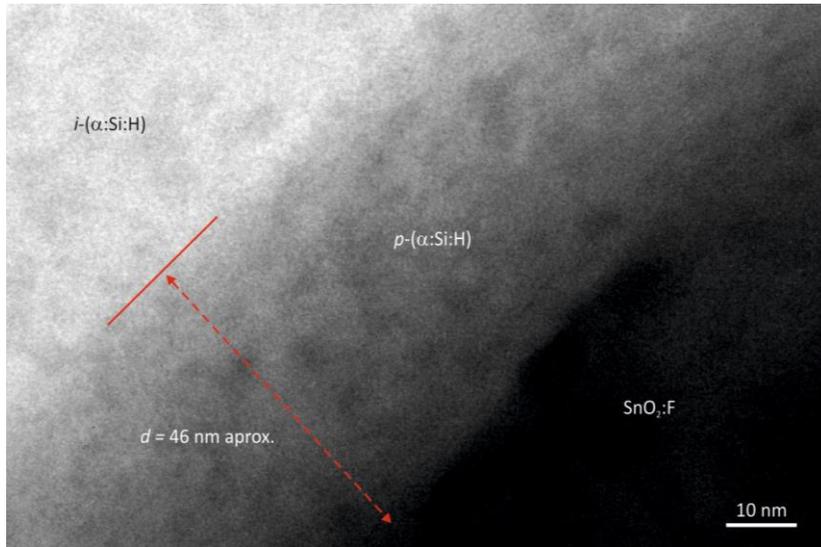


Figura 7.16 Micrografía de TEM realizada a 250000 aumentos de una capa tipo p perteneciente a una célula solar tipo $p-i-n$ depositada por HWCVD de $\alpha\text{-Si:H}$

Se observa que la capa p tiene una distribución uniforme sobre el $\text{SnO}_2\text{:F}$. El espesor deducido del análisis de la imagen es, aproximadamente, de 46 nm; es decir, muy similar al obtenido mediante el modelo óptico ($\sim 50 \text{ nm} \pm 1\%$).

Se aprecia además que la capa p presenta una estructura granular que puede ser indicativa de la presencia de cristales. De cara a demostrar si realmente existe presencia de cristales en la capa, se obtuvo una imagen de HRTEM que fue realizada a 400000 aumentos, ver Figura 7.17.

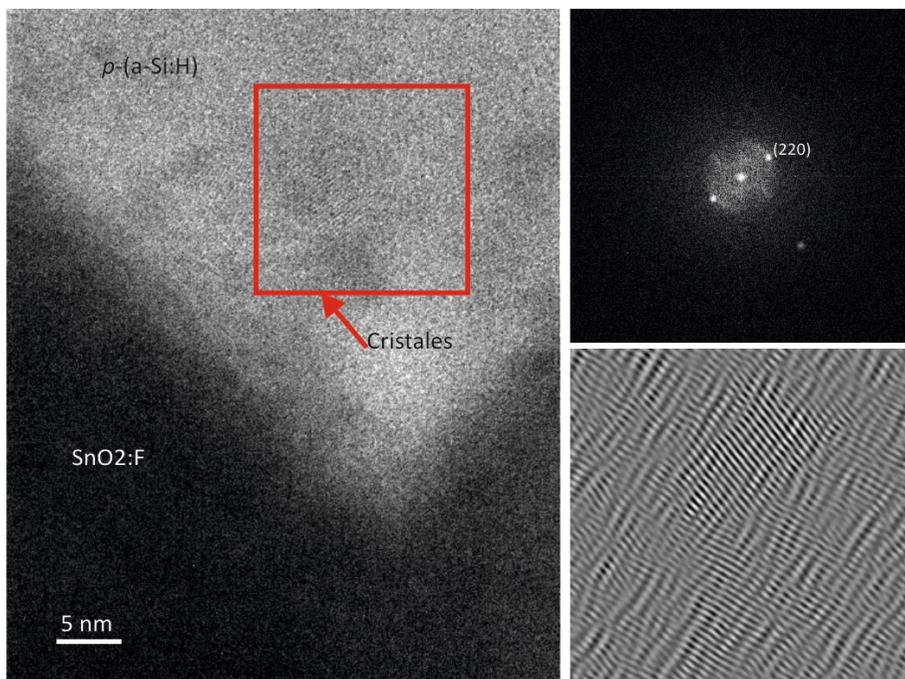


Figura 7.17 Imagen de HRTEM, DP e IFFT realizada a 400000 aumentos de la capa delgada tipo p perteneciente a la célula solar tipo p-i-n de α -Si:H depositada por HW/CVD.

En la imagen de la Figura 7.17 se muestra un recuadro en el cual es posible distinguir franjas de red cristalina con orientación característica del c-Si. El patrón de difracción de electrones en la zona del recuadro demuestra que la orientación de los cristales es la (220) propia del Si; y la transformada inversa de Fourier (IFFT) de la misma zona permite deducir la presencia de cristales de tamaño nanométrico (2-8 nm).

