



---

## **Universidad de Valladolid**

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE  
TELECOMUNICACIÓN

DEPARTAMENTO DE ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA

TESIS DOCTORAL:

**Caracterización de defectos en materiales  
semiconductores. Aplicación al estudio de  
nuevos sustratos de silicio para células solares**

Presentada por  
Eduardo Pérez Díez  
para optar al grado de doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:  
Dra. M<sup>a</sup> Helena Castán Lanaspá  
Dr. Héctor García García





*A los «Amigos del Puente»*



## Agradecimientos

*Son las 21 h del martes 2 de septiembre de 2014. Se acabó. Parecía que este momento nunca iba a llegar. Pero tras cuatro años de duro trabajo, cuyos cuatro últimos meses los he dedicado plenamente al arte de la síntesis escrita, llegó el momento de echar el cierre. La memoria de la Tesis Doctoral está terminada y lista para ser evaluada.*

*Pero hasta este instante no se llega solo con el esfuerzo de uno mismo, si no que existen múltiples aportaciones que lo hacen posible. Es por ello que me gustaría recordar a todos aquellos que de un modo u otro me han servido de apoyo en la elaboración de esta Tesis Doctoral.*

*En primer lugar me gustaría agradecerles a todos los miembros del Grupo de Investigación de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos (GCME) de la Universidad de Valladolid el haberme acogido dándome la oportunidad de pasar estos más de cuatro años de mi vida trabajando en algo que me apasiona, siempre en un ambiente cómodo y agradable. Gracias a la Dra. Helena Castán, al Dr. Héctor García, al Dr. Salvador Dueñas, al Dr. Luis Bailón y al Dr. Alfonso Gómez (que desgraciadamente ya no forma parte de las filas del grupo). Doblemente agradecido a la Dra. Helena Castán y al Dr. Héctor García por su sufrido papel como tutores, especialmente en los calurosos días de agosto, recta final en la preparación de esta memoria.*

*Para continuar me gustaría mostrar también mi agradecimiento a los miembros del Grupo de Investigación de Materiales Semiconductores y Nanoestructuras para la Optoelectrónica (GdSoptronlab) de la Universidad de Valladolid por su colaboración y ayuda en este trabajo. Especialmente al Dr. Benito Moralejo con el que he tenido la suerte de trabajar en varias ocasiones y que ha sido una referencia a seguir.*

*Siguiendo en esta línea querría dar las gracias a los miembros del Grupo de Investigación de Láminas Delgadas y Microelectrónica (GLDM) de la Universidad Complutense de Madrid con los que ha existido una estrecha relación colaborativa. De manera más destacada al Dr. Germán González y a Éric García.*

*También ha sido fundamental en los difíciles pasos iniciales el apoyo de algunas empresas de la región como son DC Wafers Investments, Yohkon, Pevafersa y Cenit Solar.*

*Y para terminar con los agradecimientos en “lo profesional” también quisiera mencionar a todos aquellos que han pasado por el Laboratorio 12 y que han aportado su granito de arena a este trabajo: Álvaro Ferradas, Yéssica Salazar, Marcos Maestro, Andrés Bayón, Luis Alberto Martínez... Espero no olvidarme de nadie.*

*Un agradecimiento muy especial tiene que ir, como no, para mi familia, por todos los desvelos que han sufrido en estos casi treinta años de vida y que son los que en gran medida han permitido que yo pueda estar ahora aquí escribiendo estas líneas.*

*Es muy importante tener siempre presente los orígenes de uno mismo, por lo que quiero incluir aquí a mi pueblo, Foncastín, a su “ancestro”, Oliegos, y a sus gentes. En especial a esa peña el Colocón que tan buenos “San Pedros” me ha dado.*

*Tiene que haber sitio además para Amanda, Krim, Tuki, Lopi, Alberto... y demás colegas “del rollo”. Así como para Jaime Sáez por su “asesoramiento” jurídico.*

*Me gustaría también mencionar en mis agradecimientos a la gente de Alternativa Universitaria, que me han permitido canalizar parte de esas “otras” inquietudes y ganas de hacer cosas en la Universidad.*

*Y para concluir, pues ocupan un lugar muy especial en mi vida, quiero agradecerles enormemente su apoyo, paciencia y comprensión, tanto en los buenos como en los malos momentos (especialmente en los malos), a aquellos para los que va dedicado este trabajo, a los «Amigos del Puente», mi sin igual grupo de amigos: Abel, Alber, Alberto Romo, Almu, Apu, Beni, Bea Prepi, Beita, Dieguito, Educarr, Esther, Frank, Juaniten, Juan Peña, Lau, Lena, Manu Bayón, Marieta, Marta, Muñoz, Nand, Oski, Patri, Pita, Raquel, Sara, Trini, Viku, Yera...*

*Gracias de nuevo a todos ellos.*

*P.D: A aquellos que de alguna manera hayan ayudado a gestar este trabajo y que pudiera haber olvidado mencionar: gracias.*

# Resumen

En el ámbito de los dispositivos fotovoltaicos una de las figuras de mérito más importantes, si no la más importante, es la eficiencia de conversión de potencia luminosa en potencia eléctrica.

Para el caso concreto de células solares de unión pn existe una cota máxima para esta magnitud, establecida por Shockley y Queisser en 1961. Esta cota es dependiente de la anchura del gap del semiconductor utilizado para la fabricación de la célula y alcanza un máximo del 40.7% para un valor de  $\sim 1.1$  eV, que se correspondería con el silicio. Sin embargo, los valores de eficiencia que alcanzan los dispositivos de estas características desarrollados hasta la fecha difícilmente han conseguido superar el 25%. Existen fundamentalmente dos causas responsables de esta pérdida de eficiencia: el mal aprovechamiento del espectro solar y la recombinación no radiativa (vía centro profundo) de portadores debida a defectos e impurezas presentes en los sustratos de los dispositivos.

En la presente Tesis Doctoral nos proponemos como objetivo principal llevar a cabo la caracterización de defectos en diferentes estructuras semiconductoras pertenecientes a este ámbito, de modo que los resultados que obtengamos sirvan para ayudar a reducir estas pérdidas. Este objetivo lo abordaremos a través de tres frentes, o líneas de investigación, diferentes.

La primera de ellas se centra en el desarrollo de una técnica de caracterización óptica que permita obtener mapas de eficiencia en superficie de células solares. De este modo, detectando las regiones de la célula con menor valor de eficiencia estaremos en disposición de ubicar defectos presentes en el dispositivo. También nos dará la oportunidad de contrastar la calidad entre células solares de diferentes tipos. La técnica en concreto se basa en la medida de la fotocorriente inducida en la célula mediante la iluminación punto a punto con un haz monocromático emitido por un láser. La nombraremos como Técnica de Fotocorriente. Se basa en un montaje experimental denominado PMK (*Photoresponse Mapping Kit*) y será puesta a prueba mediante la caracterización de una colección de muestras consistentes en células solares completamente procesadas basadas en sustratos tanto multicristalinos como monocristalinos.

La segunda busca ahondar más en estas pérdidas de eficiencia centrándose en la recombinación de portadores debida a la presencia de defectos e impurezas en los sustratos de las células. Más en concreto se ocupa de la detección de los niveles profundos en el gap a que dan lugar estos defectos, mediante la técnica de Espectroscopía Térmica de Admitancia, en sustratos multicristalinos y *mono-like*. Estos últimos son un intento de mejorar la calidad cristalográfica de los primeros, por lo que los estudios comparativos entre ambos tipos es un paso básico en su desarrollo. Por el momento se logra evitar

la existencia de fronteras de grano, pero no así la de otros tipos de defectos extensos, como por ejemplo las dislocaciones. Esto unido a las grandes concentraciones de átomos de hierro detectadas en ambos tipos de muestras, tanto en su forma intersticial como precipitado en los defectos extensos, conduce a que no exista una gran diferencia entre las eficiencias conseguidas con las células solares basadas en uno u otro tipo de sustrato. El principal avance que aportan las obleas *mono-like* es que dan la posibilidad de utilizar sobre ellas texturizados alcalinos, que no es posible aplicar sobre las multicristalinas, que reducen la reflectancia de la superficie de incidencia de la luz aumentando así la eficiencia.

La tercera, y última, aborda el problema del desaprovechamiento del espectro solar. Concretamente con el estudio a fondo de sustratos de silicio en los que se ha realizado una implantación de átomos de titanio a altísimas dosis (por encima del Límite de Mott) en busca de que se forme en ellas la Banda Intermedia. Se denomina así a una banda de energía situada dentro del gap del semiconductor (en este caso del silicio) que permitiría la promoción de electrones entre la Banda de Valencia y la de Conducción en dos pasos. De este modo un dispositivo basado en un material así podría absorber fotones con energías menores que la del gap del semiconductor original. Esto permitiría romper la barrera establecida por Shockley y Queisser, pudiendo alcanzarse eficiencias de hasta el 63.1%. Todo gracias a un mejor aprovechamiento del espectro solar. Nuestro estudio en esta línea irá encaminado a tratar de determinar si en realidad en las muestras estudiadas se llega a formar esta banda de energía, utilizando técnicas de caracterización de defectos como la ya mencionada Espectroscopía Térmica de Admitancia, la CVTT (*Capacitance-Voltage Transient Technique*) y la GTT (*Conductance Transient Technique*). Los resultados no llegan a ser concluyentes, pero nos muestran una estructura de niveles de energía en el gap del silicio bastante compleja cuya distribución se rige por la Regla Meyer-Neldel propia de sistemas desordenados.

Por tanto, podemos ver que el trabajo de Tesis aborda tres vías en principio muy diferentes pero que desembocan en un objetivo común: mejorar los valores de eficiencia alcanzados por las células solares del futuro.

# Abstract

In the photovoltaic devices field one of the most important figures of merit, maybe the most important, is the conversion efficiency of light power into electrical power.

In the case of pn-junction solar cells there is a maximum value that this magnitude can reach, established by Shockley and Queisser in 1961. This bound depends on the bandgap width of the semiconductor used to make the cell. The highest value of this bound is 40.7% for a bandgap of  $\sim 1.1$  eV, which corresponds to silicon. However, the efficiency values reached nowadays by this kind of devices have hardly achieved a 25%. There are two main reasons why this efficiency loss takes place: the poor use of the solar spectrum and the non-radiative recombination (through deep-level defects) of carriers due to the defects and impurities present in the devices substrates.

The main aim of this work is the characterization of defects in different semiconductor structures belonging to the solar cells field, so that the results we obtain will be useful to reduce these efficiency losses. We will address this aim through three different research lines.

The first one focuses on the development of an optical characterization technique to obtain efficiency maps in the solar cell surface. Thus, detecting regions on the cell with poorer efficiency values we will be able to locate defects in the device. It also gives the opportunity to compare the quality among different types of solar cells. The technique is based on measuring the photocurrent induced in the cell by point to point illumination with a monochromatic beam emitted by a laser device. The technique's name is Photocurrent Technique. It is based on an experimental setup called PMK (Photoresponse Mapping Kit) and will be tested through the characterization of a samples collection consisting of fully processed solar cells based in both multicrystalline and monocrystalline substrates.

The second research line tries to perform a deeper analysis of the efficiency losses focusing in the carrier recombination due to the presence of impurities and defects in the solar cell substrates. Specifically, this research line deals with the detection of deep-level defects in the gap caused by these defects through the Thermal Admittance Spectroscopy characterization technique in multicrystalline and *mono-like* substrates. *Mono-like* substrates are an attempt to improve the crystallographic quality of the multicrystalline substrates. So that comparative studies among the two types is a basic step in their development. Nowadays avoiding the grain boundaries is possible, but no other types of extended defects such as dislocations. Moreover, the high concentrations of iron atoms detected in both types of substrates, in interstitial and precipitate form, leads in no important efficiency differences achieved with solar cells based on either type of substrate.

The main advantage that provides the *mono-like* wafers is that they accept alkaline texturing, which can not be applied on multicrystalline wafers, which reduce the reflectance on their surface where the light impinges thereby increasing the efficiency.

The last research line addresses the problem of the solar spectrum waste. Specifically analyzing silicon substrates implanted with very high doses (above Mott Limit) of titanium atoms to form the Intermediate Band. Intermediate Band refers to an energy band within the semiconductor bandgap (silicon in this case) that allow electrons to promote from the Valence Band to the Conduction Band in two steps. Thus, a device based on this kind of material can absorb photons of energies lower than the bandgap width of the non-implanted semiconductor. This would break the Shockley-Queisser barrier being able to reach efficiencies up to 63.1%, due to a better use of the solar spectrum. Our work in this research line will try to determine if this energy band is in fact formed in the samples analyzed, using characterization techniques such as the, previously mentioned, Thermal Admittance Spectroscopy, the CVTT (Capacitance-Voltage Transient Technique) and the GTT (Transient Conductance Technique). The results are not conclusive, but show an energy levels structure in the silicon bandgap quite complex whose distribution is governed by the Meyer-Neldel Rule proper of disordered systems.

Therefore, we can see that this work addresses three quite different ways which look for a common goal: the improvement of the efficiencies achieved by the future solar cells.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract</b>	<b>IX</b>
<b>Índice general</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>XV</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>XXI</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos de la Tesis Doctoral . . . . .	2
1.2. Estructura de la memoria . . . . .	4
<b>Bibliografía</b>	<b>5</b>
<b>2. Las células solares y su evolución</b>	<b>7</b>
2.1. Propiedades fundamentales . . . . .	8
2.1.1. Circuito equivalente . . . . .	8
2.1.2. Absorción de luz . . . . .	10
2.1.3. Eficiencia . . . . .	12
2.1.4. Aprovechamiento del espectro solar . . . . .	15
2.1.5. Recombinación . . . . .	16
2.2. Generaciones de células solares . . . . .	19
2.2.1. Primera Generación . . . . .	20
2.2.2. Segunda Generación . . . . .	24
2.2.3. Tercera Generación . . . . .	25

2.2.4. Concentradores . . . . .	28
2.2.5. Tecnologías emergentes . . . . .	29
2.3. Técnicas de caracterización . . . . .	29
<b>Bibliografía</b>	<b>31</b>
<b>3. Técnicas de medida para caracterización de células solares</b>	<b>37</b>
3.1. Técnicas eléctricas . . . . .	37
3.1.1. Técnicas "convencionales" . . . . .	38
3.1.2. Espectroscopía Térmica de Admitancia (TAS) . . . . .	43
3.1.3. Técnica de Transitorios de Capacidad-Voltaje (CVTT) . . . . .	48
3.1.4. Espectroscopía de Transitorios de Niveles Profundos (DLTS) . . . . .	53
3.1.5. Técnica de Transitorios de Conductancia (GTT) . . . . .	55
3.2. Técnicas ópticas . . . . .	58
3.2.1. Técnica de Fotocorriente . . . . .	59
3.2.2. Técnica de Corriente Inducida por Haz de Luz (LBIC) . . . . .	63
<b>Bibliografía</b>	<b>65</b>
<b>4. Caracterización óptica de células solares</b>	<b>69</b>
4.1. Características físicas de las muestras . . . . .	69
4.2. Resultados experimentales . . . . .	71
4.3. Discusión . . . . .	84
4.4. Conclusiones . . . . .	85
<b>Bibliografía</b>	<b>87</b>
<b>5. Caracterización eléctrica de sustratos cristalinos para células solares</b>	<b>89</b>
5.1. Características físicas de las muestras . . . . .	89
5.2. Resultados experimentales . . . . .	91
5.2.1. Caracterización preliminar . . . . .	91
5.2.2. Caracterización de defectos . . . . .	98
5.3. Discusión . . . . .	111

5.3.1. Defectos e impurezas puntuales . . . . .	111
5.3.2. Defectos estructurales extensos . . . . .	114
5.3.3. Puesta en común de los dos tipos de defectos . . . . .	115
5.4. Conclusiones . . . . .	117
<b>Bibliografía</b>	<b>119</b>
<b>6. Caracterización de sustratos con Banda Intermedia</b>	<b>123</b>
6.1. Fundamento teórico . . . . .	123
6.2. Características físicas de las muestras . . . . .	126
6.3. Resultados experimentales . . . . .	129
6.3.1. Caracterización preliminar . . . . .	129
6.3.2. Caracterización de defectos . . . . .	141
6.4. Discusión . . . . .	159
6.4.1. El Modelo Bicapa con fenómeno de Desacoplo . . . . .	159
6.4.2. Niveles de energía del titanio en el gap del silicio . . . . .	162
6.4.3. Interpretación de nuestros primeros resultados . . . . .	163
6.4.4. Matizando la primera interpretación . . . . .	166
6.5. Conclusiones . . . . .	173
<b>Bibliografía</b>	<b>175</b>
<b>7. Conclusiones</b>	<b>179</b>
<b>A. Instrumentos de medida</b>	<b>183</b>
A.1. PC . . . . .	183
A.2. Criostato <i>Oxford Instruments Spectrostat DN</i> . . . . .	184
A.3. Controlador de Temperatura <i>Oxford Instruments ITC502</i> . . . . .	184
A.4. Sistema de Caracterización <i>Keithley 4200-SCS</i> . . . . .	185
A.5. Analizador de Parámetros <i>HP 4155B</i> . . . . .	186
A.6. Electrómetro Digital <i>Keithley 617</i> . . . . .	186
A.7. Analizador de Impedancias <i>Agilent 4294A</i> . . . . .	187
A.8. Generador de Pulsos <i>HP 81104A</i> . . . . .	187

A.9. Capacímetro Analógico <i>Boonton 72B</i> . . . . .	188
A.10. Generador de Señal <i>HP 33120A</i> . . . . .	188
A.11. Osciloscopio Digital <i>Tecktronix TDS5052</i> . . . . .	189
A.12. Amplificador Lock-in <i>EG&amp;G PARC 5210</i> . . . . .	189
A.13. Amplificador Lock-in <i>EG&amp;G 5206</i> . . . . .	190
A.14. Preamplificador <i>FEMTO DLPCA-200</i> . . . . .	190
A.15. Fuente de Tensión Continua <i>Promax FAC-662B</i> . . . . .	190
A.16. Sumador . . . . .	191
A.17. Combinador AC-DC . . . . .	191
A.18. PMK . . . . .	192
A.18.1. Medidor de Potencia <i>Newport Power Meter 2936-C</i> . . . . .	193
A.18.2. Fotodiodo <i>Newport 818-SL</i> . . . . .	193
A.18.3. Multímetro Digital <i>Keithley 195A</i> . . . . .	194
A.18.4. Láser <i>Thorlabs LDM 405</i> . . . . .	194
A.18.5. Láser <i>Research Electro-Optics Helium-Neon Laser 33361</i> . . . . .	194
A.18.6. Láser <i>Research Electro-Optics Helium-Neon Laser 30989</i> . . . . .	195
A.18.7. Divisor de Haz <i>Newport Broadband Beam Sampler 10B20NC.1</i> . . . . .	195
A.18.8. Espejo <i>Newport Broadband Metallic Mirror 10D20ER.1</i> . . . . .	195
A.18.9. Lente <i>Visible Achromatic Doublet Lens PAC040AR.14</i> . . . . .	196
A.18.10. Controladores de Movimiento <i>High Speed LTA</i> . . . . .	196
A.18.11. Elementos de Fijación . . . . .	197

**Bibliografía****199**

# Índice de figuras

2.1. Eficiencia de diferentes familias de células solares . . . . .	7
2.2. Circuito equivalente para una célula solar de unión pn . . . . .	8
2.3. Circuito equivalente para una célula solar en continua . . . . .	9
2.4. Característica I-V de una célula solar . . . . .	9
2.5. Circuito equivalente de pequeña señal para una célula solar . . . . .	10
2.6. Absorción de un fotón en un semiconductor con gap directo . . . . .	10
2.7. Absorción de un fotón en un semiconductor con gap indirecto . . . . .	11
2.8. Coeficiente de absorción para el Si y el GaAs . . . . .	11
2.9. Fuentes de pérdidas de eficiencia . . . . .	14
2.10. Espectros AM0 y AM1.5 . . . . .	15
2.11. Máxima eficiencia en función del gap del semiconductor . . . . .	16
2.12. Mecanismos de recombinación . . . . .	17
2.13. Diferentes alternativas para la obtención de SoG-Si . . . . .	21
2.14. Obleas ml-Si y mc-Si . . . . .	24
2.15. Absorción en una célula tándem . . . . .	26
2.16. Absorción en una célula con BI . . . . .	27
2.17. Ejemplo de estructura de un concentrador . . . . .	28
3.1. Montaje experimental para técnicas “convencionales” . . . . .	39
3.2. Panel frontal de la aplicación <i>IVK.vi</i> . . . . .	40
3.3. Panel frontal de la aplicación <i>CVTvarA.vi</i> . . . . .	41
3.4. Panel frontal de la aplicación <i>CfTvarA.vi</i> . . . . .	42
3.5. Panel frontal de la aplicación <i>CVfvarA.vi</i> . . . . .	43
3.6. Características C-T y G-T ideales de la TAS . . . . .	45

3.7. Montaje experimental para la TAS . . . . .	46
3.8. Panel frontal de la aplicación <i>ETA.vi</i> . . . . .	48
3.9. Curvas de la CVTT . . . . .	49
3.10. Montaje experimental para la CVTT . . . . .	51
3.11. Panel frontal de la aplicación <i>CVTT.vi</i> . . . . .	52
3.12. Panel frontal de la aplicación <i>DLTS.vi</i> . . . . .	55
3.13. Montaje experimental para la GTT . . . . .	56
3.14. Panel frontal de la aplicación <i>GTT.vi</i> . . . . .	58
3.15. Montaje experimental PMK . . . . .	60
3.16. Panel frontal y <i>prompt</i> de la aplicación <i>PMK-v2.0.vi</i> . . . . .	62
4.1. Conexión de las muestras . . . . .	70
4.2. Muestra con la pista de laca de plata “pintada” . . . . .	71
4.3. Características I-V de MCRIS . . . . .	72
4.4. Características I-V de CRIS . . . . .	73
4.5. Primeros mapas de fotocorriente . . . . .	74
4.6. Influencia de la iluminación ambiente en las medidas . . . . .	75
4.7. Mapas de potencia óptica y fotocorriente de MCRIS para 633 nm . . . . .	76
4.8. Mapas de eficiencia de MCRIS para 633 nm . . . . .	77
4.9. Mapas de fotocorriente y eficiencia de MCRIS para 543 nm . . . . .	78
4.10. Mapas de fotocorriente y eficiencia de MCRIS para 405 nm . . . . .	79
4.11. Mapas de fotocorriente y eficiencia de CRIS para 633 nm . . . . .	80
4.12. Mapas de fotocorriente y eficiencia de CRIS para 543 nm . . . . .	81
4.13. Mapas de fotocorriente y eficiencia de CRIS para 405 nm . . . . .	82
4.14. Mapas de MCRIS para 633 nm a mayor resolución . . . . .	83
5.1. Ejemplo de muestra . . . . .	91
5.2. Características I-V de todas las muestras . . . . .	92
5.3. Características I-V de MC a T variable . . . . .	93
5.4. Características C-V y G-V de MC a T variable . . . . .	94
5.5. Representación 3D de G y C frente a V y T para MC . . . . .	95
5.6. Características C-f y G-f de MC a T variable . . . . .	96

5.7. Representación 3D de G y C frente a f y T para MC . . . . .	97
5.8. Características C-T y G-T para MC . . . . .	100
5.9. Familia de curvas C-T y G-T para MC a -1 V . . . . .	101
5.10. Plot de Arrhenius para MC a -1 V . . . . .	102
5.11. Doble tendencia para MC a -2.5 V . . . . .	102
5.12. Familia “completa” de curvas C-T y G-T para MC a -2.5 V . . . . .	103
5.13. Confirmación de la doble tendencia para MC a -2.5 V . . . . .	104
5.14. Una única tendencia para MC a 1 V . . . . .	105
5.15. Cambio de tendencia para MC a 1.5 V . . . . .	105
5.16. Plot de Arrhenius para QM a -1 V . . . . .	106
5.17. Familia “completa” de curvas C-T y G-T para QM a -2 V . . . . .	107
5.18. Plot de Arrhenius para QM a -2 V . . . . .	108
5.19. Plot de Arrhenius para ML a 0.5 V . . . . .	108
5.20. Familia “completa” de curvas C-T y G-T para ML a 2 V . . . . .	109
5.21. Plot de Arrhenius para ML a 2 V . . . . .	110
5.22. Mapas LBIC y de luz reflejada de MC . . . . .	116
5.23. Mapa LBIC de ML . . . . .	116
6.1. Estructura de bandas de una célula solar con BI . . . . .	124
6.2. El Nivel de Fermi en una célula solar con BI . . . . .	126
6.3. Perfiles de concentración de impurezas . . . . .	127
6.4. Máscara del contacto superior . . . . .	128
6.5. Ejemplo de muestra . . . . .	129
6.6. Características I-V de TS a T variable . . . . .	130
6.7. Características I-V de BM2 a T variable . . . . .	131
6.8. Características I-V de SM1 a T variable . . . . .	132
6.9. Características I-V de SM2 a T variable . . . . .	132
6.10. Características C-V a 80 K y a temperatura ambiente . . . . .	133
6.11. Características C-V y G-V de TS a T variable . . . . .	134
6.12. Características C-V y G-V de BM1 a T variable . . . . .	135
6.13. Representación 3D de G y C frente a V y T para BM1 . . . . .	136

6.14. Características C-V y G-V de SM2 a T variable . . . . .	137
6.15. Características C-V a 1 MHz de BM2 y SM2 a T variable . . . . .	138
6.16. Características C-f y G-f de BM1 a T variable . . . . .	139
6.17. Representación 3D de G y C frente a f y T para BM1 . . . . .	140
6.18. Características C-T y G-T de todas la muestras a -5 V . . . . .	142
6.19. Características C-T y G-T para BM1 a -1 V . . . . .	143
6.20. Familia de curvas G-T y plot de Arrhenius para BM2 a -5 V . . . . .	144
6.21. Familia de curvas G-T y plot de Arrhenius para BM1 a -7.5 V . . . . .	146
6.22. Familia de curvas G-T para BM1 a -3 V . . . . .	147
6.23. Plot de Arrhenius para BM1 a -3 V . . . . .	148
6.24. Familia de curvas G-T para BM1 a -1 V . . . . .	148
6.25. Plot de Arrhenius para BM1 a -1 V . . . . .	149
6.26. Familia de curvas G-T para BM1 a 0 V . . . . .	149
6.27. Familia de curvas G-T para BM2 a -2 V . . . . .	150
6.28. Familia de curvas G-T y plot de Arrhenius para BM2 a -1 V . . . . .	151
6.29. Familia de curvas G-T para BM2 a 0 V . . . . .	152
6.30. Familia de curvas G-T para BM1 a 7.7 kHz . . . . .	152
6.31. Familia de curvas C-V de la técnica CVTT para BM2 (i) . . . . .	153
6.32. Familia de curvas C-V de la técnica CVTT para BM2 (ii) . . . . .	154
6.33. Transitorios G-t de la técnica GTT para BM1 . . . . .	156
6.34. Transitorios G-t de la técnica GTT para BM2 (i) . . . . .	157
6.35. Transitorios G-t de la técnica GTT para BM2 (ii) . . . . .	158
6.36. Resistencia de cuadro y movilidad frente a la temperatura . . . . .	159
6.37. Cambio de signo de la movilidad en escala lineal . . . . .	160
6.38. Diagramas de bandas de la unión de la Capa BI con el Sustrato . . . . .	161
6.39. Modelo circuital para muestras bajo el Límite de Mott . . . . .	165
6.40. Ajuste Meyer-Neldel para la conductancia . . . . .	168
6.41. Sección de Captura frente a Energía de Activación . . . . .	169
6.42. Sección de Captura, Energía de Activación y polarización . . . . .	170
6.43. Sección de Captura y Energía de Activación frente a polarización . . . . .	171



---

A.1. El PC . . . . .	183
A.2. El Criostato . . . . .	184
A.3. El Controlador de Temperatura . . . . .	185
A.4. El Sistema de Caracterización <i>Keithley 4200-SCS</i> . . . . .	185
A.5. El Analizador de Parámetros <i>HP 4155B</i> . . . . .	186
A.6. El Electrómetro Digital . . . . .	186
A.7. El Analizador de Impedancias <i>Agilent 4294A</i> . . . . .	187
A.8. El Generador de Pulsos . . . . .	187
A.9. El Capacímetro Analógico . . . . .	188
A.10.El Generador de Señal . . . . .	188
A.11.El Osciloscopio Digital . . . . .	189
A.12.El Amplificador Lock-in digital . . . . .	189
A.13.El Amplificador Lock-in analógico . . . . .	190
A.14.El Preamplificador . . . . .	190
A.15.La Fuente de Tensión Continua . . . . .	191
A.16.El Sumador . . . . .	191
A.17.El Combinador AC-DC . . . . .	192
A.18.Imagen del montaje del PMK . . . . .	192
A.19.El Medidor de Potencia . . . . .	193
A.20.El Fotodiodo . . . . .	193
A.21.El Multímetro Digital . . . . .	194
A.22.El Láser de 405 nm . . . . .	194
A.23.El Láser de 543 nm . . . . .	195
A.24.El Láser de 633 nm . . . . .	195
A.25.El Divisor de Haz . . . . .	195
A.26.El Espejo . . . . .	196
A.27.La Lente . . . . .	196
A.28.Los Controladores de Movimiento . . . . .	197
A.29.Los Elementos de Fijación . . . . .	197



# Índice de Tablas

4.1. Las muestras y su tipo . . . . .	70
5.1. Las muestras y su tipo . . . . .	90
5.2. Resultados de la TAS . . . . .	99
6.1. Las muestras y su dosis de implantación . . . . .	127
6.2. Resultados de la TAS para las muestras BI . . . . .	145



# Capítulo 1

## Introducción

*Tener la mente abierta es una virtud,  
pero no tan abierta como para que a uno se le caiga el cerebro.*  
«James E. Oberg»

La memoria que aquí da comienzo tiene como cometido sintetizar los aspectos fundamentales y de mayor relevancia de todo el trabajo de investigación llevado a cabo desde septiembre de 2010 hasta hoy<sup>1</sup> en la preparación de la Tesis Doctoral elaborada por el aspirante al grado de Doctor.

Se podría decir que la presente Tesis tiene como origen el Trabajo Fin de Máster (TFM) de título: “Caracterización de Sustratos de Silicio Multicristalino para Células Solares” [1]; elaborado a lo largo del curso 2009-2010 por el propio aspirante en el seno del Grupo de Investigación de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos (GCME) perteneciente al Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid.

El mencionado grupo tiene una dilatada trayectoria en el campo de la caracterización de defectos en estructuras basadas en semiconductores. Ya en los años 80 comenzaba su andadura con las primeras publicaciones y aportaciones a congresos con el estudio de centros profundos en sustratos semiconductores valiéndose de técnicas tanto eléctricas como ópticas. El cambio a los años 90 también supuso un cambio en la línea de investigación seguida por el grupo haciendo unos primeros estudios sobre estructuras MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*) fabricadas con óxidos de alta constante dieléctrica (alta  $k$ ). Hasta el día de hoy ésta ha sido la línea principal de investigación del grupo y en la que más experiencia ha acumulado. Las técnicas de medida utilizadas para esta labor incluyen desde algunas de renombre como la DLTS (*Deep-Level Transient Spectroscopy*) hasta otras de cosecha propia como la CVTT (*Capacitance-Voltage Transient Technique*) o la GTT (*Conductance Transient Technique*).

Precisamente en ese curso 2009-2010 la energía solar aparecía en el horizonte como un valor seguro como fuente de energía renovable y limpia, y por tanto como alternativa a la quema de combustibles fósiles, responsables destacados de la contaminación atmosférica y

---

<sup>1</sup>Septiembre de 2014.

el incremento del efecto invernadero. En la década anterior el mercado fotovoltaico había experimentado un crecimiento anual medio del 40 % [2]. Habiéndose así pasado de una capacidad de abastecimiento total de 0.1 GW en 1992 a 14 GW en 2008. De hecho, solo en ese último año se alcanzó un crecimiento absoluto de casi 6 GW. En la división por países, de estos 14 GW disponibles en 2008, España aparecía como la segunda potencia mundial con 3.4 GW (solo por detrás de Alemania con 5.3 GW). Esta tendencia continúa hoy en día con un crecimiento del 35 % en 2013 respecto al año anterior, con un total ya de más de 136 GW de potencia total instalada [3].

Por lo que con un grupo de investigación con las herramientas adecuadas y un campo de estudio en alza, parecía cuestión de tiempo que ambas encontraran sus caminos para su mutuo beneficio. Sería pues el TFM mencionado el germen que iniciaría, mediante la puesta a punto de la técnica CVTT para la caracterización de centros profundos en sustratos semiconductores empleados en la producción de células solares fotovoltaicas, toda la investigación realizada hasta la fecha dentro del GCME y que recogerá esta memoria.

No hay que olvidar en ningún caso que la caracterización no es nada sin la disponibilidad de muestras. En este sentido desde el momento del inicio de la Tesis se ha contado con el apoyo de diversas empresas del sector fotovoltaico afincadas en la región<sup>2</sup>: *DC Wafers Investments, Yohkon, Pevafersa, Cenit Solar...*; del mismo modo que con el de grupos de investigación como el Grupo de Investigación de Materiales Semiconductores y Nanoestructuras para la Optoelectrónica (GdSoptronlab) perteneciente al Departamento de Física de la Materia Condensada y Mineralogía de la Universidad de Valladolid, o el Grupo de Investigación de Láminas Delgadas y Microelectrónica (GLDM) perteneciente al Departamento de Física Aplicada III (Electricidad y Electrónica) de la Universidad Complutense de Madrid; siendo los suministradores de las muestras necesarias para nuestro trabajo.

## 1.1. Objetivos de la Tesis Doctoral

Por lo tanto el objetivo principal de esta Tesis ha sido desde el comienzo la caracterización de defectos en materiales semiconductores aplicada al ámbito de las células solares. Aunque han sido tres las vías concretas en las que se ha visto reflejado. Podríamos decir pues, que se han seguido, en paralelo, tres líneas de investigación independientes, aunque con una estrecha relación, cada una de las cuales con sus propios objetivos concretos.

En primer lugar tendríamos una línea orientada al estudio de la distribución superficial de la eficiencia en células solares a través de medidas de fotocorriente. Lo cual nos dará la posibilidad de valorar la calidad de diferentes dispositivos de este tipo así como de detectar defectos que puedan aparecer en éstos comprometiendo su rendimiento. La piedra angular en esta línea será el equipo de medida PMK (*Photoresponse Mapping Kit*) adquirido para tal fin. Aunque no menos importante será el amplio conjunto de muestras aportado por *Yohkon* que nos permitirá comprobar su funcionalidad y extraer los primeros resultados. Los objetivos concretos que nos fijamos aquí serán:

---

<sup>2</sup>Castilla y León.

- Poner a punto el montaje experimental del equipo PMK.
- Desarrollar una aplicación software para su control centralizado desde un PC, a través del entorno de programación *LabVIEW*.
- Obtener las características corriente-tensión de las muestras disponibles.
- Obtener los mapas de fotocorriente y de eficiencia de estas mismas muestras.
- Analizar los resultados obtenidos.

En segundo lugar tendríamos una línea que se centra en el análisis de los defectos e impurezas presentes en sustratos de silicio cristalino de diferentes naturalezas: multicristalinos, *mono-like* y quasi-monocristalinos. Las muestras en este caso fueron proporcionadas por *DC Wafers Investments* en colaboración con el grupo GdSoptronlab. Los objetivos en esta línea serán:

- Poner a punto las diferentes técnicas de medida que pudieran ser útiles para la caracterización eléctrica de este tipo de muestras: tanto su montaje experimental como una aplicación software de control desarrollada en el entorno *LabVIEW*.
- Obtener las características eléctricas básicas de todas y cada una de las muestras disponibles: corriente-tensión, capacidad-tensión, conductancia-tensión, capacidad-frecuencia y conductancia-frecuencia; para diferentes valores de temperatura.
- Llevar a cabo la caracterización de los defectos presentes en las muestras a través de las técnicas específicas destinadas a tal efecto: CVTT, DLTS y TAS (*Thermal Admittance Spectroscopy*).
- Analizar los resultados intentando establecer las diferencias existentes entre los distintos tipos de sustratos en relación a los defectos que en ellos aparecen.

Y en tercer y último lugar tendríamos una línea que buscará realizar una aportación al trabajo del GLDM en el intento de desarrollar materiales dotados de Banda Intermedia. En este caso los objetivos se centran en:

- Poner a punto las técnicas de caracterización que pudieran ser necesarias a mayores de las ya configuradas en la línea anterior.
- Caracterizar eléctricamente las muestras mediante la obtención de sus curvas básicas: corriente-tensión, capacidad-tensión, conductancia-tensión, capacidad-frecuencia y conductancia-frecuencia; para diferentes valores de temperatura.
- Aplicar sobre estas muestras las técnicas de caracterización de defectos: CVTT, DLTS, TAS y GTT.
- Interpretar los resultados obtenidos.

## 1.2. Estructura de la memoria

Tan importante es en una exposición de resultados el contenido en sí mismo como la organización de éste. Con el propósito de presentar los resultados de la Tesis de una manera lo más ordenada y clara posible, la memoria ha sido dividida en siete capítulos cuyo contenido se especifica a continuación:

1. **Introducción:** su cometido es introducir al lector en la memoria mostrándole qué motivó el comienzo de este trabajo, cuáles son los objetivos que se plantean y qué estructura se seguirá para la exposición de las ideas.
2. **Las células solares y su evolución:** en él se hace un pequeño repaso sobre las propiedades más relevantes de las células solares y del estado del arte en su estudio y desarrollo.
3. **Técnicas de medida para caracterización de células solares:** explica en profundidad todas y cada una de las técnicas de medida que se han visto involucradas en la caracterización de las muestras.
4. **Caracterización óptica de células solares:** refleja todo el trabajo relacionado con la primera línea de investigación o de caracterización de la eficiencia de células solares.
5. **Caracterización eléctrica de sustratos cristalinos para células solares:** muestra todo el estudio hecho en la segunda línea de investigación sobre los defectos presentes en diferentes sustratos de silicio.
6. **Caracterización de sustratos con Banda Intermedia:** la tercera línea de investigación centrada en los materiales con Banda Intermedia se expone en este capítulo.
7. **Conclusiones:** aglutina todas las conclusiones extraídas una vez finalizado el trabajo, una valoración del cumplimiento de los objetivos planteados y las posibles líneas futuras que puedan haber quedado marcadas.

Para concluir con la memoria, se ha incluido un apéndice (Apéndice A) titulado **Instrumentos de medida** que hace una descripción sencilla de todos los equipos involucrados en las técnicas de medida presentadas en el Capítulo 3.



# Bibliografía

- [1] E. Pérez. Cualificación de sustratos de silicio multicristalino para células solares. E.T.S.I. de Telecomunicación, Universidad de Valladolid, septiembre 2010.
- [2] International Energy Agency. Technology roadmap. Solar photovoltaic energy. International Energy Agency, October 2010.
- [3] Unión Española Fotovoltaica (UNEF). Nuevo record de potencia fotovoltaica instalada en el mundo en 2013, con un aumento del 35% con respecto al año anterior. Unión Española Fotovoltaica (UNEF), marzo 2014. <http://unef.es/2014/03/nuevo-record-de-potencia-fotovoltaica-instalada-en-el-mundo-en-2013-con-un-aumento-del-35-con-respecto-al-ano-anterior/>.



# Capítulo 2

## Las células solares y su evolución

*La esencia de la vida es la improbabilidad estadística a escala colosal.*  
«Richard Dawkins»

El comienzo de la historia de los dispositivos fotovoltaicos lo podemos datar en 1883, cuando Charles Fritts desarrolló la primera célula solar funcional, basada en el selenio, con una eficiencia del 1% [1]. Incluso se podría retroceder hasta 1839, cuando Alexandre-Edmond Becquerel descubrió el efecto fotovoltaico [2].