El modelo óptico mostró que ya durante los primeros 9 nanómetros de la capa la fracción cristalina era del 5%. Los resultados de la imagen de HRTEM validan este resultado, mostrando como el crecimiento de cristales ocurre desde el sustrato de $\text{SnO}_2\text{:F}$.

Capa i

En la Figura 7.18 se observa la micrografía de TEM tomada a 25000 aumentos, perteneciente a la capa i de una célula solar tipo p-i-n de α -Si:H.

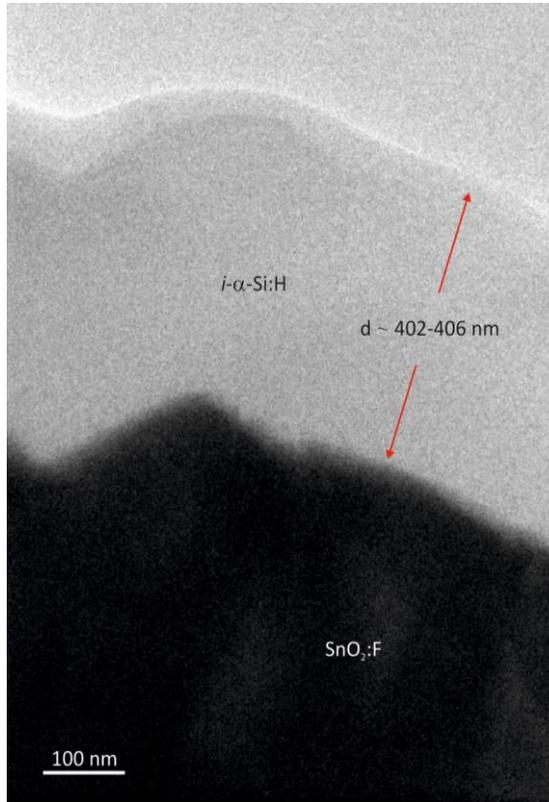


Figura 7.18 Sección transversal obtenida a 25000 aumentos por TEM de una capa intrínseca de α -Si:H que pertenece a una célula solar tipo p-i-n de α -Si:H depositada por HWCVD

El espesor medido a partir de la imagen de la Figura 7.18 está entre 402 a 406 nm. En otras regiones de la célula se encuentra variaciones del espesor, respecto a estos valores, de ± 10 nm. Estos valores se encuentran dentro del grupo de espesores deducidos, para la misma célula, a partir de la simulación de las propiedades ópticas (Figura 7.15).

A 25000 aumentos no se observaron cambios en la estructura de la capa delgada, de lo que se deduce que es una capa muy compacta y con baja porosidad

Capa n

En la Figura 7.19 se observa en detalle la sección transversal de la capa *n*. A partir del modelo óptico se dedujo un espesor aproximado de $17 \text{ nm} \pm 1\%$ y un 35% de c-Si en la *zona de crecimiento*; estos datos son validados por el análisis de la imagen encontrándose un espesor aproximado de 15 nm y el granulado característico de la presencia de fracción cristalina

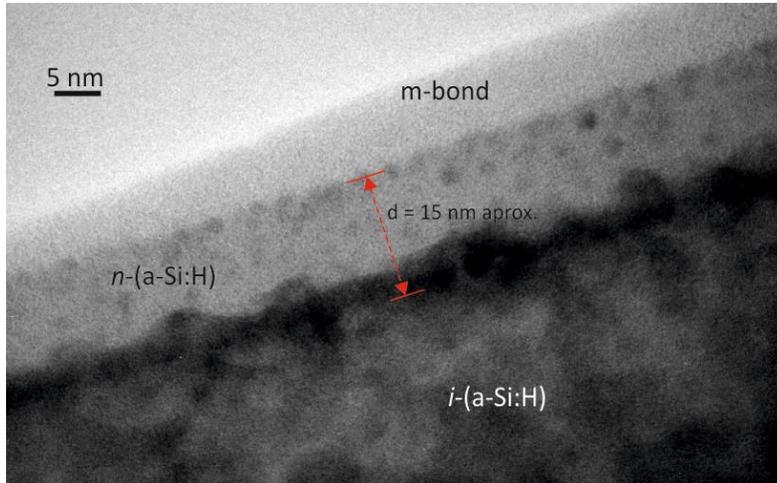


Figura 7.19 Imagen de TEM realizada a 300000 aumentos de la capa delgada tipo *n* perteneciente a la célula solar tipo *p-i-n* de *a-Si:H* depositada por HWCVD.

La cristalinidad de la zona *n* puede verificarse a partir del análisis de las micrografías de HRTEM obtenidas a 400000 y 80000 aumentos (Figuras 7.20 (a) y (b)) donde se observa claramente la presencia de cristales en la *zona de crecimiento* de la capa delgada. Dichos cristales presentan un tamaño medio entre 2 y 5 nm, y una distancia media de separación de 2 nm.

La Figura 7.20(a), además de señalar la presencia de algunos cristales en la capa delgada muestra en la superficie de la misma franjas de red cristalinas con espaciado característico del c-Si.

De igual manera ocurre con la imagen de HRTEM, Figura 7.20(b), ya que en ella se observan dos cúmulos de cristales con franjas de red cristalina y espaciados propios del c-Si pero diferente orientación.