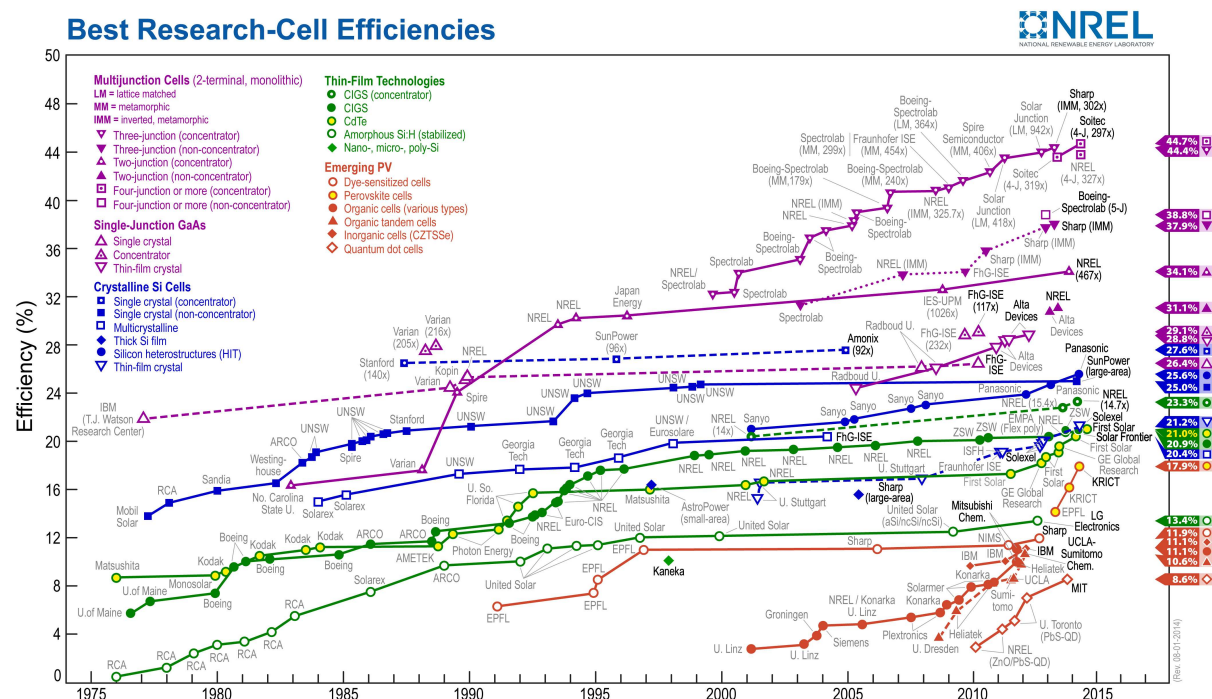


Figura 2.1: Evolución en la eficiencia de diferentes familias de células solares [3].

Sin embargo, la historia moderna de estos dispositivos tiene su inicio en los Labora-

torios Bell en 1954, cuando se descubre que una unión pn genera un voltaje entre sus terminales al ser iluminada. Tan solo un año después se había ya desarrollado una célula solar de homounión pn de silicio con una eficiencia del 6 % [1].

Desde la ocurrencia de este hito hasta el día de hoy, la evolución de los dispositivos fotovoltaicos, tanto cualitativamente como cuantitativamente, ha sido enorme, siendo la crisis del petróleo de 1973 uno de sus mayores impulsores [1]. La Figura 2.1 refleja con claridad este desarrollo mostrándonos las diferentes familias o tecnologías de células solares y sus mejoras en eficiencia a lo largo de los años.

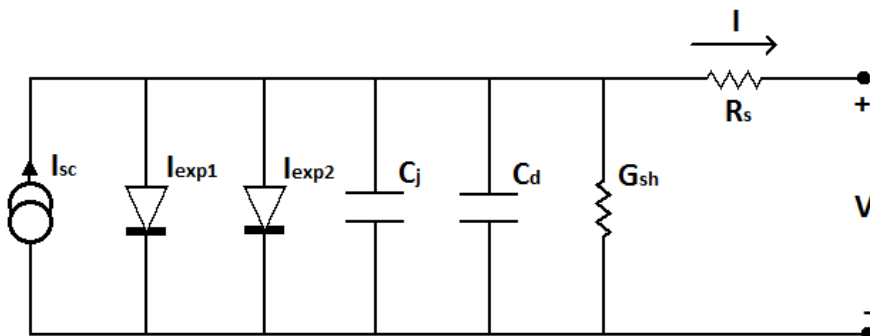
Este capítulo nos servirá, por tanto, para destacar algunos de los puntos clave en este desarrollo. Centrándonos más específicamente en los que mayor relación tengan con el trabajo desarrollado en la elaboración de esta Tesis.

## 2.1. Propiedades fundamentales

Puesto que la tarea principal llevada a cabo ha sido la caracterización de diferentes estructuras pertenecientes al ámbito de los dispositivos fotovoltaicos, parece apropiado exponer brevemente aquí las propiedades asociadas a estos dispositivos que tengan relación alguna con tal caracterización.

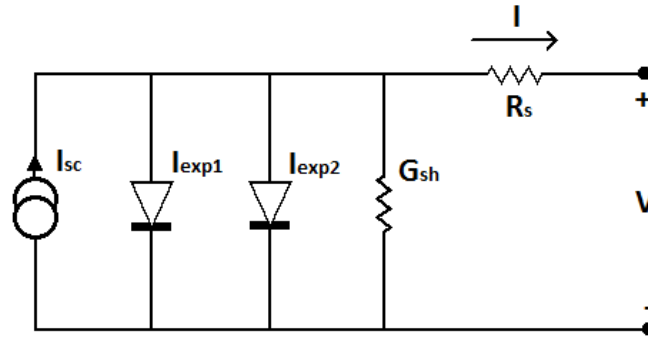
### 2.1.1. Circuito equivalente

Como todo dispositivo electrónico, una célula solar puede ser modelizada eléctricamente mediante un circuito equivalente [4–6]. En la Figura 2.2 podemos ver este circuito para el caso de una célula de unión pn, la configuración más habitual, donde:  $I_{sc}$  es la corriente fotogenerada;  $I_{exp1}$  la corriente de recombinación en las regiones neutras;  $I_{exp2}$  la corriente de recombinación en la Zona de Carga Espacial (ZCE);  $C_j$  la capacidad de la unión o de la ZCE;  $C_d$  la capacidad de difusión;  $G_{sh}$  la conductancia de derivación; y  $R_s$  la resistencia serie debida a las zonas neutras y a los contactos.



**Figura 2.2:** Circuito equivalente para una célula solar de unión pn.

Este circuito, así mismo, puede simplificarse atendiendo al régimen de funcionamiento que consideremos. En nuestro caso nos van a interesar dos en concreto.

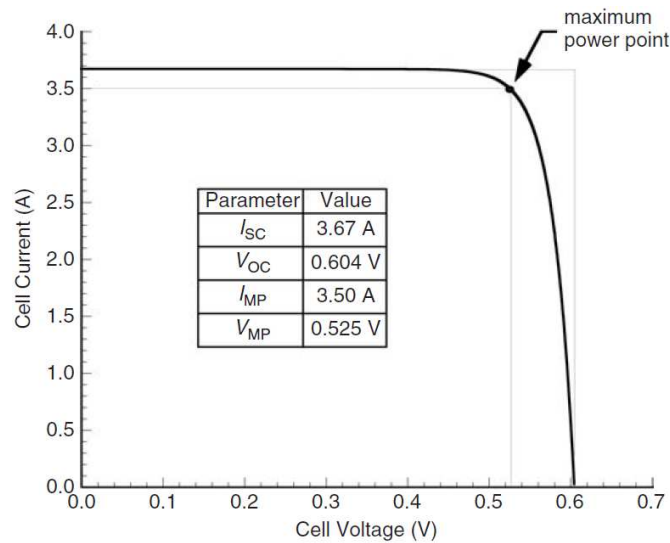


**Figura 2.3:** Circuito equivalente para una célula solar de unión pn en continua.

Para un funcionamiento en continua, bajo ciertas condiciones de polarización e iluminación, quedaría reducido al esquema de la Figura 2.3. Las capacidades dan lugar a un circuito abierto, quedando una expresión para la característica de corriente frente a tensión (I-V) de este dispositivo de la forma:

$$I = I_{sc} - \underbrace{I_{o1}(e^{q(V+IR_s)/kT} - 1)}_{I_{exp1}} - \underbrace{I_{o2}(e^{q(V+IR_s)/2kT} - 1)}_{I_{exp2}} - (V + IR_s)G_{sh} \quad (2.1)$$

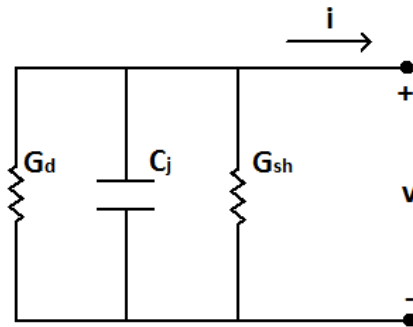
donde  $I_{o1}$  e  $I_{o2}$  son las corrientes de saturación inversa en la oscuridad debidas a la recombinación en las regiones neutras y en la ZCE, respectivamente. Esta expresión da lugar a la curva I-V en el cuarto cuadrante que nos muestra la Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Característica de corriente frente a tensión en el cuarto cuadrante de una célula solar. (Figura tomada de [6])

En condiciones de pequeña señal, con polarización inversa y en oscuridad, el resultado de las simplificaciones pertinentes nos conducen al esquema de la Figura 2.5: la corriente aportada por la fuente  $I_{sc}$  será nula; la capacidad de difusión,  $C_d$ , se puede considerar despreciable; el comportamiento en pequeña señal de la pareja de diodos se puede aproximar por el de una resistencia (conductancia),  $r_d$  ( $G_d$ ); el efecto de la componente  $R_s$  en condiciones de baja corriente también es despreciable; y, finalmente,  $G_{sh}$  sólo se podrá

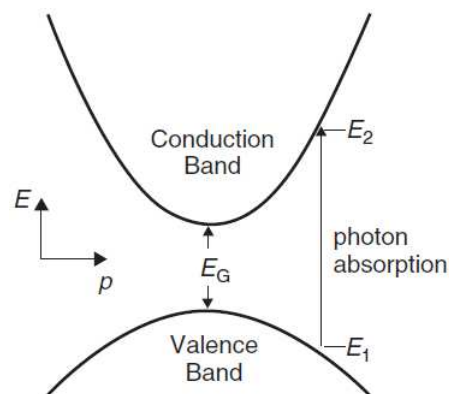
despreciar en determinadas situaciones. De este modo nos quedaría un esquema circuital que modelaría la impedancia de la célula solar como una capacidad,  $C_p \equiv C_j$ , en paralelo con una conductancia,  $G_p$ , que sería la combinación de las conductancias  $G_{sh}$  y  $G_d$ .



**Figura 2.5:** Circuito equivalente de pequeña señal para una célula solar de unión pn.

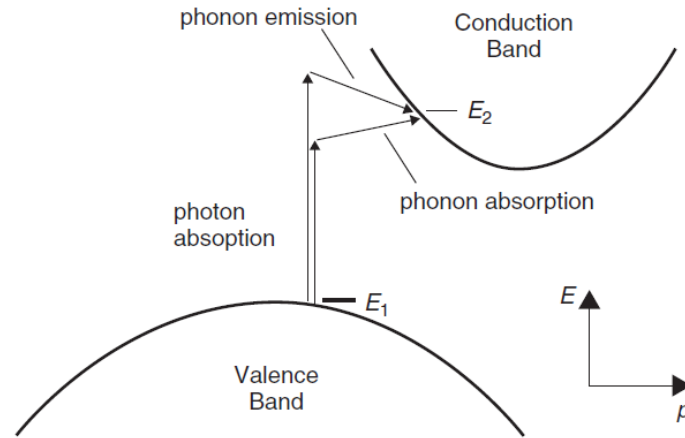
### 2.1.2. Absorción de luz

El fenómeno de absorción de luz en un material para crear cargas libres es la base del efecto fotovoltaico. De este modo cuando un semiconductor absorbe un fotón, cuya energía ha de ser mayor que el ancho de su gap ( $E_f = h\nu > E_g$ ), se produce la promoción de un electrón desde la Banda de Valencia (BV) a la Banda de Conducción (BC) dando lugar a un electrón, en esta última, y a un hueco, en la primera, libres para generar una corriente eléctrica [6]. A este proceso se le conoce como absorción fundamental, y como es de esperar tiene que respetar los principios de conservación de la energía y del momento.



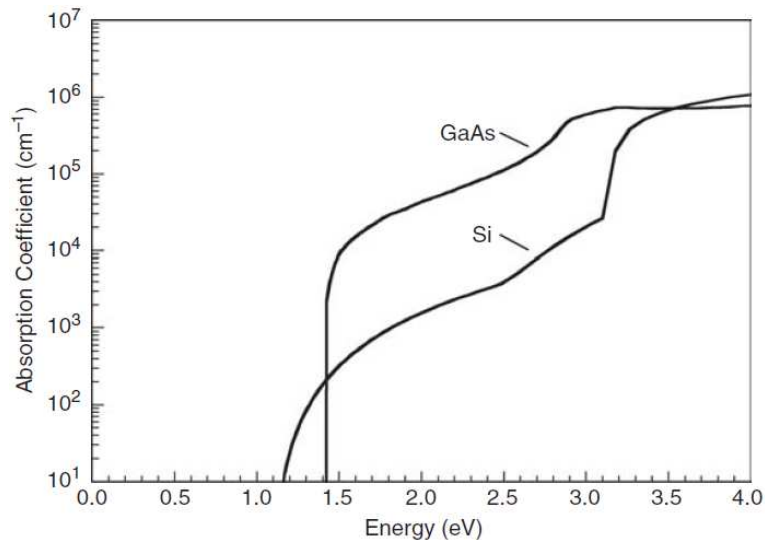
**Figura 2.6:** Generación de un par electrón hueco a partir de la absorción de un fotón en un semiconductor con gap directo. (Figura tomada de [6])

En semiconductores de gap directo, como el GaAs, el proceso básico de absorción de un fotón viene ilustrado en la Figura 2.6. El principio de conservación de la energía establece que  $h\nu = E_2 - E_1$ . Mientras que el de conservación del momento hace que esta magnitud, para el electrón que promociona, apenas varíe debido al pequeño valor de momento asociado a los fotones.



**Figura 2.7:** Generación de un par electrón hueco a partir de la absorción de un fotón, asistida por un fonón, en un semiconductor con gap indirecto. (Figura tomada de [6])

Para el caso de semiconductores de gap indirecto, como el propio silicio, la situación es algo más complicada. Si nos fijamos en la Figura 2.7, vemos como el límite inferior de la BC y el superior de la BV, que definen el ancho del gap del material, no corresponden al mismo valor del momento cristalino. Por lo tanto, para la transición de un electrón entre estos dos niveles de energía se requiere la intervención de una partícula adicional que posea el momento que el fotón no es capaz de aportar. Esta partícula es el fonón, que modela las vibraciones térmicas de la red del semiconductor. Su energía es pequeña si la comparamos con la de un fotón, pero su momento es mucho mayor que el de este último. Así, con la absorción de un fotón y la emisión o absorción de un fonón se completaría la promoción de un electrón de la BV a la BC, obteniéndose un par electrón-hueco.



**Figura 2.8:** Coeficiente de absorción en función de la energía del fotón para un semiconductor de gap directo (GaAs) y un semiconductor de gap indirecto (Si). (Figura tomada de [6])

Para dar cuenta de esta capacidad de absorber luz por parte de un material dado se define el coeficiente de absorción  $\alpha$ . Como se muestra en la Figura 2.8 este coeficiente

sufre una fuerte dependencia con la longitud de onda<sup>1</sup> así como con el carácter del gap del material. La necesidad, en semiconductores con gap indirecto, de que en la absorción de fotones, con energías cercanas a la del gap, tengan que intervenir fonones, hace disminuir enormemente la probabilidad de que este evento se complete, lo cual se traduce en coeficientes de absorción mucho menores que en semiconductores de gap directo.

Por tanto, el coeficiente de absorción determinará la capacidad de un material de generar pares electrón-hueco ante la incidencia de una cierta iluminación, así como la capacidad de penetración de ésta dentro del material. Así pues, la siguiente expresión determina la tasa de generación de pares, en una célula solar, en cierta coordenada  $x$  en profundidad respecto de la superficie de incidencia del haz luminoso:

$$G(x) = (1 - S) \int_{\lambda} (1 - R(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda \quad (2.2)$$

donde  $S$  es el factor de sombra de la malla de contactos superior,  $R(\lambda)$  la reflectancia de la superficie,  $\alpha(\lambda)$  el coeficiente de absorción del material y  $f(\lambda)$  el flujo incidente de fotones, es decir, el número de fotones incidentes por unidad de área y por segundo; para cada longitud de onda.

### 2.1.3. Eficiencia

Una de las figuras de mérito más importantes en una célula solar, si no la que más, es la eficiencia de conversión de la potencia luminosa incidente ( $P_{luz}$ ) en potencia eléctrica ( $P_{max}$ ), que podemos denominar como Eficiencia de Conversión de Potencia,  $\eta$ . Un análisis detallado de esta magnitud nos muestra que podemos descomponerla en múltiples términos cada uno de los cuales encarna un aspecto relevante del proceso de conversión [6]:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{luz}} = \eta_{ideal} \eta_{foton} F F \eta_V \eta_C^{int} \quad (2.3)$$

Analicemos cada término por separado.

Por un lado tenemos la Eficiencia Ideal,  $\eta_{ideal}$ , que da cuenta de la máxima porción de energía que podría aprovecharse de los fotones incidentes. Se define como:

$$\eta_{ideal}(E_g) = \frac{\frac{1}{q} E_g I_{inc}}{P_{luz}} \quad (2.4)$$

donde  $E_g$  es la energía del ancho del gap del semiconductor,  $q$  la carga del electrón e  $I_{inc}$  la máxima corriente fotogenerada posible que resultaría en el caso de que todos los fotones incidentes con energía mayor que  $E_g$  fueran absorbidos, definiéndose como:

$$I_{inc} = qA \int_{\lambda < \lambda_g} f(\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

donde  $A$  es el área de incidencia del haz luminoso.

---

<sup>1</sup>Siendo  $\lambda = hc/E_f$



A continuación está el término  $\eta_{foton}$  o Eficiencia Fotónica, que tiene en consideración la fracción de fotones que no llegan a ser absorbidos, es decir, que se reflejan en la superficie o son transmitidos a través de la célula. Su expresión es:

$$\eta_{foton} = \frac{I_{gen}}{I_{inc}} = \frac{\eta_C^{ext}}{\eta_C^{int}} \quad (2.6)$$

que como vemos puede darse en función de los términos  $\eta_C^{ext}$ , Eficiencia Externa de Colección, y  $\eta_C^{int}$ , Eficiencia Interna de Colección:

$$\eta_C^{ext} = \frac{I_{sc}}{I_{inc}} \quad (2.7)$$

$$\eta_C^{int} = \frac{I_{sc}}{I_{gen}} \quad (2.8)$$

donde  $I_{gen}$  es la corriente que generarían todos los fotones que finalmente son absorbidos:

$$I_{gen} = qA(1 - S) \int_{\lambda < \lambda_g} (1 - R(\lambda))f(\lambda)(1 - e^{-\alpha X})d\lambda \quad (2.9)$$

donde  $X$  es la profundidad total de la célula solar. Es decir,  $\eta_C^{ext}$  sería la relación entre la corriente máxima que se generaría si todos los fotones incidentes (con  $\lambda < \lambda_g$ ) fueran absorbidos y la corriente que finalmente se genera, y  $\eta_C^{int}$  sería la de la corriente que se generaría a partir de todos los fotones realmente absorbidos y la corriente que finalmente se genera. Por tanto  $\eta_{foton}$  será la relación entre los fotones que podrían ser absorbidos (todos los incidentes) y los que realmente al final lo son.

Al término  $\eta_V$  se le conoce como Eficiencia de Voltaje y es la razón entre el voltaje en circuito abierto de la característica I-V de la célula,  $V_{oc}$ , y el voltaje equivalente al ancho del gap:

$$\eta_V = \frac{V_{oc}}{\frac{1}{q}E_g} \quad (2.10)$$

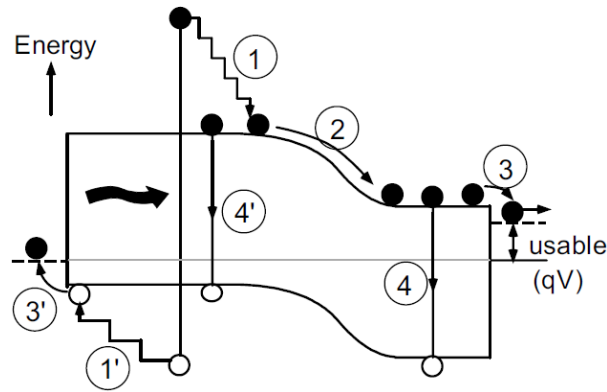
es decir, una vez que el fotón ha sido absorbido y “convertido” en carga, qué trabajo puede realizar sobre el circuito externo respecto al máximo posible: el del voltaje del ancho del gap.

Y para terminar con este análisis tenemos al Factor de Llenado,  $FF$ , definido como:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (2.11)$$

que nos relaciona un hipotético valor de potencia, obtenido como el producto de los mayores valores de tensión ( $V_{oc}$ ) y corriente ( $I_{sc}$ ) que la célula es capaz de proveer, con el verdadero máximo valor posible de potencia eléctrica a la salida de la célula solar ( $P_{max}$ ).

Sobra decir que la eficiencia de una célula solar interesará que sea lo mayor posible. Sin embargo, existen ciertos límites que acotan esta pretensión. Ya en 1961 William Shockley y Hans Queisser [7] elaboraron un análisis que establecía una cota superior, para el valor de esta magnitud, para células solares de unión pn. El máximo de esta cota quedaría establecido en un 40.7% [8,9] para una célula basada en un semiconductor con un gap



**Figura 2.9:** Fuentes de pérdidas de eficiencia en una célula solar. (Figura tomada de [10])

de  $\sim 1.1$  eV. A decir verdad este límite superior se puede sobrepasar, aunque para ello sea necesario abandonar la tan convencional estructura basada en una unión pn para la que se impone tal límite. Este es el reto que intentan abordar las células solares conocidas como de Tercera Generación que trataremos más adelante.

Aunque a día de hoy esta barrera teórica no es precisamente lo que limita el valor la eficiencia alcanzado por las células solares. En [10] se destacan cuatro fuentes de pérdidas que impiden alcanzar la cota máxima mencionada para esta magnitud y que se ilustran en la Figura 2.9:

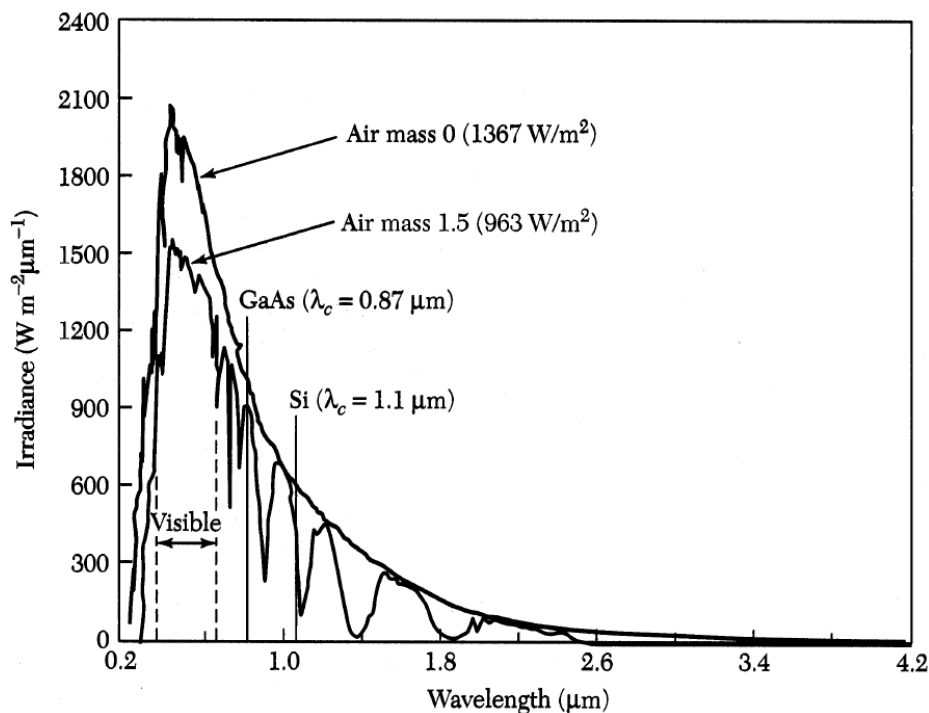
1. Cuando un fotón con energía mayor que la del gap es absorbido se forma un par electrón-hueco sobreexcitado. El exceso de energía que adquieren estos portadores respecto al borde de su correspondiente banda se traduce en energía cinética que se irá disipando, mediante los choques que éstos sufran con los átomos de la red cristalina, en forma de fonones. Por tanto, cuanto mayor sea el exceso de energía del fotón absorbido respecto al ancho del gap, mayor será el desaprovechamiento que se haga de ésta. Si incluimos aquí los fotones no absorbidos por tener una energía por debajo del gap tenemos una relación directa entre esta fuente de pérdidas y el término  $\eta_{ideal}$ .
2. Como ya establecía el factor  $\eta_V$ , la tensión a la salida de la célula no será igual al voltaje asociado al gap debido a la barrera en la unión, lo cual supone otra causa de pérdida de eficiencia.
3. Su origen es análogo al de la anterior pero referida a la barrera en las uniones del semiconductor con el metal de los contactos.
4. Una vez un fotón es absorbido y genera un par no hay nada que impida que éste pueda desaparecer por recombinación. Sobre este fenómeno en concreto se hace alusión dentro del término  $\eta_C^{int}$  en el que se relacionan los fotones absorbidos y los pares que finalmente participan en la corriente a la salida.

En los estudios que nosotros llevaremos a cabo a través del análisis de medidas experimentales realizadas sobre muestras de diferentes naturalezas, las dos fuentes de pérdidas que nos van a interesar serán la 1 y la 4, tanto por su propia importancia como por la naturaleza de estos estudios. De ahí que le dediquemos a cada una de ellas una de las dos siguientes secciones.

### 2.1.4. Aprovechamiento del espectro solar

El Sol es un horno de fusión nuclear que cada segundo convierte en torno a  $6 \cdot 10^{11}$  kg de hidrógeno en helio, “perdiéndose” en este proceso una masa de aproximadamente  $4 \cdot 10^3$  kg, que es convertida, atendiendo a la relación de Einstein  $E = mc^2$ , en  $4 \cdot 10^{20}$  J de energía [2]. Esta energía se emite principalmente en forma radiación electromagnética que abarca, mayoritariamente, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo ( $0.2$  a  $3 \mu\text{m}$  de longitud de onda).

A la atmósfera terrestre le llega una intensidad de unos  $1.353 \text{ kW/m}^2$  que ésta se encarga de atenuar, principalmente debido a: la absorción en el infrarrojo del vapor de agua, la absorción del ultravioleta por parte la capa de ozono y la dispersión ocasionada por el polvo en suspensión. El grado en el cual la atmósfera afecta al espectro solar está cuantificado por el índice *air mass* (AM), que relaciona el espectro de radiación que alcanza la superficie de la Tierra con el ángulo de incidencia del Sol sobre ésta ( $AM = 1/\cos \theta$ ). Así, AM0 corresponde al espectro solar que alcanza la atmósfera, y que por tanto no ha sido alterado por ésta. AM1 será el espectro que alcanza la superficie de la Tierra cuando el Sol está en el cenit ( $\theta = 0^\circ$ ). Y AM1.5 ( $\theta = 48.2^\circ$ ) es al que le corresponde una densidad de potencia de  $\sim 1 \text{ kW/m}^2$  ( $963 \text{ W/m}^2$ ), y que es utilizado habitualmente para comparar la fotorespuesta de células solares bajo unas condiciones de iluminación estándar [6, 11].

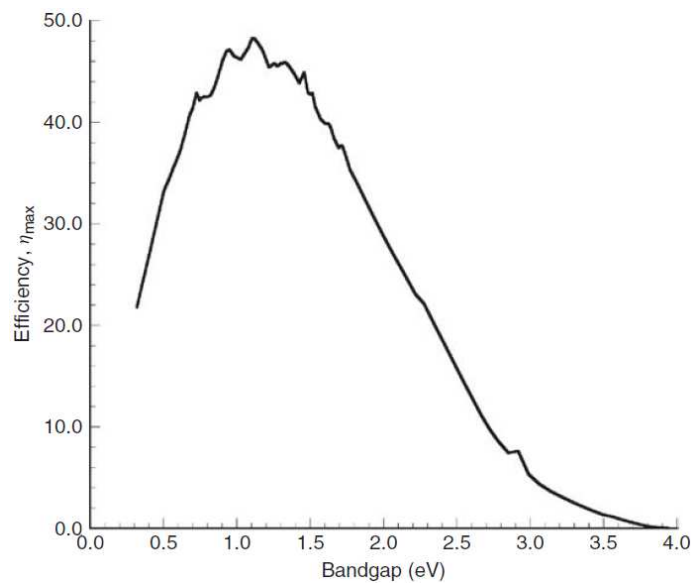


**Figura 2.10:** Irradiancia frente a longitud de onda para los espectros AM0 y AM1.5. (Figura tomada de [12])

En la Figura 2.10 podemos ver la representación de la irradiancia frente a la longitud de onda para los espectros AM0 y AM1.5, los cuales se asemejan al espectro de radiación de un cuerpo negro a  $5762 \text{ K}$ , que es precisamente la temperatura a la que se encuentra

la superficie del Sol. En ella se han marcado las longitudes de onda por encima de las cuales el GaAs y el Si dejan de absorber radiación electromagnética [6, 12].

Pues bien, utilizando el espectro AM1.5 se puede determinar el valor de  $\eta_{ideal}$  para una célula solar de unión pn basada en un semiconductor con un determinado ancho de gap. La Figura 2.11 nos muestra los valores resultantes para energías del gap entre 0.5 y 4 eV, que sitúa un máximo de en torno al 48 % para  $\sim 1.1$  eV, o lo que es lo mismo, para el silicio. De este modo podemos decir que el silicio será el semiconductor que mejor aprovecha el espectro solar y por tanto, desde esta perspectiva, parte con ventaja respecto a otros materiales<sup>2</sup>. Aunque como contrapartida tendrá su bajo coeficiente de absorción debido a que su gap es indirecto.



**Figura 2.11:** Valor de  $\eta_{ideal}$  en función del ancho del gap del semiconductor. (Figura tomada de [6])

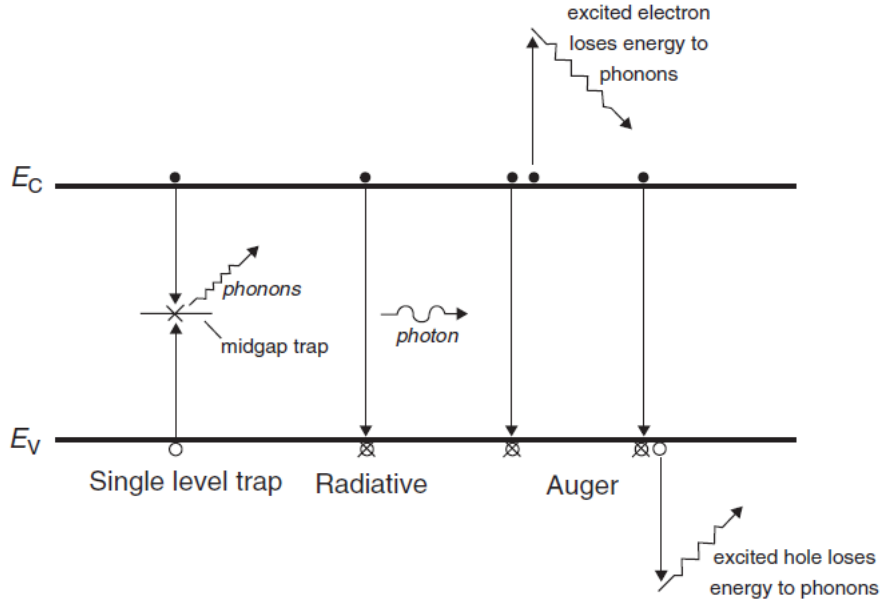
Así pues, podemos ver que, omitiendo otro tipo de pérdidas, el acoplo del semiconductor, que sustenta la célula, con el espectro solar (fuente de pérdidas 1) va a ser lo que limitará de manera determinante la eficiencia máxima que pueda alcanzar ésta. Por tanto, conseguir un mejor acoplo o aprovechamiento de este espectro conducirá a valores de eficiencia que incluso puedan superar el límite establecido por Shockley y Queisser. Esta es la idea que está detrás de la Tercera Generación de células solares.

### 2.1.5. Recombinación

Como ya se comentó en la Sección 2.1.3, una de las fuentes más importantes de pérdida de eficiencia en una célula solar proviene de la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados (fuente de pérdidas 4).

<sup>2</sup>Es en este hecho en el que se justifica que el máximo de eficiencia establecido por Shockley y Queisser corresponda precisamente al silicio.

Dejando a un lado la recombinación superficial y centrándonos en la que tiene lugar en el volumen de la célula, podemos identificar tres mecanismos diferentes (Figura 2.12): recombinación radiativa o banda a banda, recombinación Auger y recombinación vía centro profundo [6].



**Figura 2.12:** Los tres mecanismos de recombinación en el volumen: vía centro profundo, radiativa y Auger. (Figura tomada de [6])

El primero de estos mecanismos constituye el proceso inverso a la generación de pares electrón-hueco por absorción de fotones. Por lo tanto, de la desaparición de un par por recombinación radiativa se obtiene un fotón. Este mecanismo de recombinación será mucho más habitual en semiconductores de gap directo que en semiconductores de gap indirecto por las mismas razones que se expusieron en el caso de la absorción, es decir, en materiales con gap indirecto es necesaria la intervención de fonones. La tasa de recombinación en este caso vendrá dada por la expresión:

$$R_{rad} = B(pn - n_i^2) \quad (2.12)$$

donde  $n$ ,  $p$  y  $n_i$  son la concentración de electrones, de huecos e intrínseca del semiconductor, respectivamente, y  $B$  una constante asociada al mecanismo en cuestión. Para un semiconductor tipo n ( $n \approx n_0 \gg p_0$ ) en condiciones de baja inyección ( $p_0 \leq p \ll n_0$ ), se simplifica como:

$$R_{rad} \approx \frac{p - p_0}{\tau_{rad,p}} \quad (2.13)$$

donde

$$\tau_{rad,p} = \frac{1}{n_0 B} \quad (2.14)$$

se denomina tiempo de vida efectivo asociado a la recombinación radiativa.

Dado que los fotones emitidos por este mecanismo de recombinación pueden ser reabsorbidos, no va a ser éste el que destaque como responsable de la pérdida de eficiencia en las células solares.

El segundo mecanismo mencionado es la recombinación Auger, que resulta ser el proceso inverso a la ionización por impacto. Es decir, la energía “liberada” por la desaparición de un par electrón-hueco se entrega a un único electrón, o hueco, que promociona dentro de su banda, lo que se traduce en un incremento de su energía cinética que se irá disipando mediante choques con los átomos de la red cristalina, con la emisión de fonones, análogamente a lo que ocurría con los pares sobreexcitados por la absorción de fotones con energías mucho mayores que las del gap del semiconductor. En este caso la tasa de recombinación tendrá la forma:

$$R_{Auger} = (C_n n + C_p p)(pn - n_i^2) \quad (2.15)$$

donde  $C_n$  y  $C_p$  son constantes asociadas al mecanismo de recombinación en cuestión. Para un semiconductor tipo n en condiciones de baja inyección (asumiendo que  $C_n$  y  $C_p$  son comparables en magnitud) la expresión se transforma en:

$$R_{Auger} \approx \frac{p - p_0}{\tau_{Auger,p}} \quad (2.16)$$

donde

$$\tau_{Auger,p} = \frac{1}{C_n n_0^2} \quad (2.17)$$

se denomina tiempo de vida efectivo asociado a la recombinación Auger.

La tasa de recombinación asociada a este mecanismo es una propiedad intrínseca de cada semiconductor. Por lo tanto las pérdidas de eficiencia que pueda suponer no van a ser algo que se pueda controlar. Tampoco será un proceso dominante en condiciones de baja inyección [13]. Así, nuestro interés en este mecanismo será ciertamente escaso.

Para finalizar, vamos a analizar el tercer mecanismo de recombinación enumerado: la recombinación vía centro profundo. Los centros profundos tienen su origen en impurezas y defectos presentes en la red atómica de los semiconductores que dan lugar a niveles de energía en el gap [13], concretamente hacia la zona media de éste. Estos niveles pueden atrapar tanto un electrón como un hueco, evento que deriva en la emisión de múltiples fonones que compensen la pérdida energética y de momento del portador en cuestión. Será cuando el centro profundo atrape un electrón y posteriormente un hueco, o viceversa, cuando se habrá completado una recombinación, del electrón y el hueco atrapados, vía el centro. Este mecanismo tendrá mayor relevancia en semiconductores de gap indirecto dada la escasez de recombinación radiativa que existirá en ellos. La ocupación de estos niveles profundos está gobernada por la llamada estadística *Shockley-Read-Hall* (SRH) [14,15], por lo que la expresión para la tasa de recombinación, asociada a este mecanismo, tiene su origen en ella (de ahí que también se le conozca como recombinación SRH):

$$R_{SRH} = \sum_{j=1}^m \frac{pn - n_i^2}{\tau_{SRH,n,j}(p + n_i e^{(E_i - E_{T,j})/kT}) + \tau_{SRH,p,j}(n + n_i e^{(E_{T,j} - E_i)/kT})} \quad (2.18)$$

donde  $E_i$  es la posición del Nivel de Fermi Intrínseco,  $E_{T,j}$  la del nivel profundo  $j$  dentro del gap (Energía de Activación) y  $\tau_{SRH,n,j}$  y  $\tau_{SRH,p,j}$  los tiempos de vida de electrones y huecos, respectivamente, asociados al centro profundo  $j$ , que se definen como:

$$\tau_{SRH,n,j} = \frac{1}{\sigma_{n,j}v_{th}N_{T,j}} \quad (2.19)$$

$$\tau_{SRH,p,j} = \frac{1}{\sigma_{p,j}v_{th}N_{T,j}} \quad (2.20)$$

donde  $v_{th}$  es la velocidad térmica de los portadores,  $N_{T,j}$  la concentración del centro profundo  $j$  y  $\sigma_{n,j}$  y  $\sigma_{p,j}$  las Secciones de Captura para electrones y huecos, respectivamente, del centro  $j$ . Si nos centramos, de nuevo, en un material tipo n en condiciones de baja inyección, la expresión para la tasa de recombinación SRH queda reducida a:

$$R_{SRH} \approx \sum_{j=1}^m \frac{p - p_0}{\tau_{SRH,p,j}} \quad (2.21)$$

Tenemos pues ante nuestros ojos un mecanismo de recombinación que claramente va a reducir la disponibilidad de portadores que integren la fotocorriente a la salida de la célula solar. Más aún, esta reducción va a depender del número de niveles profundos presentes en el gap ( $m$ ), de la concentración en que aparecen cada uno de ellos ( $N_{T,j}$ ) y de las propiedades intrínsecas del defecto que los provoca ( $E_{T,j}$ ,  $\sigma_{n,j}$  y  $\sigma_{p,j}$ ). Por lo tanto, cuando hablemos de pérdidas de eficiencia por recombinación, va a ser éste el mecanismo al que realmente haremos responsable (fuente de pérdidas 4).