Los resultados obtenidos como resultado del análisis de las imágenes de TEM y HRTEM validan el estudio óptico para el espesor y la microestructura simulada con el modelo de EMA.

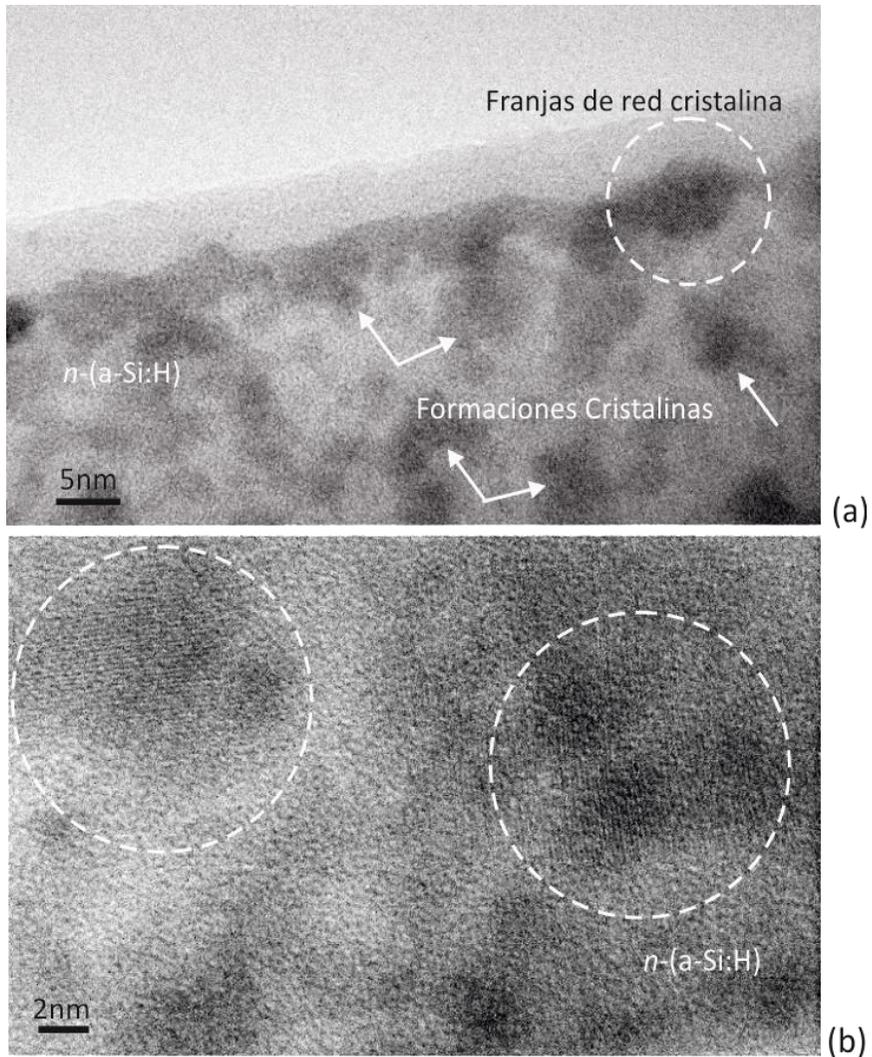


Figura 7.20 Imagen de TEM obtenidas a 400000 aumentos (a) y 800000 aumentos (b) de la capa delgada tipo *n* perteneciente a la célula solar tipo *p-i-n* de α -Si:H depositada por HWCVD

Análisis de la rugosidad

En cuanto a la rugosidad, a partir de la simulación de las propiedades ópticas mediante el modelo EMA, se dedujo que la rugosidad superficial en la capa *i* disminuía aproximadamente un 40% respecto de la rugosidad del Asahi-U. Para verificar este hecho, en la Figura 7.21 se muestran los perfiles de rugosidad tomados de las imágenes de las secciones transversales de emisión de campo de SEM en la superficie del $\text{SnO}_2\text{:F}$ y en la superficie de la unión *p-i-n* de α -Si:H.

Los resultados obtenidos del análisis de los perfiles de rugosidad de las imágenes de la Figura 7.21, demuestran que en la interfaz *n*-(α -Si:H)/Ag la rugosidad

σ_{rms} decae en entre 40 - 50% con respecto a los valores de la σ_{rms} en la interfaz Asahi-U/ p -(α -Si:H).

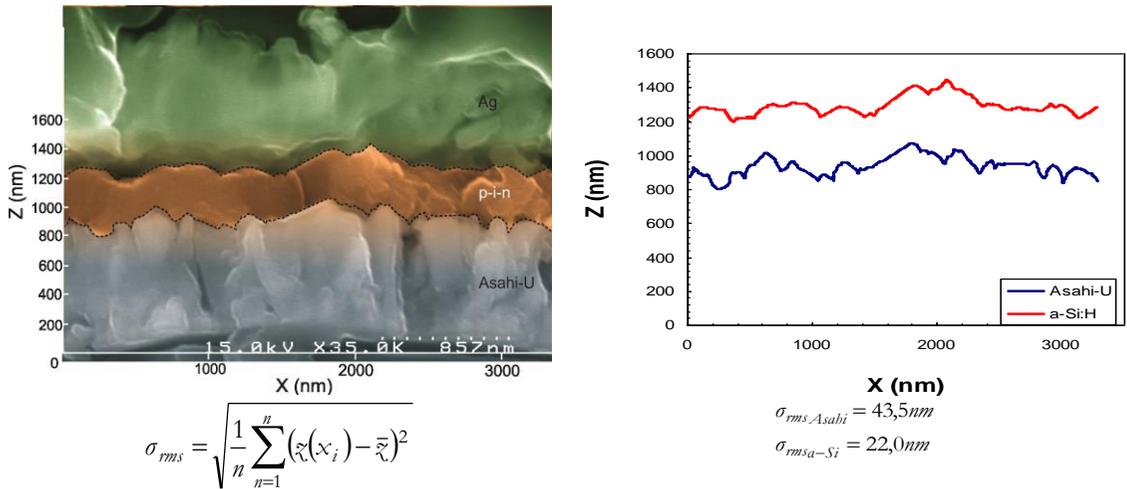


Figura 7.21 Comparación entre los perfiles de rugosidad del Asahi-U y en la interfaz n -(α -Si:H)/Ag obtenidos a partir de la imagen de una sección transversal de SEM de una célula solar tipo p - i - n de α -Si:H depositada por HWCVD

Se demuestra, también, la ausencia o disminución de réplica de la rugosidad del sustrato en algunos sectores de la capa delgada [Stearns 1998] de acuerdo con las imágenes de SEM. Este hecho se hace un más claro al observar la Figura 7.22(b) obtenida a 15 kV y a 80000 aumentos. En esta región se observa que la forma de la superficie del Asahi-U no se replica completamente sobre la estructura de p - i - n de α -Si:H.

Las imágenes de SEM de Figura 7.22(a) y (b) muestran la disminución en la réplica de la rugosidad del sustrato en la superficie de la unión p - i - n .

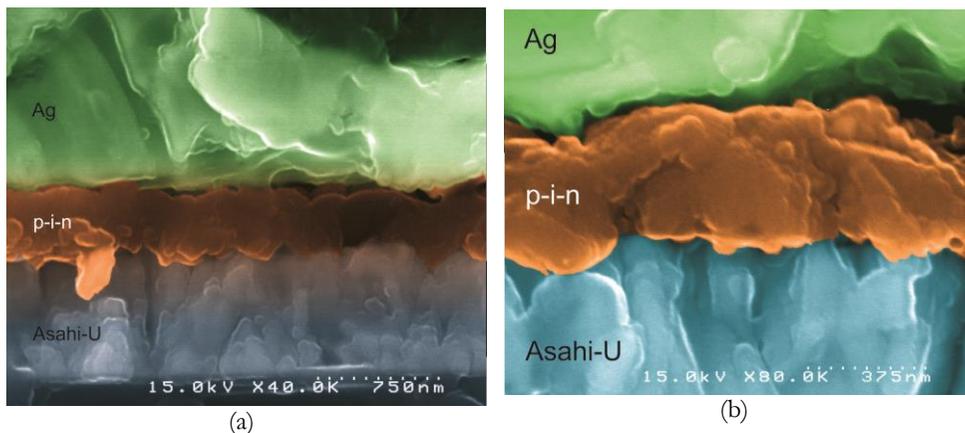


Figura 7.22 Imágenes de secciones transversales de SEM obtenidas a 40K aumentos(a) y 80K aumentos (b) de una célula solar tipo p - i - n de α -Si:H depositada por HWCVD, en las cuales se observa disminución de la réplica de la superficie rugosa del sustrato de Asahi-U sobre la estructura tipo p - i - n

La ausencia de réplica de la rugosidad del sustrato es muy clara en la imagen mostrada en la Figura 7.23, donde se muestra la micrografía de TEM de la sección transversal de una célula solar tipo *p-i-n* de α -Si:H depositada completamente por HWCVD. Sólo a 30000 es posible detectar ligeras réplicas de la rugosidad del sustrato (Figura 7.24).

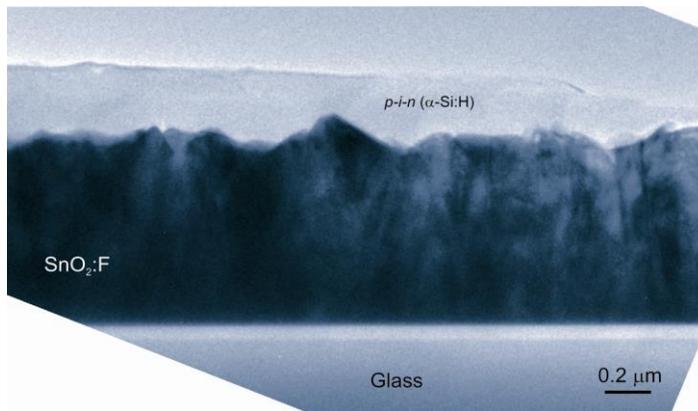


Figura 7.23 Micrografía de TEM obtenida a 8000 aumentos de la sección transversal una célula solar tipo *p-i-n* de α -Si:H depositada por HWCVD, y en la cual se aprecia que no hay réplica entre el sustrato tipo Asabi-U y la estructura *p-i-n*