Centrándonos en el hecho de que su origen está en la presencia de impurezas y defectos en la célula solar, podemos darnos cuenta de lo importante que es el estudio de éstos [16] para poder abordar nuevos procesos tecnológicos que permitan su reducción, e incluso su eliminación, para así conseguir células solares de mayor eficiencia. De este modo, para el caso de células solares de homounión pn de silicio conseguiríamos aproximarnos a ese límite del 40.7% que no es ni mucho menos un mal valor de eficiencia (el record actual está en un 44.7% para una célula de cuádruple unión con concentrador [3], como podemos ver en la Figura 2.1).

## 2.2. Generaciones de células solares

Como ya se avanzaba en la introducción a este capítulo, la evolución de los dispositivos fotovoltaicos ha venido encauzada a través de diversas familias o tecnologías. Estas familias, a su vez, pueden clasificarse de manera más amplia en lo que se ha dado en conocer como Generaciones de células solares. La idea de Generación hace alusión a dos aspectos. El primero de ellos es el hecho de que el conjunto de familias que componen cada Generación tienen tras de sí un concepto común que las define. El segundo es que la aparición cronológica de cada una de ellas ha sido un intento de sustituir a la anterior tratando de corregir o mejorar alguna carencia de ésta. Analicémoslas una a una.

### 2.2.1. Primera Generación

Es la Generación surgida a raíz del desarrollo de la primera célula solar moderna allá por los años 50. Como ésta, su estructura básica es una unión pn sobre silicio cristalino (c-Si). Su división en diferentes familias hace alusión a la variante del c-Si que se utilice, siendo las tres más importantes: de silicio monocristalino (sc-Si), multicristalino (mc-Si) y laminado (*ribbon*) [1]. Su evolución se corresponde en la Figura 2.1 con los resultados en color azul.

Pese a existir alternativas más modernas, aún en 2008 su cota de mercado se situaba en un 87% quedando repartido en un 38% para las sc-Si, un 48% para las mc-Si y un 1% para las *ribbon*. Este dominio se debe fundamentalmente a tres factores. El primero es que la tecnología del silicio es una tecnología muy madura gracias al desarrollo de la microelectrónica, basada principalmente también en silicio. El segundo reside en el hecho que mencionamos en la Sección 2.1.4: el gap del silicio es el óptimo para la conversión del espectro solar. Finalmente, tenemos que el silicio es muy abundante en la corteza terrestre, es limpio, no tóxico y muy estable.

Dentro de esta Generación se han llegado a superar eficiencias del 25% para la familia sc-Si sin concentrador [3], aún lejos del límite teórico del 40.7% establecido por Shockley y Queisser, pero que sigue siendo el mejor registro hasta la fecha en células solares que adolecen de esta limitación. Sin embargo, si nos vamos a dispositivos comerciales fabricados masivamente encontraríamos que difícilmente se supera el 20% [17].

Dado que en el desarrollo de la presente Tesis, la que hemos denominado como segunda línea de investigación se centra en el estudio de sustratos pertenecientes a la Primera Generación, estaremos interesados en ahondar en el tema. Es por ello que a continuación presentaremos algunos detalles relacionados con la producción de este tipo de dispositivos.

#### Materia prima utilizada

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (siendo el oxígeno el primero) con una contribución en masa del 26% [18]. Por tanto su disponibilidad no va a ser un problema a la hora de utilizarlo en aplicaciones industriales. Sin embargo, su existencia en la naturaleza nunca se da de manera aislada, sino en combinación con otros elementos en forma de silicatos. Así pues, la obtención de silicio con cierto grado de pureza será crítico para su uso como materia prima para la fabricación de células solares de Primera Generación.

El primer paso en el camino hacia la obtención de silicio de alta pureza consiste en producir silicio de grado metalúrgico (MG-Si), que ha de tener, para ser considerado como tal, una pureza mínima del 96%, que típicamente se suele situar en un 98.5% [18, 19]. Esta variedad de silicio se obtiene a partir de arena de cuarzo (una forma de silicato) a la que se le somete a una reducción de coque introduciéndola en un horno de arco a temperaturas muy elevadas (1800 °C).

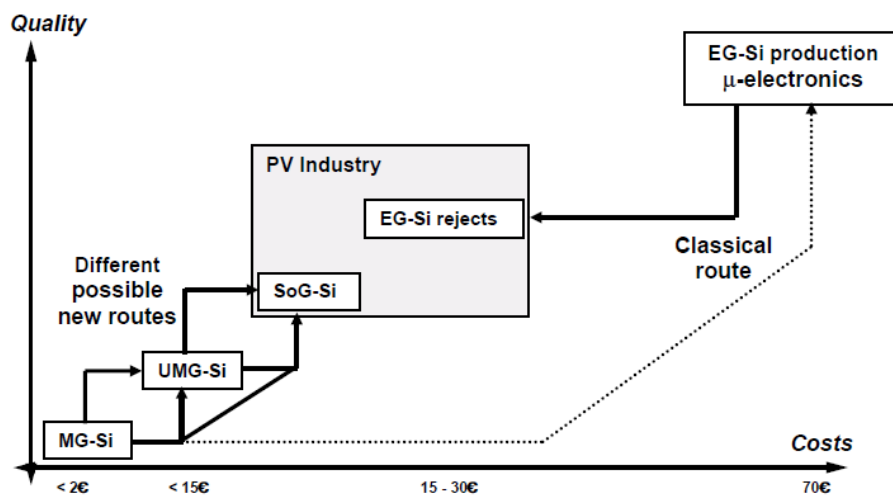
Pero la pureza que nos proporciona este MG-Si es aun demasiado baja para nuestros intereses. Por ejemplo, en el mundo de la microelectrónica se trabaja con grados de pureza típicamente del 99.9999999% (9N) [19]. Para alcanzar estas cotas se utilizan ciertos



procesos de purificación de entre los que el más popular es el conocido como proceso *Siemens* [18, 20]. Data de finales de los años 50 y es capaz de transformar el MG-Si en silicio de altísima pureza (de 9N) conocido como silicio de grado electrónico (EG-Si) o Polisilicio.

Sin embargo, este grado de purificación no trae consigo sólo ventajas. La conversión de MG-Si en EG-Si puede incrementar el precio del material en un factor entre 30 y 50 [18]. Además, para el cumplimiento de los requisitos de pureza que vienen asociados a la fabricación de células solares basta con que el silicio de partida supere el 5N, que denominaremos silicio de grado solar (SoG-Si) [19, 21]. Por ello, hasta aproximadamente el año 2000, en pos de una reducción de los costes de producción, el suministro de este SoG-Si ha procedido en su mayoría de determinados “desechos” de EG-Si que la industria microelectrónica no encontraba de suficiente calidad [18]. De este modo se dispuso, en el ámbito de las células solares, de silicio de buena calidad a un coste relativamente bajo.

Pero debido a un rápido crecimiento del mercado fotovoltaico a principios de siglo el suministro de este EG-Si “de segunda” comenzó a no ser suficiente para satisfacer su demanda [21, 22]. Esto motivó el desarrollo de opciones de bajo coste para la obtención de SoG-Si de manera directa a partir del MG-Si, sin necesidad de recurrir al costoso EG-Si (Ver Figura 2.13), a costa de sacrificar parcialmente su pureza. Una de estas opciones que podemos destacar es el silicio metalúrgico de calidad mejorada (UMG-Si: *Upgraded Metallurgical Grade Silicon*), para el que existen numerosas técnicas de producción asociadas [18]. Un posterior tratamiento de esta clase de silicio, como puede ser la purificación basada en plasma [23], permite obtener finalmente silicio apto para la fabricación de células solares, SoG-Si, de bajo coste.



**Figura 2.13:** Diferentes alternativas para la obtención de SoG-Si. (Figura tomada de [21])

Pese a la puesta en marcha de esta alternativa (y de algunas otras) la industria del Polisilicio ha sido capaz, a lo largo de la última década, de mantenerse como hegemónica en el suministro de silicio para la fabricación de células solares, abarcando más del 90 % del mercado [20]. Un mercado que en diez años se ha multiplicado por diez. Aun así, el UMG-Si sigue siendo una alternativa de bajo coste por la cual apostar. Además, en este tiempo, y de forma paralela, ha habido también una evolución importante en el desarrollo

de nuevos métodos alternativos al proceso *Siemens* para la obtención de Polisilicio. Uno de los más destacados es el basado en *Fluidized Bed Reactors* (FBR), cuya implantación aún no está demasiado extendida principalmente por razones de propiedad intelectual.

### Calidad de los sustratos

Independientemente de la variedad de silicio que se tome como punto de partida para la fabricación de células solares de Primera Generación, su crecimiento en forma de lingotes cristalinos es un paso clave para la obtención de las obleas que sirvan de sustrato en el procesado de cada dispositivo individual. La calidad cristalográfica de estos lingotes determina qué variante de c-Si tendremos entre nuestras manos: mc-Si o sc-Si<sup>3</sup>.

El uso de obleas de calidad cristalográfica mc-Si se ha incrementado en los últimos años respecto a la opción sc-Si por su bajo coste y alto rendimiento de producción [16, 24]. Sin embargo, su carácter multicristalino implica una importante presencia de defectos extensos en éstas, como fronteras de grano y dislocaciones, a diferencia de las monocristalinas cuya estructura se aproxima a una red atómica perfecta con cierta cantidad de defectos puntuales. Además, estos defectos extensos son capaces de atrapar impurezas formando regiones de alta recombinación que degradan de manera determinante la eficiencia de la célula solar final [25]. De este modo las células fabricadas a partir de sustratos sc-Si serán catalogadas como de alta eficiencia, mientras que las basadas en sustratos mc-Si destacarán por su bajo coste [20].

Las primeras células solares de Primera Generación, desarrolladas hace más de cincuenta años, se basaron en obleas sc-Si obtenidas a partir de lingotes crecidos mediante el método *Czochralski* con tecnología adaptada de la industria microelectrónica [26]. Este método se ha seguido utilizando hasta la actualidad para el desarrollo de células solares monocristalinas [20]. Consiste básicamente en fundir el silicio de partida en una cámara de vacío sumergiendo una semilla monocristalina en él. Según se va haciendo retroceder la semilla, a la vez que gira, el silicio fundido solidifica con la orientación cristalográfica de ésta, formándose poco a poco un lingote cilíndrico [26]. Como ventaja principal para este proceso está la alta calidad cristalográfica de los lingotes a que da lugar. Como desventajas destacaremos dos. Por un lado tenemos su limitado rendimiento de producción: los lingotes resultantes tendrán un diámetro de entre 20 y 30 cm y una longitud de entre 200 y 400 cm, que crecen a una velocidad de entre 3 y 7.2 cm/h. Por otro está el hecho de que los lingotes resultantes tengan una sección circular. Esto obliga a cortarlos para transformarla en una sección pseudocuadrada que optimice el área cubierta por una matriz de dispositivos de esta naturaleza, maximizando así la superficie de incidencia de la luz solar. Es con este método con el que se han conseguido desarrollar células solares de hasta un 20 % de eficiencia. Para alcanzar el 25 % mencionado ha sido necesario recurrir a sc-Si obtenido mediante el método de Zona Flotante, de mayor calidad pero mucho más costoso. De ahí que este desarrollo sólo se haya llevado a cabo a nivel de laboratorio y no a escala industrial.

En el caso de las obleas mc-Si el método utilizado para la producción de los lingotes

---

<sup>3</sup>El proceso de obtención de los sustratos de tipo *ribbon* no involucra la formación de un lingote. Sin embargo, este tipo de tecnología no tendrá demasiado interés en nuestro trabajo, de modo que lo dejaremos a un lado sin entrar en detalles.

se conoce como solidificación direccional [20]. En este caso se funde el silicio de partida en un crisol de cuarzo, el cual se va enfriando de manera controlada de modo que el material va solidificando desde la base hacia la superficie (de ahí su nombre) [26]. Como ventajas para este método tenemos que da lugar a lingotes de sección cuadrada y su alto rendimiento de producción: su velocidad de crecimiento es de unos 1.5 cm/h pero para un área de lingote de hasta  $90 \times 90$  cm (con unos 30 cm de alto). Su principal problema es el escaso control que se tiene sobre la forma en que cristaliza el silicio, debido a la ausencia de semilla, dándose lugar a esa multicristalinidad, abundante en defectos, que caracteriza los lingotes resultantes.

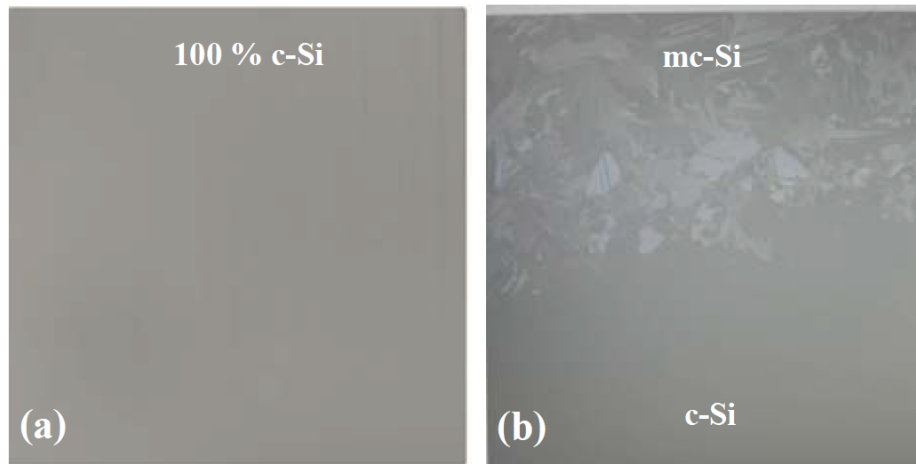
## Nuevos conceptos para la fabricación de sustratos

Como ya se ha podido ver en varias ocasiones a lo largo de esta breve revisión de la Primera Generación de células solares, las obleas mc-Si llevan ya unos años teniendo un papel predominante frente a las sc-Si. Aun con todo, la eficiencia de las células basadas en las primeras está bastante por debajo: en torno a un 16 % [26]. Sería por tanto muy conveniente y deseable encontrar algún método de fabricación de lingotes que permitiera obtener obleas con las ventajas asociadas al mc-Si pero que permitiera mejorar su calidad cristalográfica, llegando incluso a alcanzarse la del sc-Si [20].

Algunos intentos en este sentido son los que se presentan a continuación. En [27] se busca el control de la formación de granos en el lingote mediante la creación de una muesca en la base del crisol. Otra alternativa es la que plantea [28], que propone un método de crecimiento de lingotes sin que éstos lleguen a tener contacto alguno con las paredes del crisol. De este modo se reduce el estrés dentro de los lingotes, que generalmente puede derivar en defectos estructurales extensos. Con este método la solidificación se inicia en la superficie del silicio fundido sumergiendo una semilla sc-Si, de manera que el lingote crece en el interior del volumen de este material sin que llegue a contactar con las paredes del crisol. Como último ejemplo veremos la solución planteada por [29]. Se busca mejorar la calidad cristalográfica del lingote mediante un control avanzado del enfriamiento del silicio en su proceso de solidificación.

Todas estas aproximaciones a la mejora de la calidad cristalográfica del mc-Si tienen su aliciente. Pero sin duda la que de más interés goza actualmente, y que justifica todo el trabajo desempeñado en el Capítulo 5, es la que materializa el concepto de silicio *mono-like* o *mono-cast* (ml-Si). Surgido en 2008, propone la formación de lingotes en crisoles para solidificación direccional convencionales en los que se ha cubierto el fondo con semillas sc-Si, típicamente obtenidas mediante en método *Czochralski* [30,31]. De este modo, al iniciarse la solidificación del silicio desde la base lo hará asistido por las semillas siguiendo la orientación cristalina de éstas, lo cual, a priori, conducirá a una estructura cristalina menos defectuosa. Realmente de este proceso se obtendrán tres calidades para las obleas: ml-Si, mc-Si y silicio quasi-monocristalino (qm-Si). Existirán en el lingote regiones con un único grano (sería abusar del lenguaje denominarlas sc-Si) que darán lugar a obleas ml-Si (hacia la zona central), regiones con una calidad comparable a la esperada para obleas mc-Si (sobre todo en los bordes) y, finalmente, regiones que serán híbridas entre estas dos [31–33], que han de cumplir que más del 90 % de su superficie lo forme un único grano para así poder ser denominadas qm-Si [19]. En la Figura 2.14 se presentan tanto una oblea ml-Si (a) como un híbrido entre mc-Si y ml-Si pero que no

alcanza el requisito necesario para considerarse qm-Si (b)<sup>4</sup>.



**Figura 2.14:** Fotografías de obleas obtenidas de un lingote crecido mediante el método asistido por semilla donde (a) muestra un único grano, siendo así de tipo ml-Si, y (b) presenta una combinación de características ml-Si y mc-Si. (Figura tomada de [32])

De todos modos, las obleas ml-Si deben demostrar todavía tanto su superioridad a las mc-Si como que son de veras una alternativa sólida a las sc-Si. De momento sí hay un aspecto en el que han demostrado tener una clara ventaja sobre las mc-Si. Admiten tratamientos de texturizado en su superficie alcalinos en vez de ácidos, los cuales reducen en mayor medida la reflectancia de la célula solar [31]. Esto tendrá una influencia directa en el término  $\eta_{foton}$  de la eficiencia aumentando su valor y procurando esa mejora que se persigue con todos los métodos presentados.

### 2.2.2. Segunda Generación

Aun con todas las ventajas que presenta la Primera Generación, el silicio cristalino tiene una contrapartida importante: su débil absorción de la luz solar [1]. Esto unido a su fragilidad obliga a utilizar grosores de célula solar grandes. Lo que conlleva dos problemas. El primero es la elevada cantidad de material que se necesita para la fabricación de cada célula solar, lo que las encarece. El segundo es que el incremento del grosor para dar a los fotones mayor oportunidad de ser absorbidos juega a su vez en contra de los portadores fotogenerados que tienen que hacer un recorrido mayor hasta los terminales de la célula incrementándose la posibilidad de que se recombinen. Esto último requiere que la pureza y la calidad estructural del silicio sea muy elevada para que las pérdidas de eficiencia por recombinación no sean escandalosas, lo cual incrementa aun más su precio.

Es en este contexto en el que aparece una oportunidad para un nuevo tipo de células solares, que por aparecer como alternativa a las de la Primera Generación se han bautizado como de Segunda Generación. La idea detrás de ésta consiste en utilizar materiales con altos coeficientes de absorción de modo que la célula solar pueda ser muy

<sup>4</sup>Puesto que es una figura obtenida de una referencia la nomenclatura en ella es distinta de la nuestra. Así cuando se indica c-Si es lo que nosotros estamos denominando como ml-Si.

delgada (típicamente entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ ). Esto reduce los costes al hacer innecesario que el material fotosensible sea de una gran pureza y calidad cristalográfica, y al disminuir la cantidad necesaria de este material para la fabricación de la célula. Debido a esta característica esta Generación es también conocida como de película delgada (*thin film*). Al ser dispositivos tan finos, el material fotosensible ha de ser depositado sobre algún tipo de sustrato que haga las veces de soporte mecánico. Éste puede ser un material de bajo coste como vidrio, metal o plástico. Pero aun con todo, la característica que marca la diferencia, desde la perspectiva de su producción masiva, es la posibilidad de poder fabricar los módulos completos en una sola pieza y no como un conjunto de células individuales interconectadas.

La subdivisión en familias se corresponde con el tipo de material fotosensible utilizado. Por una parte están las basadas en silicio amorfo (a-Si) y por otro las basadas en materiales II-VI policristalinos, entre las que destacan las CIGS ( $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ ) y las CdTe. La evolución de estas tres, y alguna más, aparecen reflejadas en color verde en la Figura 2.1.

Pero aun con las ventajas mencionadas, estas familias no han sido capaces de imponerse de manera global a las de la Primera Generación. Sus cotas de mercado en 2008 se mantenían en unos discretos 5 % para a-Si, 1 % para CIGS y 7 % para CdTe. La principal razón: la tecnología que involucra su fabricación es mucho más compleja que la del silicio y está mucho menos desarrollada. También influye el hecho de que aún no han sido capaces de desbancar a los dispositivos de Primera Generación en cuanto a eficiencia se refiere. El máximo lo ostenta un célula solar CdTe sin concentrador con un 21 % [3]. Quedando esta magnitud reducida a un máximo de un 12 % para dispositivos comerciales [17].

### 2.2.3. Tercera Generación

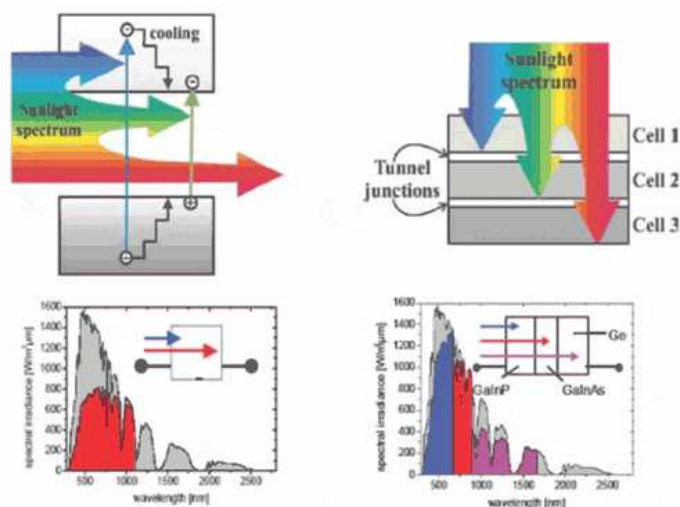
La Segunda Generación promete mejoras respecto de la Primera sustituyendo el silicio por materiales fotosensibles más absorbentes que permitan fabricar células solares más finas y sin tantos requerimientos de pureza y calidad cristalográfica. Sin embargo, la estructura básica que las sustenta no varía de manera esencial. Seguimos atados a la unión pn y, por tanto, a su límite en eficiencia impuesto a este tipo de dispositivos que calcularon Shockley y Queisser.

La cuestión que surge entonces es: ¿existe alguna manera de librarse de esta limitación pudiendo alcanzarse cotas de eficiencia inimaginables en las dos Generaciones anteriores?

La respuesta a esta pregunta es que sí. A nivel teórico existen múltiples soluciones que conducen a estructuras de células solares no sometidas a la limitación antes mencionada. Todas ellas se engloban en lo que se ha decidido llamar la Tercera Generación [1]. ¿Y cómo lo hacen? Pues aunque cada solución tiene su particular idea que la caracteriza, el punto en común en todas ellas es la búsqueda de un mejor aprovechamiento del espectro solar.

Una de las soluciones más conocidas y desarrolladas a nivel práctico es el de las células *tándem* o *multiunión* [9, 10]. Conceptualmente la idea es sencilla: apilar células solares basadas en semiconductores de diferente anchura de gap, situando las de mayor anchura más arriba en la pila, es decir, más cerca de la superficie de incidencia de la luz, y más

al fondo las de menor anchura. De este modo, la de mayor gap absorberá los fotones más energéticos, reduciéndose la sobreexcitación de los pares generados a que darían lugar semiconductores de gap más estrecho, aumentando así el aprovechamiento de su energía. Pero al ser el gap de ésta tan ancho dejará pasar gran parte de la radiación luminosa, que en este caso incidirá en la siguiente célula, de gap más estrecho. Ésta será capaz nuevamente de absorber parte de los fotones, sin que se produzca excesiva sobreexcitación de los pares electrón-hueco generados, dejando a los restantes seguir su camino. Y así sucesivamente hasta llegar a la última de las células de la pila. En la Figura 2.15 se ilustra este proceso de absorción en múltiples niveles (tres en este caso) contrastándolo con el que tiene lugar en una célula solar de una única unión, mostrando también el aprovechamiento del espectro solar que se hace en cada caso.



**Figura 2.15:** Comparativa entre el proceso de absorción en una célula solar tándem de triple unión y en una célula de unión simple.

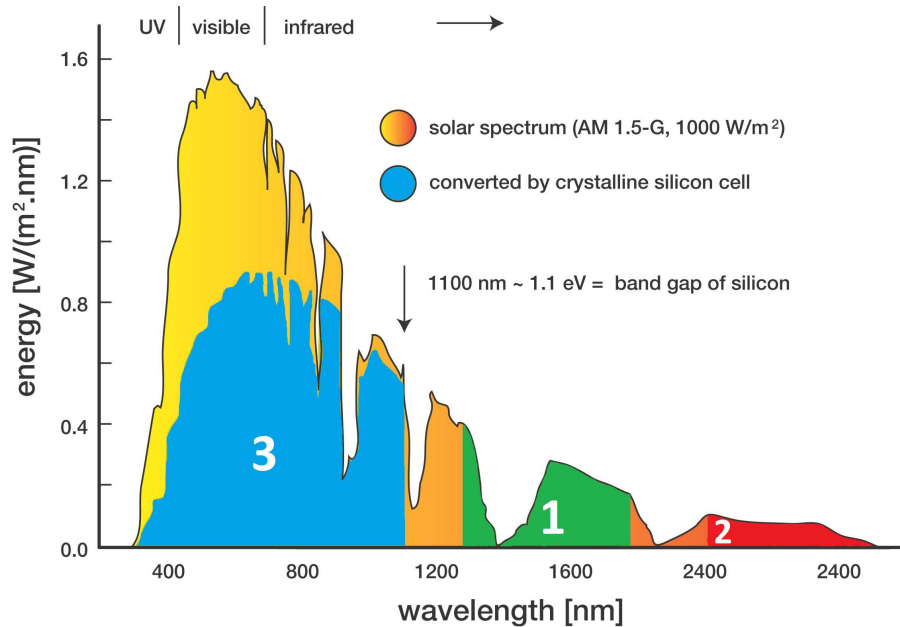
El límite superior para la eficiencia en estos dispositivos asciende hasta el 86.8 % para la configuración teórica de infinitas uniones apiladas [11]. En un escenario más realista, también en [11], se fijan los límites para los casos de cuatro uniones: 68.8 %, con gaps de 0.52, 1.03, 1.61 y 2.41 eV; tres uniones: 63.8 %, con gaps de 0.62, 1.25 y 2.10 eV; y dos uniones: 55.9 %, con gaps de 0.77 y 1.70 eV. Lo que supone un margen de mejora considerable frente al 40.7 % para células con una única unión. Si observamos la Figura 2.1 veremos, en color morado, que la evolución de este tipo de células alcanza unos valores máximos del 38.8 % para cuatro uniones, 37.9 % para tres uniones y 31.1 % para dos uniones, en todos los casos sin concentrador. Ostentando el record absoluto, a día de hoy, una célula de cuádruple unión con concentrador con un 44.7 % de eficiencia.

A pesar de estos resultados, que casi duplican a los mejores obtenidos con células solares de unión simple, el ámbito de estas células aún es el laboratorio dado el altísimo coste que supone su fabricación.

Otras alternativas existentes que podemos mencionar serían las células de generación múltiple o las de electrones calientes [9, 10].

Sin embargo, el concepto que a nosotros más nos va a interesar dentro de la Tercera

Generación es el de Banda Intermedia (BI). Los dispositivos basados en esta idea prometen un límite teórico en eficiencia de hasta un 63.1 % [8], que asciende hasta el 86.8 % para un hipotético supuesto de infinitas bandas [10] (que coincide con el obtenido para células tándem de infinitas uniones). La idea conceptual es sencilla: formar una banda de estados energéticos dentro del gap, del semiconductor que actúa como material fotosensible, para permitir transiciones en dos pasos de los electrones entre la BV y la BC, de modo que se generen pares por la absorción de fotones con energías menores que la del gap. Esto extiende el aprovechamiento del espectro solar del modo que se indica en la Figura 2.16. Aunque una cosa es la teoría y otra muy diferente la práctica. Por ello a día de hoy se está trabajando muy duro, y en diferentes frentes, para conseguir la implementación de este tipo de dispositivos.



**Figura 2.16:** Absorción del espectro solar en una célula solar con BI. En azul aparece resaltado el aprovechamiento en una célula de unión pn basada en silicio. Las regiones del espectro destacadas en verde y en rojo se refieren al espectro aprovechado adicionalmente por la absorción de fotones para energías por debajo de la del gap gracias a la existencia de la BI.

Uno de estos frentes es el desarrollo de aleaciones altamente desajustadas en las que se produzca la formación de esta BI. Existen un amplio conjunto de materiales de este tipo en los que se está trabajando. Podríamos destacar algunos estudios recientes como los que se centran en el GaNAsP [34] y el ZnTeO [35].

Otro enfoque tecnológico bastante común actualmente en el desarrollo de materiales con BI es su formación mediante la creación de puntos cuánticos (*quantum dots*) en éstos. Por ejemplo, el establecimiento de estos puntos en estructuras basadas en diferentes aleaciones de indio, galio y arsénico es el tema central de trabajos como [36, 37].

Existen también alternativas relativamente más sencillas como es la introducción en un material de una concentración de dopantes muy elevada que dé lugar a una saturación de los estados energéticos que éstos introducen en el gap resultando en la formación de

la BI. Éste sería el caso de estudio de [38] en el que se dopan sustratos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con muy altas concentraciones de nitrógeno.

Para concluir con esta breve enumeración de algunas de las vías de obtención de materiales con BI, mencionaremos una variante de la anterior. La idea es nuevamente saturar un material con átomos extraños de modo que sus estados energéticos en el gap den lugar a la BI. Pero en este caso el material será el silicio y los átomos introducidos impurezas profundas. Un trabajo reciente aborda este propósito mediante la introducción de oro [39], cuyos resultados muestran la existencia de fotorrespuesta por parte del silicio hiperdopado para energías por debajo de la del gap a temperatura ambiente. Existen otros intentos menos exitosos como [40], en el que el elemento introducido es el azufre, pero en el que se aporta una herramienta para valorar cuándo el supuesto material con BI realmente estaría mejorando la capacidad de absorción óptica respecto a la del material original. Finalmente mencionaremos ejemplos que introducen átomos de vanadio [41,42] y de titanio [43,44] y en los que se detecta fotorrespuesta para energías por debajo de la del gap por parte del silicio hiperdopado en un grado mayor que el silicio convencional, pero en este caso a bajas temperaturas. El caso del titanio es uno de los más estudiados, habiendo trabajos recientes que buscan la mejor vía para la introducción de estas grandísimas concentraciones en los sustratos de silicio [45], así como incluso una implementación de una célula solar con BI formada a partir de este elemento [46].

Sobre esta última alternativa, la basada en el titanio, hablaremos largo y tendido en el Capítulo 6 que expone todo nuestro estudio sobre muestras que pretenden implementar la idea de la BI por esta vía.

#### 2.2.4. Concentradores

Con independencia de la Generación que consideremos, en la conversión de energía luminosa en corriente eléctrica existe un elemento, ajeno a la conversión en sí misma, que va a jugar un importante papel. Este elemento es el concentrador. Ya lo mencionamos al hablar de los valores de eficiencia alcanzados por diferentes tecnologías de células solares. Concretamente para aclarar que eran resultados en los que no habían sido utilizados. Pero puesto que muchos de los resultados de la Figura 2.1 incluyen su uso, parece necesario hacer unos breves comentarios sobre ellos.

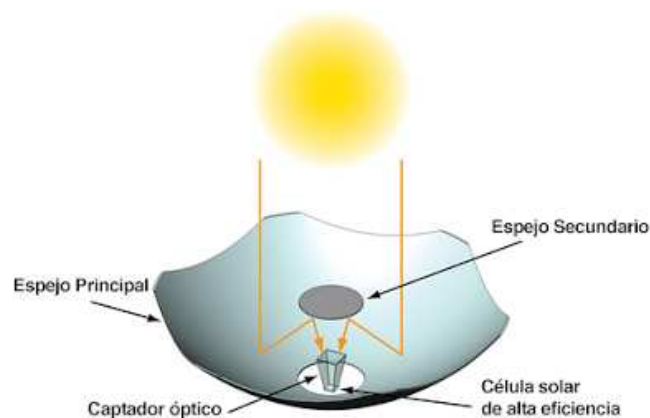


Figura 2.17: Ejemplo de estructura de un concentrador.



Fundamentalmente son unos dispositivos ópticos que mediante reflexión y/o refracción concentran, sobre la superficie de una célula solar de una determinada área, toda la potencia luminosa incidente en un área mayor. Podemos ver un ejemplo en la Figura 2.17. Las ventajas son principalmente dos [6]. La primera es que la célula solar no necesita ocupar toda el área de incidencia del haz luminoso que se pretende absorber. Esto permite fabricar células solares de menor tamaño lo cual reduce los costes, sobre todo en las células solares más caras de fabricar (de Tercera Generación, por ejemplo). La segunda es que la concentración de luz, en sí misma, va a tener efectos beneficiosos sobre el valor de la eficiencia de la célula solar. Recurriendo una vez más a la Figura 2.1, y tomando como ejemplo la célula solar *IMM* de *Sharp* de triple unión, podemos ver un incremento en la eficiencia desde un 37.9 % hasta un 44.4 % con una concentración del haz de luz en un factor 302x.

De este modo vemos que los concentradores se presentan como una alternativa para la reducción de los costes y el incremento de la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. Aunque no están carentes de inconvenientes. El principal: la necesidad de incorporar sistemas de disipación de calor que mitiguen las altas temperaturas a las que se ve obligada a trabajar la célula solar debido a estas enormes concentraciones de radiación solar que inciden en ella [6].

### 2.2.5. Tecnologías emergentes

Por último, y para terminar con este repaso por las diferentes Generaciones de células solares, haremos mención a aquellas tecnologías que con los objetivos de reducir costes e incrementar la eficiencia abandonan las tan familiares estructuras basadas en semiconductores [17,47]. Es por ello que podrían llegar a ser vistas como una Cuarta Generación aunque no es común que se las nombre así.

Bajo esta denominación existen infinidad de posibilidades. Las hay que siguen utilizando materiales inorgánicos como las basadas en nanocristales. Existen enfoques completamente orgánicos, como las basadas en polímeros. Las hay híbridas como las sensibilizadas mediante tintes. También fotoelectroquímicas. Etc.

Una muestra de los valores de eficiencia que pueden llegar a alcanzar algunas de estas tecnologías es la que aparece en color naranja en la Figura 2.1. Se alcanzan resultados de hasta el 17.9 %, aunque lo más común es que no lleguen a superar el 12 %. Se ve, por tanto, que en lo que respecta a eficiencia las tecnologías que hemos denominado emergentes aún tienen mucho camino por recorrer.

## 2.3. Técnicas de caracterización

Todos los avances que se lleven a cabo en el ámbito de las células solares fotovoltaicas a través de cualquiera de los cauces expuestos anteriormente han de ser cuantitativamente probados de forma experimental. De ahí la gran relevancia que han de tener los estudios orientados hacia la caracterización de muestras. Por ello no quisiéramos terminar esta panorámica sin hacer mención a las técnicas de caracterización más destacadas en este

ámbito.

Si nos fijamos en el trabajo llevado a cabo para la obtención de obleas de silicio de calidad superior al mc-Si, que ya expusimos, podemos destacar tres técnicas que proporcionan un mapeado a lo largo de toda la superficie de éstas mostrando su calidad cristalográfica, ya sea proporcionando mapas de tiempo de vida de minoritarios o de eficiencia. Éstas son [33]: LBIC (*Light Beam Induced Current*; de la que daremos más detalles en la Sección 3.2.2 por su importancia en nuestro trabajo), PLi (*Photoluminescence Imaging*) y  $\mu$ -PCD (*Microwave Photoconductive Delay*).

La técnica LBIC es sin duda una de las más importantes a día de hoy (si no la que más) en este tipo de caracterización [24, 29, 48, 49], habiendo ya trabajos enfocados a su aplicación sobre obleas ml-Si [32, 33]. Adicionalmente, la necesidad de que exista un contacto sobre la muestra que a la vez permita el paso de la luz requiere del estudio de los tratamientos superficiales más adecuados previos al depósito del metal [50]. En lo referente a la obtención, concretamente, de mapas de eficiencia en superficie podemos mencionar aquí que quizás LBIC pueda resultar demasiado sofisticada (y cara de implementar) en las ocasiones en las que bastaría con una cualificación “más grosera”. En este sentido existen soluciones de más bajo coste y perfectamente funcionales para la caracterización de células solares como lo es la Técnica de Fotocorriente, de la que se explican sus detalles en la Sección 3.2.1 y todo el trabajo desarrollado con ella a lo largo del Capítulo 4.

Si se quiere evitar la necesidad de depositar una película metálica sobre la oblea a caracterizar que sirva de contacto (así como de los tratamientos superficiales asociados) y el consumo de tiempo atribuido a un barrido superficial punto a punto, la técnica PLi es la alternativa adecuada [19, 33, 51]. Es por estas virtudes por lo que esta técnica parece idónea para ser introducida como medio de monitorización de resultados antes, durante y después de los procesos industriales utilizados en el sector fotovoltaico.

Por último tenemos una técnica habitual en la caracterización de tiempos de vida de minoritarios, la conocida como  $\mu$ -PCD, que a día de hoy está de actualidad por su capacidad para realizar esta misma caracterización en muestras destinadas a la generación fotovoltaica [29, 33].

Sin embargo, la caracterización no va a venir monopolizada por sus variantes ópticas. La caracterización eléctrica también tiene su nicho de aplicación. Por ejemplo, en la identificación de las características de las impurezas y defectos presentes en el interior de los sustratos estudiados. Estudios que ahondan más allá que la mera detección de la distribución espacial de éstos. El ejemplo más destacado es el de la DLTS (detallada en la Sección 3.1.4), que como se muestra en [16, 52] también tiene su vigencia hoy en día debido a su capacidad para la caracterización de centros profundos, en este caso en células solares.

Sin lugar a dudas, las técnicas que acabamos de destacar son de gran importancia en el ámbito de la caracterización de células solares. Pero esto no significa, ni mucho menos, que sean las únicas. Existe una amplia lista de posibilidades en la que se abarca la medida de magnitudes de lo más variadas [13]. Concretamente en el próximo capítulo se hará una presentación de las técnicas que fueron de utilidad en el trabajo de caracterización realizado en la Tesis, entre las que encontraremos algunas de las mencionadas en esta sección.

# Bibliografía

- [1] S. Hegedus and A. Luque. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*, chapter Achievements and Challenges of Solar Electricity from Photovoltaics, pages 1–38. John Wiley & Sons, 2011.
- [2] S.M. Sze and K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices. Third edition*. John Wiley & Sons, 2007.
- [3] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best research-cell efficiencies. National Renewable Energy Laboratory (NREL), August 2014. <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [4] G.W. Neudeck. *El diodo PN de unión. Segunda edición*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1993.
- [5] F. Recart and A. Cuevas. Application of junction capacitance measurements to the characterization of solar cells. *IEEE Transactions of Electron Devices*, 53(3):442–448, 2006.
- [6] J.L. Gray. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*, chapter The Physics of the Solar Cell, pages 82–129. John Wiley & Sons, 2011.
- [7] W. Shockley and H.J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [8] A. Luque and A. Martí. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Physical Review Letters*, 78(26):5014–5017, 1997.
- [9] A. Luque and A. Martí. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*, chapter Theoretical Limits of Photovoltaic Conversion and New-generation Solar Cells, pages 130–168. John Wiley & Sons, 2011.
- [10] M.A. Green. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14:65–70, 2002.
- [11] A. Martí and G.L. Araújo. Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 43:203–222, 1996.
- [12] S.M. Sze. *Semiconductor devices. Physics and Technology. Second edition*. John Wiley & Sons, 2002.
- [13] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization. Second edition*. John Wiley & Sons, 1998.