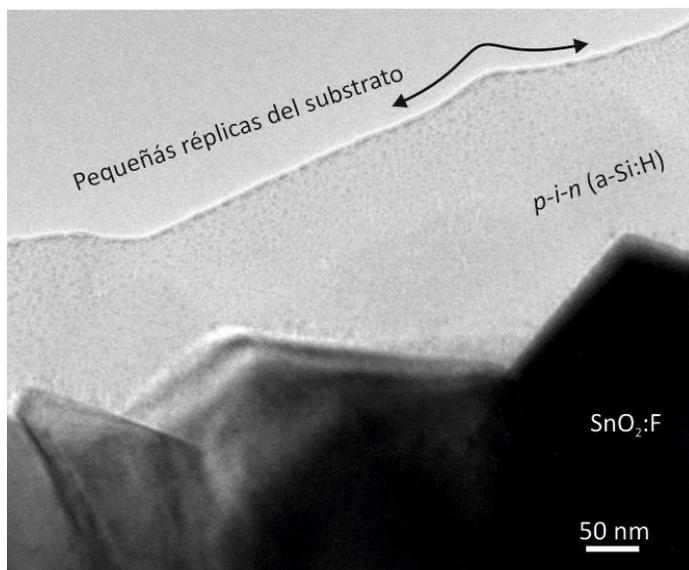


Figura 7.24 Imágenes de TEM 30000 aumentos de una célula solar tipo *p-i-n* de α -Si:H depositada por HWCVD, en la cual se aprecia levemente la réplica del sustrato sobre la unión *p-i-n*

Otro ejemplo, a 25000 aumentos, se muestra en la Figura 7.26), observándose un muy ligera réplica del sustrato. En la misma imagen también se aprecian grietas en la unión $p-i-n$ de α -Si:H. Se observa que estas se forman en vértices o hendiduras estrechas entre dos cristales del TCO de SnO_2 :F. A continuación se analizan en detalle este tipo de defectos.

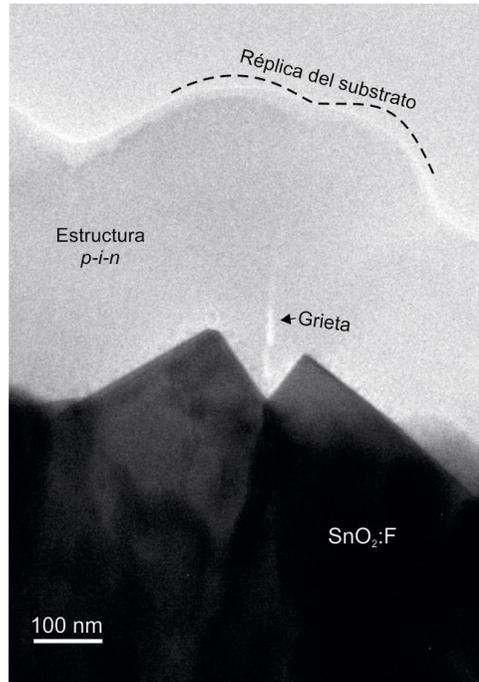


Figura 7.25 Imagen de TEM 25000 aumentos de una célula solar tipo $p-i-n$ de α -Si:H depositada por HWCVD, en la cual se aprecia levemente la réplica del sustrato sobre la unión $p-i-n$

Otros defectos

A través de las imágenes de TEM y HRTEM fue posible reconocer algunos defectos en la interfaz SnO_2 :F/ $p-i-n$. Se observan grietas o fisuras que van desde el SnO_2 :F hacia la capa intrínseca de α -Si:H. Este tipo de defectos aparece en regiones donde la densidad del α -Si:H es inferior a otras. Suelen aparecer en vértices o cavidades en forma de "V" o "U". La longitud de la fisura puede llegar a medir unos 85 nm y en las regiones más críticas tener una anchura de 10 a 15 nm extendiéndose desde la capa p de α -Si:H hacia la capa i a unos 10 nm medidos desde el TCO. Este hecho indicaría que la fisura se genera en algún período posterior a la formación de la primera etapa de crecimiento de la capa delgada.