- 
- [14] W. Shockley and W.T. Read Jr. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5):835–842, 1952.
- [15] R.N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87:387, 1952.
- [16] A. Ali, T. Gouevas, M.A. Hasan, S.H. Zaidi, and M. Asghar. Influence of deep level defects on the performance of crystalline silicon solar cells: Experimental and simulation study. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95:2805–2810, 2011.
- [17] International Energy Agency. Technology roadmap. Solar photovoltaic energy. International Energy Agency, October 2010.
- [18] B. Ceccaroli and Otto Lohne. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*, chapter Solar Grade Silicon Feedstock, pages 169–217. John Wiley & Sons, 2011.
- [19] B. Moralejo. *Desarrollo y optimización de sistemas de corrientes inducidas ópticamente e imagen de luminiscencia para la caracterización de células fotovoltaicas*. PhD thesis, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2013.
- [20] G. Bye and B. Ceccaroli. Solar grade silicon: Technology status and industrial trends. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 130:634–646, 2014.
- [21] D. Sarti and R. Einhaus. Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72:27–40, 2002.
- [22] S. Ponce. *Fabricación de células solares sobre silicio multicristalino y silicio purificado por la vía metalúrgica*. PhD thesis, E.T.S.I. de Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, julio 2007.
- [23] S. De Wolf, J. Szlufcik, Y. Delannoy, I. Périchaud, C. Häβler, and R. Einhaus. Solar cells form upgraded metallurgical grade (UMG) and plasma-purified UMG multi-crystalline silicon substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72:49–58, 2002.
- [24] B. Moralejo, V. Hortelano, M.A. González, O. Martínez, J. Jiménez, S. Ponce-Alcántara, and V. Parra. Study of the crystal features of mc-Si PV cells by laser beam induced current (LBIC). *Physica Status Solidi C*, 8:1330–1333, 2011.
- [25] R.B. Ganesh, B. Rynningen, M. Syvertsen, E. Ovrelid, I. Saha, H. Tathgar, and G. Rajeswaran. Growth and characterization of multicrystalline silicon ingots by directional solidification for solar cell applications. *Energy Procedia*, 8:371–376, 2011.
- [26] H. Rodríguez, I. Guerrero, W. Koch, A.L. Endrös, D. Franke, C. Häβler, J.P. Kalejs, and H.J. Möller. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*, chapter Bulk Crystal Growth and Wafering for PV, pages 218–264. John Wiley & Sons, 2011.
- [27] T.F. Li, K.M. Yeh, W.C. Hsu, and C.W. Lan. High-quality multi-crystalline silicon (mc-Si) grown by directional solidification using notched crucibles. *Journal of Crystal Growth*, 318:219–223, 2011.

- [28] K. Nakajima, R. Murai, K. Morishita, K. Kutsukake, and N. Usami. Growth of multicrystalline Si ingots using noncontact crucible method for reduction of stress. *Journal of Crystal Growth*, 344:6–11, 2012.
- [29] K.M. Yeh, C.K. Hseih, W.C. Hsu, and C.W. Lan. High-quality multi-crystalline silicon growth for solar cells by grain-controlled directional solidification. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 18:265–271, 2010.
- [30] A. Jouini, D. Ponthenier, H. Lignier, N. Enjalbert, B. Marie, B. Drevet, E. Pihan, C. Cayron, T. Lafford, and D. Camel. Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20:735–746, 2012.
- [31] X. Gu, X. Yu, K. Guo, L. Chen, D. Wang, and D. Yang. Seed-assisted cast quasi-single crystalline silicon for photovoltaic application: Towards high efficiency and low cost silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101:95–101, 2012.
- [32] B. Moralejo, A. Tejero, V. Hortelano, O. Martínez, J. Jiménez, and V. Parra. Electrical and optical characterization of extended defects in silicon mono-cast material. *Physica Status Solidi C*, 9(10-11):2158–2163, 2012.
- [33] I. Guerrero, V. Parra, T. Carballo, A. Black, M. Miranda, D. Cancillo, B. Moralejo, J. Jiménez, J.F. Lelièvre, and C. del Cañizo. About the origin of low wafer performance and crystal defect generation on seed-cast growth of industrial mono-like silicon ingots. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, DOI: 10.1002/pip.2344, 2012.
- [34] Y.J. Kuang, K.M. Yu, R. Kudrawiec, A.V. Luce, M. Ting, W. Walukiewicz, and C.W. Tu. GaNAsP: An intermediate band semiconductor grown by gas-source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 102:112105, 2013.
- [35] T. Tanaka, M. Miyabara, Y. Nagao, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K.M. Yu, and W. Walukiewicz. Photocurrent induced by two-photon excitation in ZnTeO intermediate band solar cells. *Applied Physics Letters*, 102:052111, 2013.
- [36] A. Mellor, A. Luque, I. Tobias, and A. Martí. The feasibility of high-efficiency InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 130:225–233, 2014.
- [37] P. Lam, J. Wu, M. Tang, Q. Jiang, S. Hatch, R. Beanland, J. Wilson, R. Allison, and H. Liu. Submonolayer InGaAs/GaAs quantum dot solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 126:83–87, 2014.
- [38] C. Malerba, C.L. Azanza Ricardo, M. D’Incau, F. Biccari, P. Scardi, and A. Mittiga. Nitrogen doped Cu<sub>2</sub>O: A possible material for intermediate band solar cells? *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105:192–195, 2012.
- [39] J.P. Mailoa, A.J. Akey, C.B. Simmons, D. Hutchinson, J. Mathews, J. T. Sullivan, D. Recht, M.T. Winkler, J.S. Williams, J.M. Warrender, P.D. Persans, M.J. Aziz, and T. Buonassisi. Room-temperature sub-band gap optoelectronic response of hyperdoped silicon. *Nature communications*, DOI: 10.1038/ncomms4011, 2014.

- [40] J.T. Sullivan, C.B. Simmons, J.J. Krich, A.J. Akey, D. Recht, M.J. Aziz, and T. Buonassisi. Methodology for vetting heavily doped semiconductors for intermediate band photovoltaics: A case study in sulfur-hyperdoped silicon. *Journal of Applied Physics*, 114:103701, 2013.
- [41] E. García-Hemme, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, and P. Wahnou. Electrical properties of silicon supersaturated with titanium or vanadium for intermediate band material. In *Proceedings of the 9th Spanish Conference on Electron Devices, Valladolid (Spain)*, 2013.
- [42] E. García-Hemme, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, and G. González-Díaz. Far infrared photoconductivity in a silicon based material: Vanadium supersaturated silicon. *Applied Physics Letters*, 103:032101, 2013.
- [43] J. Olea, M. Toledano Luque, I. Mártil, and G. González. *Next Generation of Photovoltaics. New Concepts*, volume 165, chapter Ion Implant Technology for Intermediate Band Solar Cells, pages 321–346. Springer Series in Optical Sciences, 2012.
- [44] E. García-Hemme, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, and G. González-Díaz. Sub-bandgap spectral photo-response analysis of Ti supersaturated Si. *Applied Physics Letters*, 101:192101, 2012.
- [45] J. Mathews, A.J. Akey, D. Recht, G. Malladi, H. Efstathiadis, M.J. Aziz, and J.M. Warrender. On the limits to Ti incorporation into Si using pulsed laser melting. *Applied Physics Letters*, 104:112102, 2014.
- [46] S. Silvestre, A. Boronat, M. Colina, L. Castañer, J. Olea, D. Pastor, A. Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, A. Luque, E. Antolín, E. Hernández, I. Ramiro, I. Artacho, E. López, and A. Martí. Sub-bandgap external quantum efficiency in Ti implanted Si heterojunction with intrinsic thin layer cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52:122302, 2013.
- [47] E. Pérez. Cualificación de sustratos de silicio multicristalino para células solares. E.T.S.I. de Telecomunicación, Universidad de Valladolid, septiembre 2010.
- [48] B. Moralejo, M.A. González, J. Jiménez, S. Ponce, and V. Parra. Intragrain defects vs. grain boundaries in mc-Si solar cells: A reflectivity-coupled LBIC study. In *Proceedings of 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia (Spain)*, pages 2019–2023, 2010.
- [49] P. Krenckel, P. Saring, M.A. Falkenberg, V. Kveder, and M. Seibt. Interaction of iron with extended defects in multicrystalline silicon studied by local gettering. *Energy Procedia*, 38:582–588, 2013.
- [50] J. Domínguez, J. Mass, B. Moralejo, O. Martínez, J. Jiménez, A.M. Ardila, and V. Parra. Influence of different surface treatments on multicrystalline silicon wafers for defect characterization by LBIC. *Journal of Materials Science*, 47:5470–5476, 2012.
- [51] B. Hoex, W. Zhang, and A.G. Aberle. Advanced characterisation of silicon wafer solar cells. *Energy Procedia*, 15:147–154, 2012.

- 
- [52] D. Abdelbarey, V. Kveder, W. Schröter, and M. Seibt. Light-induced point defect reactions of residual iron in crystalline silicon after aluminum gettering. *Journal of Applied Physics*, 108:043519–043524, 2010.





# Capítulo 3

## Técnicas de medida para caracterización de células solares

*En ciencia uno intenta decir a la gente,  
en una manera en que todos lo puedan entender,  
algo que nunca nadie supo antes.  
La poesía es exactamente lo contrario.  
«Paul A. M. Dirac»*

En este capítulo vamos a hablar sobre las técnicas de caracterización, aplicadas sobre células solares fotovoltaicas, relevantes en el desarrollo de la Tesis. Desvelaremos los detalles de cada una de ellas, en mayor profundidad para las técnicas disponibles en el laboratorio del GCME, y de las que obtendremos los principales resultados experimentales con los que trabajaremos, y de manera más descriptiva para la técnica LBIC, no utilizada directamente por nosotros, pero que se incluye porque nos proporcionará valiosos resultados que nos ayudarán a elaborar algunas de nuestras conclusiones.

Clasificaremos estas técnicas según la forma en que excitan a las muestras a caracterizar, dividiéndolas en:

- **Técnicas eléctricas:** que excitan a la muestra con una señal eléctrica.
- **Técnicas ópticas:** que la excitan con la incidencia de un haz de luz, generalmente láser.

### 3.1. Técnicas eléctricas

Es en este conjunto de técnicas en las que el GCME es experto y tiene una larga trayectoria a sus espaldas, y por ello es en las que centraremos principalmente nuestro trabajo. De hecho, ha sido necesario un gran esfuerzo para ponerlas todas a punto, renovando los equipos que utilizan y habilitando su manejo desde un PC en el que se eje-

cutan las aplicaciones software de control correspondientes (desarrolladas en el entorno de programación *LabVIEW*).

### 3.1.1. Técnicas "convencionales"

Nos referimos a aquellas técnicas cuyo cometido consiste en proporcionarnos las características eléctricas más básicas.

En nuestro caso las magnitudes que estaremos interesados en medir serán: corriente, capacidad y conductancia. Y las que usaremos para fijar el estado de la muestra: polarización en continua, frecuencia (y amplitud) de la señal alterna y temperatura. De modo que combinándolas finalmente tendremos el siguientes conjunto de técnicas de medida "convencionales":

- Corriente frente a tensión para temperatura variable (IVTvar).
- Capacidad y conductancia frente a tensión (C-V y G-V, respectivamente) para temperatura variable (CVTvar).
- Capacidad y conductancia frente a frecuencia de la señal alterna (C-f y G-f, respectivamente) para temperatura variable (CfTvar).
- Capacidad y conductancia frente a tensión para frecuencia de la señal alterna variable (CVfvar).
- Capacidad frente a tensión para temperatura variable a 1 MHz de frecuencia de señal alterna (CVTvar1MHz).

#### Fundamento teórico

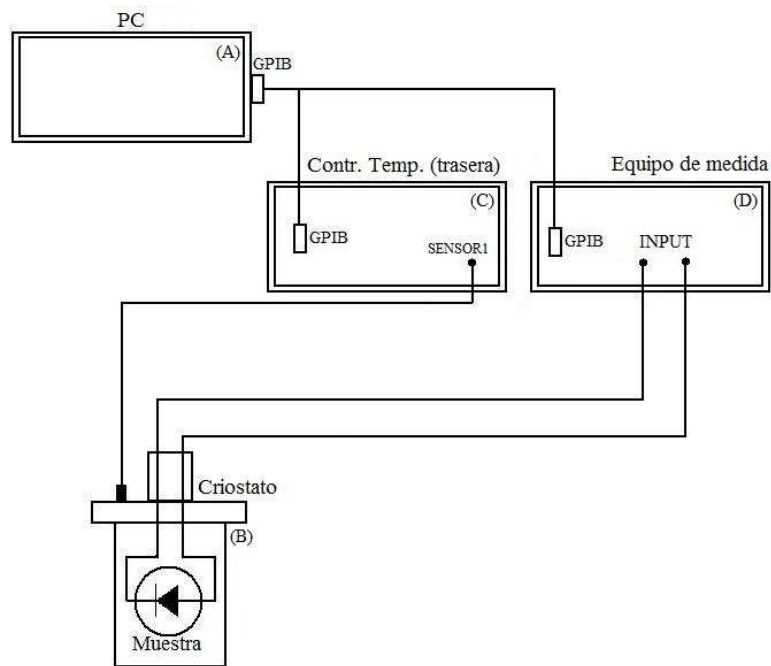
Estas técnicas, por ser tan generales, no tienen un fundamento teórico excesivamente complejo en sí mismas. Lo tendría únicamente la interpretación que se haga de sus resultados, que de haberla, se realizará en cada caso ya con los datos experimentales en mano en el capítulo correspondiente.

La medida IVTvar consistirá en realizar un barrido en temperatura para el que en un conjunto determinado de valores de ésta se realizará un barrido para la tensión de polarización reportándonos los valores de corriente correspondientes.

Para las técnicas que involucran capacidad y conductancia, la esencia de la medida es la misma con la particularidad de que en este caso estaremos suponiendo para la muestra, en la que se existirá ZCE, el modelo circuital de pequeña señal visto en la Sección 2.1.1 (Figura 2.5).

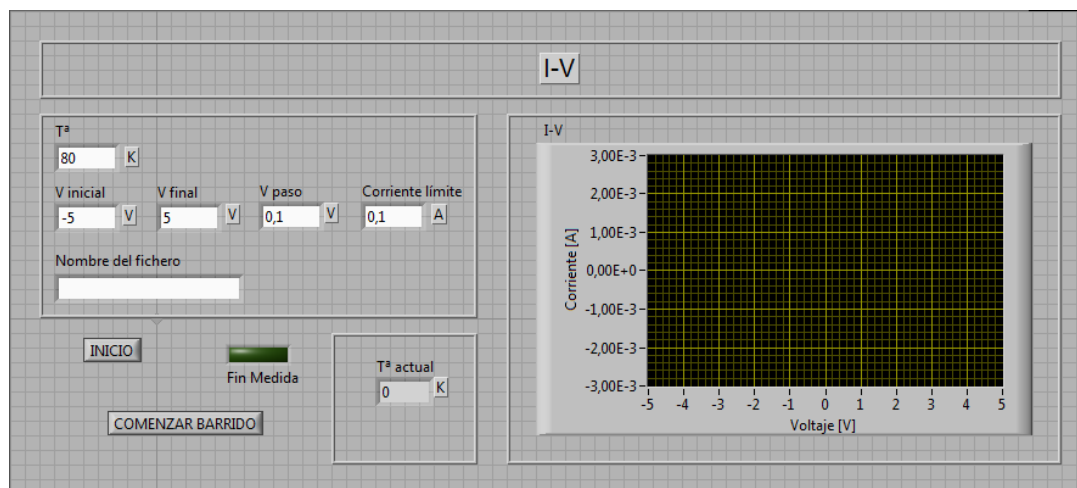
#### Montaje experimental

La configuración de los equipos necesaria para la implementación de cada una de estas técnicas de medida es esencialmente la misma, la que podemos ver en la Figura 3.1. Los elementos que la forman, y que se detallan en el Apéndice A, son:



**Figura 3.1:** Esquema del montaje experimental utilizado en las técnicas de medida “convencionales”.

- (A) **PC** [Sección A.1]: realiza la labor de control de los equipos involucrados en la técnica de medida y de recopilación de los datos de la medición realizada, a través del bus GPIB, ejecutando la aplicación software.
- (B) **Criostato** *Oxford Instruments Spectrostat DN* [Sección A.2]: aloja la muestra en un entorno aislado en el que la mantenemos sin iluminación y a una temperatura conocida.
- (C) **Controlador de Temperatura** *Oxford Instruments ITC502* [Sección A.3]: equipo encargado de proporcionarnos la temperatura a la que se encuentra la muestra dentro del criostato, así como de mantener ésta en el valor adecuado.
- (D) **Equipo de Medida**: es el encargado de establecer las magnitudes eléctricas adecuadas para la medida y de obtener los valores de las que hay que medir. Varía según la técnica concreta:
  - IVTvar: nos beneficiamos tanto de la capacidad del **Sistema de Caracterización** *Keithley 4200-SCS* [Sección A.4] de hacer medidas de corriente frente a tensión en continua a través de sus *SMUs*, como del **Analizador de Parámetros** *HP 4155B* [Sección A.5].
  - CVTvar, CfTvar y CVfvar: también en este caso nos fue útil el equipo *Keithley 4200-SCS* [Sección A.4] por medio de su unidad *CVU*, aunque dentro de lo posible se prefirió utilizar el **Analizador de Impedancias** *Agilent 4294A* [Sección A.7].
  - CVTVar1MHz: en este caso el equipo de medida no es tal sino que este papel lo desempeña la combinación de dos equipos diferentes. El *Boonton 72B* [Sección A.9], que es un **Capacímetro Analógico** que trabaja únicamente con una



**Figura 3.2:** Panel frontal de control de la aplicación *IVK.vi*.

frecuencia de señal alterna de 1 MHz, se encargaría de las medidas de capacidad (no proporciona el valor de la conductancia). Mientras que el **Electrómetro Digital Keithley 617** [Sección A.6] tiene una doble tarea: polarizar en continua la muestra a través del propio capacitómetro y recoger los valores de la salida analógica de éste (con valores de tensión correspondientes a los valores de capacidad medidos) para, vía GPIB, poder proporcionárselos al PC.

## Software de control

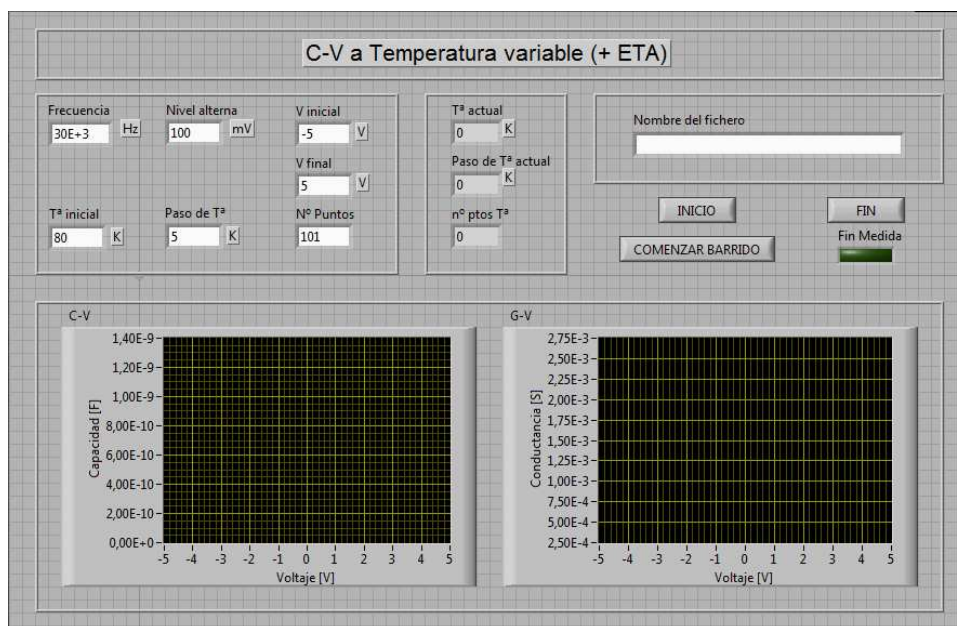
Como ya se ha mencionado, la tarea del software de control no es otra que guiar los pasos de la técnica de medida configurando los parámetros adecuadamente de los equipos y recopilando los datos que resulten de este proceso. Por tanto, para cada técnica tendremos una aplicación exclusiva que se encarga de implementarla.