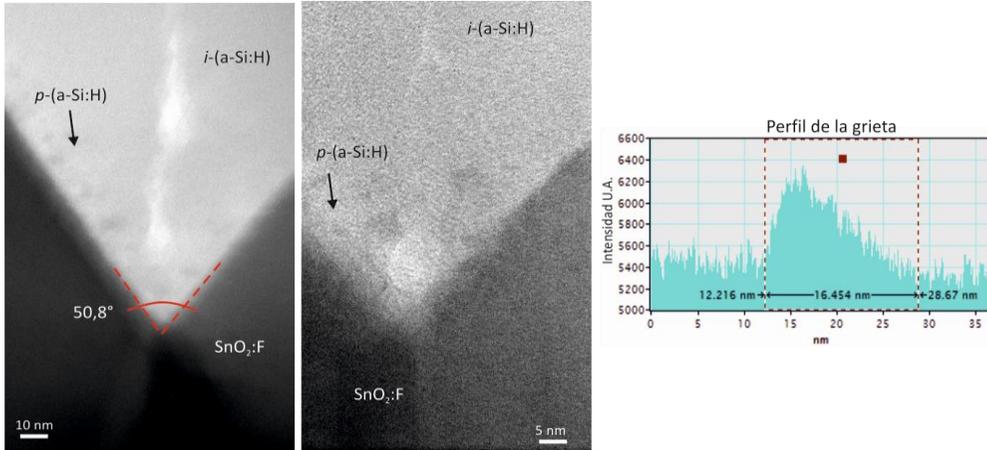


Figura 7.26 Imágenes de HRTEM obtenidas a 400000 y 600000 aumentos de una célula solar tipo p-i-n de a-Si:H depositada por HWCVD en la cual se observa la formación de grietas o fisuras en la estructura p-i-n depositada sobre un sustrato rugoso

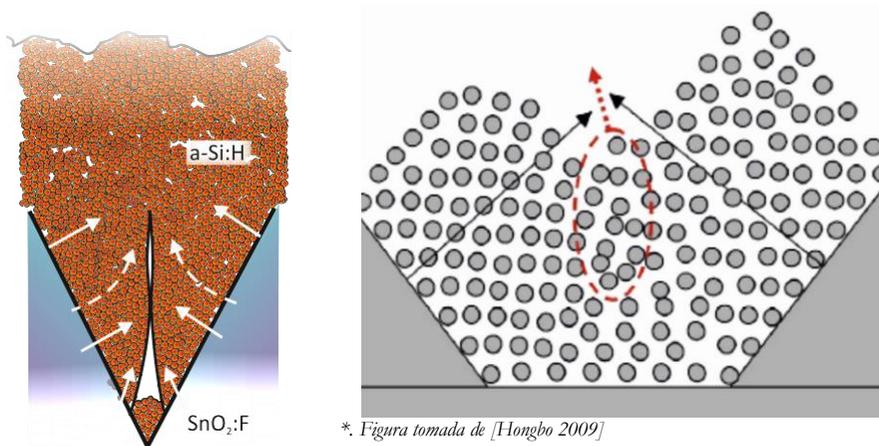


Figura 7.27 Formación de grietas en capas delgadas debidas a la geometría del sustrato

Durante el depósito el silicio podría llegar a cubrir más rápidamente las paredes lejanas del vértice y, como consecuencia, quedaría un espacio vacío entorno al material que se ha depositado en el vértice [Sakai 1990].

Otra posible explicación de la formación de grietas o fisuras parte de suponer que el silicio comienza a crecer capa a capa, ya sea en la cavidad rugosa o en las paredes de la misma. En un momento dado los frentes de crecimiento se encuentren y se generará estrés o tensión en las fronteras de los paquetes de granos. La alta densidad de hidrógeno presente durante el proceso de CVD, podría atacar los enlaces más débiles Si-Si ubicados en esta región de estrés desplazándolos fuera y creando así una región con baja densidad de átomos de silicio; en consecuencia, se formaría una fisura o grieta [Hongbo 2009].

7.8 Referencias

- Beneking 1999* Beneking C., Rech B., Wieder S., Kluth O., Wagner H., Frammelsberger W., Geyer R., Lechner P., Rübél H., Schade H., Thin Solid Films, 351 (1999) 241
- Born 1975* Born M. and Wolf E., “*Principles of optics*” Pergamon, Oxford, 1975
- Bruggeman 1935* Bruggeman D. A. G., Ann. Phys. (Leipzig) 24 (1935) 636
- Centurioni 2005* Centurioni E., Appl. Phys., 44, 35, (2005)7532
- DIN.Std.1986* DIN Standard Normative 1249-11 Glass in building; glass edges; concept, characteristics of edge types and finishes (1986).
- EN Std. 2004* European Standard Normative DIN-EN-772-1:2004:09
- EN.Std.2001* European Standard Normative EN-12150-1
- Hongbo 2009* Hongbo B. T. Li, Karine H. Van der Wert M., Rath J. K., Schropp R. E. I., Thin Solid Films, 517 (2009)3476
- Martil 1992* Martil I. and Gonzalez Díaz G., Am. J. Phys. 60 (1992), 83
- Manifacier 1976* Manifacier J. C., Gasiot J. and Fillard J. P., J. Phys. E: Sci. Intrum. 9, (1976) 1002
- Oerlikon 2009* Oerlikon Solar, “*GLASS SPECIFICATION TF PV SUBSTRATE*” (2009)
- Palik 1991* Palik E. D., “*Handbook of optical constants of solids*”, (Academic, 1991), Vol. I, II y III
- Pankove 1975* Pankove J, “*Optical process in semiconductors*”, Dover Publication, USA 1975
- Rojas 2008* Rojas F., Villar F., Stella M., Bertomeu J., Asensi J. M., Proceedings, 23rd. Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2008).
- Sakai 1990* Sakai Hiroshi, Yoshida Takashi, Hama Toshio and Ichikawa Yukumi, Japanese Journal of Applied Physics, 29, 4, (1990) 630
- Sato 1992* Sato K., Gotoh Y., Wakayama Y., Hayashi Y., Adachi K., Nishimura N., Rep.Res.Lab, 42, Asahi Glass Co. Ltd. (1992) 129
- Sato 1999* Sato K., Tech. Dig. 11th Int. PVSEC, Sapporo, Japan (1999)61
- Schropp 1998* Schropp R. E. I. and Zeman M., “*AMORPHOUS and MICROCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS Modeling, Materials and Device Technology*” Kluwer Academic Publishers, London (1998)

- Staebler 1977* Staebler D. L., Wronski C. R., Applied Physics Letters, 31, (1977) 292
- Stearns 1998* Stearns D. G. Gaines D. P., Sweeney D. W., and Guillikson E. M., J. Appl. Phys., 84 (1998) 1003
- Swanepoel 1983* Swanepoel R., J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, (1983) 1214
- Swanepoel 1984* Swanepoel R., J. Phys. E: Sci. Instrum., 17 (1984), 896
- Szcyrbowski 1977* Szcyrbowski J. and Czapla A., Thin Solid Films, 46 (1977), 127
- Villar (2008)* Villar F., Rojas F., Muñoz D., Antoni A., Escarré J., Asensi J. M., Bertomeu J. and Andreu J., “*Cyclically varying hydrogen dilution for the growth on very thin and doped nanocrystalline silicon films*” J. Mater. Res., Proceed. Lib. Spring (2008), Symposium A
- Villar (2010)* Villar López F., “*Dispositivos fotovoltaicos de capa delgada a baja temperatura*”, Tesis Doctoral, Grup d'Energia Solar, Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona, Marzo (2010)

8 Conclusiones

En este trabajo de tesis se caracterizó la microestructura de capas delgadas de TCO's basados en ZO, así como de capas dopadas tipo *p* y tipo *n* de $\mu\text{-Si:H}$, todas ellas utilizadas como parte integral de células solares tipo *p-i-n* de $\alpha\text{-Si:H}$, de $\mu\text{-Si:H}$, o en células micromorfas. Se buscó correlacionar algunas características específicas de los materiales estudiados, tales como, conductividad, cristalinidad, componente amorfa, propagación de la rugosidad, entre otras características estructurales con los resultados de la caracterización microestructural obtenida mediante la aplicación de métodos ópticos basados en medidas de transmitancia y reflectancia.

Las conclusiones más relevantes respecto al estudio de óxidos conductores transparentes son:

- Las características microestructurales de las series de muestras de ZO y AZO estudiadas en el capítulo 5 fueron obtenidas del ajuste de curvas de transmitancia y reflectancia, usando el modelo de Sellmeier para el cálculo del índice refracción en el intervalo espectral estudiado y un modelo de medio efectivo de dos capas (zona superficial y zona de crecimiento) para el cálculo de las constantes ópticas de capas delgadas en función del espesor de las muestras. Los valores obtenidos concuerdan con lo publicado por otros grupos de investigación.
- Las capas delgadas ZnO presentaron un pequeño aumento en E_g con el incremento de la temperatura de depósito y las capas delgadas de ZnO:Al mostraron también un incremento en E_g , esto por una parte, estaría relacionado con el efecto Burstein-Moss, y por otra parte, este comportamiento podría estar asociado también a cambios en la estructura cristalina de las capas delgadas, tales como aumento en la cristalinidad de las capas en función de las condiciones de depósito y el aumento en el tamaño de los cristales característicos de las capas delgadas. Estas características se observaron mediante medidas de AFM, XRD y TEM.
- Las características de las capas superficiales de las muestras de ZnO y ZnO:Al mostraron una estrecha correlación con los valores de la rugosidad R_{p-v} obtenida por AFM.
- A partir de las imágenes de AFM se observó un incremento en las áreas de grano de las capas delgadas de ZnO con el aumento en la temperatura, y

con el aumento en la fracción de dopaje con Al_2O_3 . Este comportamiento se observó también en el cálculo de los tamaños de grano obtenidos por XRD.

- La observación de secciones transversales de las capas delgadas de ZnO y ZnO:Al mediante TEM mostraron que los resultados obtenidos mediante el modelo de medio efectivo son correctos, dando valores para los espesores tanto de la capa superficial como de la zona de crecimiento muy similares.

Las conclusiones más relevantes respecto al estudio de capas dopadas p y n de $\mu\text{c-Si:H}$ son:

- Se han determinado las características microestructurales de capas dopadas tipo p y n de $\mu\text{c-Si:H}$ muy delgadas, mediante el ajuste de las curvas de transmitancia y reflectancia, mediante un modelo de tres capas y un modelo de medio efectivo combinando silicio amorfo, cristalino y una fracción de microcavidades. Estos resultados han sido validados mediante técnicas de caracterización estructural tales como XRD, Raman, SEM y TEM.
- La fracción cristalina deducida mediante el modelo óptico de EMA dio valores similares en todas las muestras. Sin embargo, estas presentaron detalles microestructurales muy diferentes, como el tamaño, la orientación de los cristales y la distancia de separación entre ellos.
- Los espectros de reflectancia óptica de las capas delgadas dopadas tipo p y tipo n mostraron picos ubicados en el intervalo espectral UV a 4.5 eV y 3.2 eV, los cuales son característicos del silicio cristalino. La única diferencia entre estos fue la intensidad y pequeños desplazamientos que estarían relacionados con diferencias en el tamaño de los cristales y la distancia de separación media de estos en la capa delgada. Estas diferencias en la microestructura son responsables de las diferencias en la conductividad eléctrica de las capas. Cabe recordar que el modelo de transporte eléctrico para este tipo de materiales considera la conducción de electrones por efecto túnel entre nanocristales presentes; esto justificaría la diferencia entre las propiedades eléctricas de las mismas.
- Las microcavidades en las capas delgadas dopadas tipo p y tipo n de $\mu\text{c-Si:H}$ pueden estar inducidas durante el proceso de preparación de las capas delgadas a consecuencia de la temperatura de depósito, del ritmo de depósito, o del contenido de hidrógeno; en este último caso la fracción de microcavidades podría interpretarse también como un incremento del

contenido de hidrógeno en la capa, sin embargo, no contamos con ningún análisis cuantitativo que lo demuestre.

- La serie de muestras tipo p y tipo n de $\mu\text{c-Si:H}$ que fueron depositadas sin calentamiento previo, demostraron tener buenas propiedades eléctricas para ser utilizadas en células solares basadas en Si. Todas ellas mostraron valores de σ_D consistentes con las fracciones cristalinas (f_c) determinadas a partir del modelo óptico de medio efectivo.
- Óptica y estructuralmente se demostró la reducción y/o supresión de la fase de incubación amorfa en las muestras depositadas sin calentamiento previo y en la muestra depositada mediante el método de *CHV*.
- A través de las micrografías de TEM se demostró que en las capas dopadas tipo p y n de $\mu\text{c-Si:H}$ el tamaño de los cristales (L_c) está entre ($\sim 2 - 8$ nm), lo cual estaría fuera del límite de detección con espectroscopia Raman, explicando el motivo de la ausencia de la banda característica del material microcristalino en los espectros Raman.
- Además del crecimiento columnar de cristales de silicio mostrados en algunas micrografías de TEM de las capas estudiadas también se observaron cristales de silicio con forma cónica creciendo desde el sustrato.

Las conclusiones más relevantes respecto al estudio de la microestructura de una célula solar son:

- Se demostró la utilidad del modelo óptico para la deducción de la microestructura de una célula solar. Aunque el modelo óptico solo contemple medidas especulares de T y R , proporciona las características ópticas de los materiales depositados en función del espesor de las capas y la microestructura de las mismas.
- La metodología seguida, consistente en el análisis de diferentes estructuras multicapa hasta llegar a constituir una célula solar completa, permite deducir un mismo modelo microestructural, independientemente de que la iluminación se lleve a cabo a través de la capa o a través del sustrato.
- La microestructura de una célula solar completa tipo $p-i-n$ de $\alpha\text{-Si:H}$ depositada por HWCVD sobre un sustrato rugoso fue simulada mediante un modelo EMA basado en medidas de reflectancia. A través de este se identificaron las fracciones relativas (%) de los materiales involucrados en la multicapa, entre otras características estructurales.
- Los resultados obtenidos con el modelo óptico mostraron un decaimiento en la réplica de la rugosidad inicial del sustrato con el espesor de la capa. Esta característica se observó en la interfaz entre la capa n y el TCO posterior, cuya σ_{rms} decae aproximadamente un 50% del valor inicial. Este

resultado fue corroborado mediante medidas de SEM usando perfiles de secciones transversales de la célula.

- Las características mostradas en las micrografías de TEM mostraron una óptima correlación con las microestructuras obtenidas con el modelo óptico de medio efectivo, asimismo se identificaron algunos defectos estructurales generados durante el proceso de depósito de las capas.

La posibilidad de contrastar las características microestructurales obtenidas con métodos ópticos sencillos frente a técnicas de microscopía y análisis estructural, nos permite afirmar que estos métodos ópticos constituyen una herramienta de diagnóstico fiable. Estos métodos tienen además la ventaja de ser no destructivos y menos costosos. Estas técnicas han sido también aplicadas a otros óxidos conductores transparentes, tales como $\text{SnO}_2\text{:F}$, ITO, ZITO, ZnMgO , a multiestructuras de capas delgadas tipo $\text{CuGaO}_2/\text{ZnO}/\text{ZnMgO}$, o a materiales orgánicos tales como Pentacene C13, la Phtalocianina de Cobre, y algunos Fullerenos. Algunos de estos estudios se realizaron en marco de otros proyectos desarrollados en el grupo o como soporte a otras tesis desarrolladas en el mismo. Algunas de estas aplicaciones han sido publicadas o se encuentran en proceso de publicación.