En el caso de IVTvar tendremos la aplicación *IVK.vi* cuando utilicemos el *Keithley 4200-SCS*, cuyo panel frontal vemos en la Figura 3.2. Nos va a permitir hacer una medida para una temperatura dada, de modo que si queremos efectuar un barrido para esta magnitud tendremos que realizar múltiples medidas, una para cada temperatura deseada. Los diferentes campos en esta aplicación cumplen las siguientes funciones:

- $T^a$ : valor de temperatura absoluta a la que queremos que se lleve a cabo la obtención de la característica I-V.
- $V$  inicial,  $V$  final y  $V$  paso: definen el barrido en tensión que se aplica sobre la muestra.
- *Corriente límite*: configura qué valor de corriente no queremos sobrepasar en la medida para evitar dañar la muestra.
- *Nombre del fichero*: nos permite darle un nombre al fichero, con extensión *.dat*, de resultados, al que el propio programa añadirá la terminación *IVK* para dar cuenta del tipo de medida al que corresponde dicho fichero.

- $T^a$  actual: indica la temperatura de la muestra dentro del criostato.
- *INICIO*: inicia la aplicación y envía las magnitudes de configuración a los equipos correspondientes.
- *COMENZAR BARRIDO*: una vez todo está dispuesto y, sobre todo, la temperatura en el criostato es la que debe ser, comenzamos el barrido en tensión, y la correspondiente medida de la corriente, a través de este botón.
- *Fin Medida*: señala cuando termina de realizarse el proceso de medida.
- *I-V*: nos muestra una primera representación de la característica que acabamos de medir.

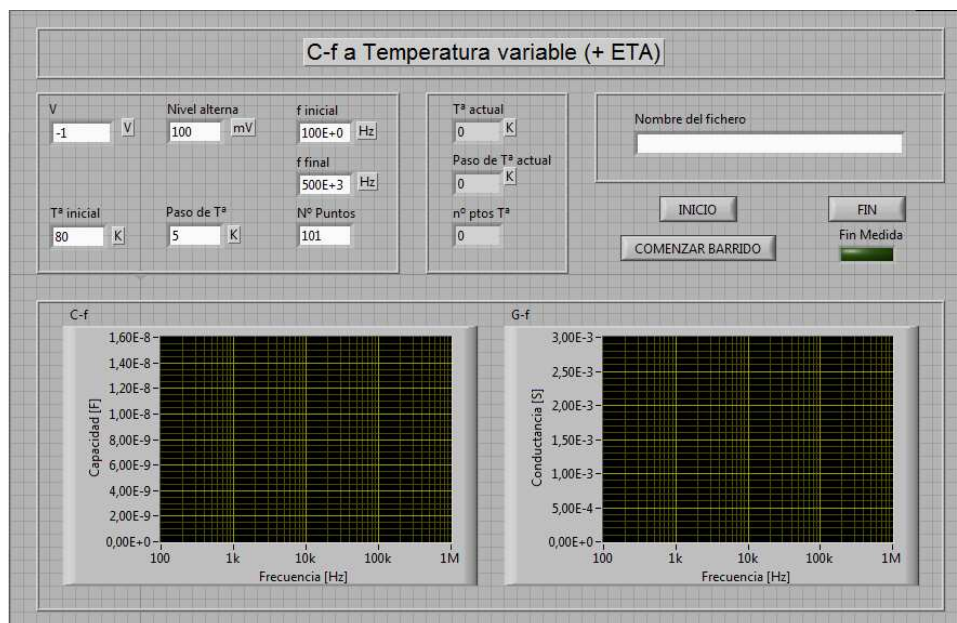
Para el uso del *HP 4155B* no se desarrolló aplicación por lo que todo el proceso de medida se tendrá que llevar a cabo manualmente desde los paneles de control de los equipos. También nos veremos obligados, por esta misma razón, a volcar los datos de las medidas a un disquete para transferirlas al PC.



**Figura 3.3:** Panel frontal de control de la aplicación *CVTvarA.vi*.

Para las técnicas *CVTvar*, *CfTvar* y *CVfvar*, tenemos las aplicaciones *CVTvarA.vi*, *CfTvarA.vi* y *CVfvarA.vi*, cuyos paneles frontales mostramos en las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5, respectivamente, cuando utilizamos el equipo *Agilent 4294A*<sup>1</sup>. En este caso la aplicación es capaz de realizar los dos barridos involucrados en la medida de manera anidada, por lo que en una única ejecución de la aplicación obtendremos todos los datos que ésta nos debe aportar. El conjunto de campos que podemos ver para estas aplicaciones en sus paneles frontales se encargan de:

<sup>1</sup>Para los casos en que usamos el equipo *Keithley 4200-SCS* las aplicaciones utilizadas fueron *CVTvarK.vi*, *CfTvarK.vi* y *CVfvarK.vi*, respectivamente, que no se detallarán por su similitud con las correspondientes para el equipo de Agilent.

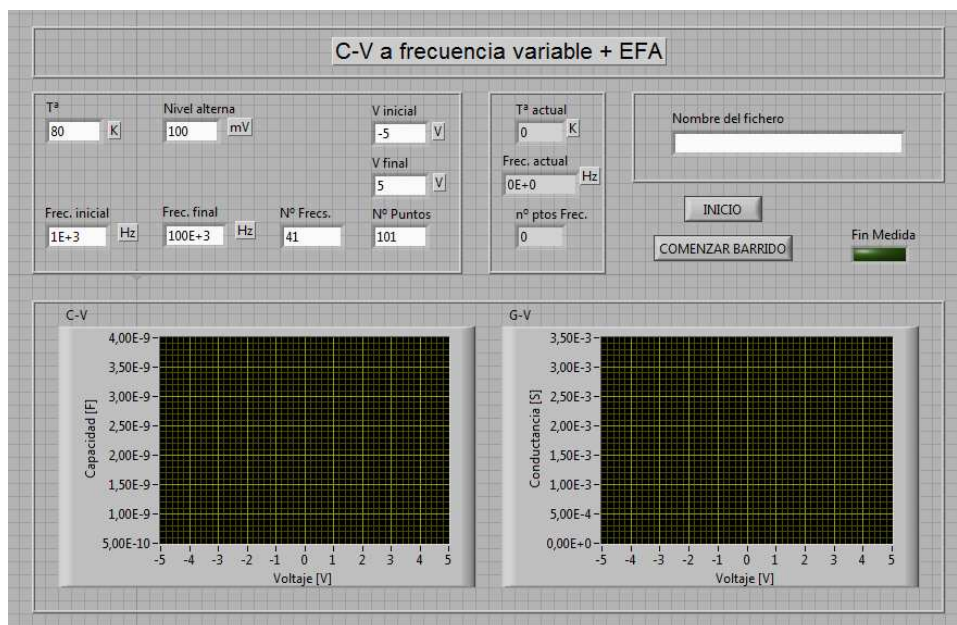


**Figura 3.4:** Panel frontal de control de la aplicación *CfTvarA.vi*.

- *Frecuencia, f inicial, f final, N° Puntos, Frec. inicial, Frec. final* y *N° Frecs.*: configuran en sus respectivas aplicaciones los valores de la frecuencia de excitación alterna, ya sea como barrido de esta magnitud o como selección de un valor puntual, según cada caso.
- *V inicial, V final, N° Puntos* y *V*: idem a los campos anteriores pero para el caso de la polarización en continua.
- *Tª inicial, Paso de Tª* y *Tª*: idem al caso de las magnitudes anteriores pero para la temperatura.
- *Nivel alterna*: establece la amplitud de la señal alterna.
- *Tª actual, Paso de Tª actual* y *n° ptos Tª*: muestran información relativa al barrido en temperatura que se está llevando a cabo. Respectivamente, la temperatura a la que se encuentra el criostato en el momento actual, la siguiente temperatura para la que se realizará la medida y cuantas medidas individuales se habrán realizado hasta ese momento.
- *Frec. actual* y *n° ptos Frec.*: muestran información, en este caso, del barrido en frecuencia. Respectivamente, para cuál frecuencia se está midiendo en este momento y para cuantas frecuencias se habrá hecho ya la medida.
- *Nombre del fichero*: permite dar un nombre a los ficheros de salida que almacenarán los datos de la medida. Puesto que el programa lleva a cabo barridos anidados, éste añadirá al nombre cierta información<sup>2</sup> y la terminación *CVTvarA*, *CfTvarA* y *CVfvarA*, según corresponda, junto con la extensión *.dat*.

<sup>2</sup>Al consistir estas medidas en dos barridos anidados la recopilación de los datos puede hacerse de dos maneras: cada barrido completo de una magnitud se almacena en un único fichero especificando en el nombre el valor para la otra, o bien, intercambiando los papeles de estas dos magnitudes. Estos programas nos proporcionarán las dos familias de ficheros dándonos la oportunidad posteriormente de utilizar los que más nos convengan para su representación en cada momento.

- *INICIO*: da comienzo a la ejecución de la aplicación, pasando ésta a configurar los equipos de medida.
- *COMENZAR BARRIDO*: una vez que la temperatura en el criostato es la adecuada se puede proceder a iniciar la medida con este botón.
- *FIN*: en el caso de las técnicas con barrido en temperatura se ha decidido no fijar el número de valores de temperatura para los que se mide sino proporcionar un botón que permita decidir cuándo termina la medida.
- *Fin Medida*: indica que la medida ha terminado.
- *C-V*, *G-V*, *C-f* y *G-f*: muestran una representación de las características que se obtienen en cada paso de la medida.



**Figura 3.5:** Panel frontal de control de la aplicación *CVfvarA.vi*.

Finalmente, para la técnica CVTvar1MHz no detallaremos nada ya que involucra un software ya disponible en el laboratorio desde antes del comienzo de este trabajo, desarrollado en el entorno *HP-VEE*.

### 3.1.2. Espectroscopía Térmica de Admitancia (TAS)

La técnica de Espectroscopía Térmica de Admitancia o TAS, de sus siglas en inglés: *Thermal Admittance Spectroscopy*; es una técnica de caracterización eléctrica de niveles profundos en semiconductores bastante documentada [1–10] y por tanto de contrastada eficacia. Como veremos más adelante será una de las más importantes en nuestro trabajo a la hora de obtener resultados experimentales que nos conduzcan a la caracterización de estos niveles. Y por ello haremos una descripción detallada de ella.

## Fundamento teórico

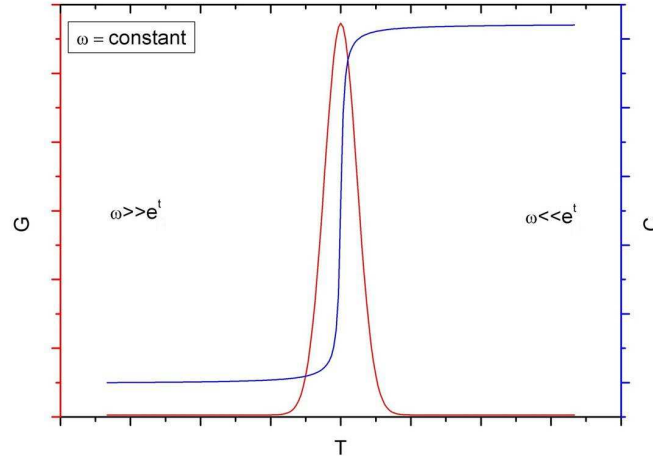
Ésta es una técnica de caracterización [9] cuyos resultados se basan en la medida de curvas de capacidad y conductancia frente a temperatura para diferentes frecuencias de la señal alterna de excitación. Está restringida a la interacción de los centros profundos con la banda de mayoritarios, de modo que la caracterización quedará reducida a la mitad del gap próxima a esta banda. Por otro lado, espacialmente la caracterización se llevará a cabo en una coordenada, en profundidad, de la ZCE tal que el Nivel de Fermi cruce con el propio nivel profundo, lo cual también limita la región explorada del gap, excluyendo la comprendida entre la propia banda y el Nivel de Fermi. En esa coordenada la tasa de emisión térmica del centro ( $e^t$ ) se iguala con la tasa de captura de éste ( $c \cdot x$ , donde  $c$  es la constante de captura y  $x$  sería la concentración de huecos  $p$ , para silicio tipo p (p-Si), y la concentración de electrones  $n$ , para silicio tipo n (n-Si)).

Lo que haremos con esta técnica es, suponiendo el modelo de pequeña señal ya mencionado, y bajo cierta polarización inversa ( $V_{inv}$ ), medir la capacidad  $C_p$  y la conductancia  $G_p$  en cada punto de un barrido en temperatura, para diversas frecuencias de la señal alterna. Así obtendremos las características de capacidad frente a temperatura (C-T) y conductancia frente a temperatura (G-T) de la muestra. La cuestión ahora es, ¿cuál será la forma que adoptarán estas curvas? A continuación lo explicamos para el caso de un único nivel profundo.

Para altas temperaturas tendremos que la constante de emisión del centro profundo será mucho mayor que la frecuencia de la señal alterna utilizada, de modo que éste responderá instantáneamente a las variaciones de voltaje (emitirá y capturarán portadores ante las pequeñas variaciones en energía del Nivel de Fermi respecto del nivel profundo). Por ello la variación de la carga dentro de la ZCE (la debida a la modulación de la propia ZCE junto con la atrapada en el centro profundo) será máxima, no habiendo pérdidas en forma de corriente, lo que se traduce en un valor máximo de capacidad (la capacidad de la ZCE en paralelo con la asociada al centro profundo), o valor de Capacidad de Baja Frecuencia ( $C_{bf}$ ), y un valor mínimo de conductancia. Si bajamos en temperatura la constante de emisión decrecerá hasta el punto de no ser capaz de seguir las variaciones de voltaje instantáneamente. Esto nos lleva a una desincronización entre la excitación alterna y la respuesta del centro profundo, que se traduce en un incremento de la conductancia, así como una reducción de la carga que éste es capaz de capturar y emitir, o dicho de otro modo, de la capacidad de la muestra. Finalmente, para bajas temperaturas, la constante de emisión del centro profundo es tan baja que no es capaz de seguir en absoluto la excitación alterna alcanzando la modulación de la carga su valor mínimo, y en consecuencia el valor de capacidad de la muestra, conocido como valor de Capacidad de Alta Frecuencia ( $C_{af}$ ). Por la parte de la conductancia, ocurre que el descenso de la temperatura supone la reducción de los portadores libres disponibles para la carga y descarga del centro profundo, reduciéndose así esta magnitud hasta un nuevo valor mínimo, acorde a esa temperatura. Esto a lo que da lugar es a un máximo en la curva G-T y a un punto de inflexión en la C-T. En la Figura 3.6 podemos observar el comportamiento descrito para ambas magnitudes.

Según vayamos repitiendo este barrido en temperatura para diferentes frecuencias de la señal alterna iremos viendo como, tanto el máximo en G-T como el punto de inflexión en C-T, se desplazan hacia temperaturas mayores cuanto mayor es la frecuencia. Podremos





**Figura 3.6:** Características C-T y G-T ideales para una muestra con un único nivel profundo

determinar la constante de emisión para la temperatura del máximo ( $T_{max}$ ) y para la temperatura del punto de inflexión ( $T_{inf}$ ) a partir de las siguientes expresiones:

$$e^t(T_{max}) = \frac{\omega}{1.980} \quad (3.1)$$

$$e^t(T_{inf}) = \frac{\omega}{1.825} \quad (3.2)$$

siendo  $\omega$  la frecuencia angular de la señal alterna. De este modo tendremos múltiples valores de la constante de emisión para diferentes temperaturas. Tantos como frecuencias utilizadas. La variación de la tasa de emisión con la temperatura viene dada por la expresión:

$$e^t(T) = \sigma_T \gamma T^2 \cdot e^{-E_T/kT} \quad (3.3)$$

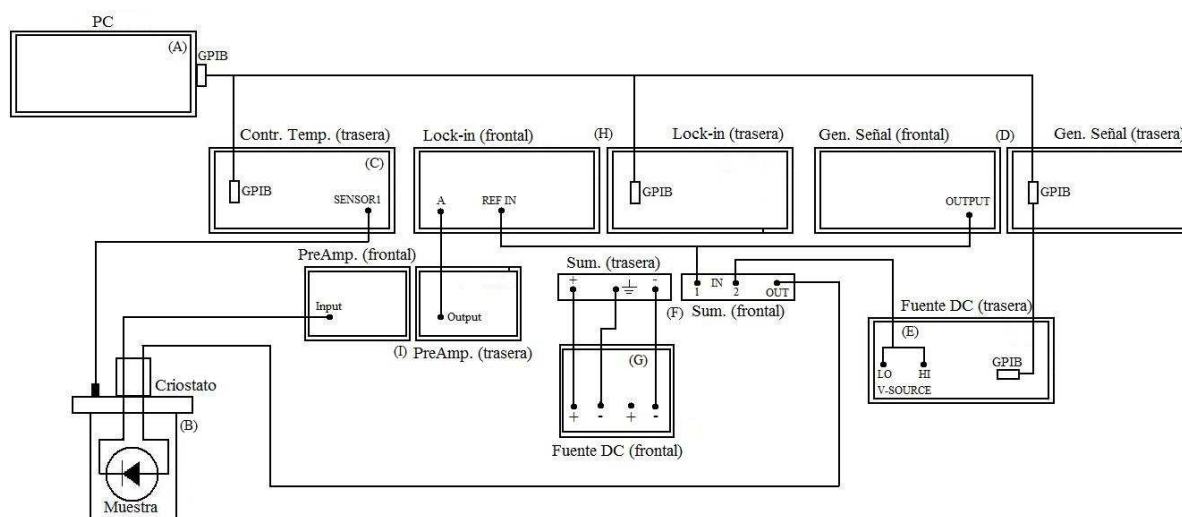
donde  $\sigma_T$  es la Sección de Captura del centro profundo,  $\gamma$  un factor preexponencial (que vale  $1.78 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$  para p-Si y  $1.07 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$  para n-Si) [11, 12],  $T$  la temperatura absoluta,  $E_T$  su Energía de Activación (respecto de la banda de mayoritarios) y  $k$  la constante de Boltzman. Así pues, representando los valores de  $e^t$  en plot de Arrhenius obtendremos de la pendiente de un ajuste lineal la  $E_T$  y de su corte con el eje de ordenadas la  $\sigma_T$ .

La otra magnitud de interés que caracteriza un centro profundo, y que esta técnica nos proporciona, sería su Concentración,  $N_T$ . Ésta puede calcularse, para p-Si y n-Si, respectivamente, como:

$$N_T = \frac{N_A(C_{bf} - C_{af})}{C_{bf} \sqrt{\frac{(E_T - E_F)}{e(V_{inv} + V_{bi})}}} \quad (3.4)$$

$$N_T = \frac{N_D(C_{bf} - C_{af})}{C_{bf} \sqrt{\frac{(E_F - E_T)}{e(V_{inv} + V_{bi})}}} \quad (3.5)$$

donde  $N_A$  y  $N_D$  son los dopados,  $E_F$  el Nivel de Fermi y  $V_{bi}$  el potencial de contacto de la unión en la que se forma la ZCE en la que medimos.



**Figura 3.7:** Esquema del montaje experimental utilizado en la técnica de Espectroscopía Térmica de Admitancia.

Puesto que la técnica es espectroscópica en cada barrido en temperatura aparecerá un máximo en G-T y un punto de inflexión en C-T por cada centro profundo presente en la muestra y que podremos caracterizar individualmente de la forma detallada anteriormente.

### Montaje experimental

El conjunto de equipos, y las interconexiones entre ellos, de que consta esta técnica es el que se muestra en la Figura 3.7. Estos equipos, de los que se amplía información sobre sus características en el Apéndice A, son:

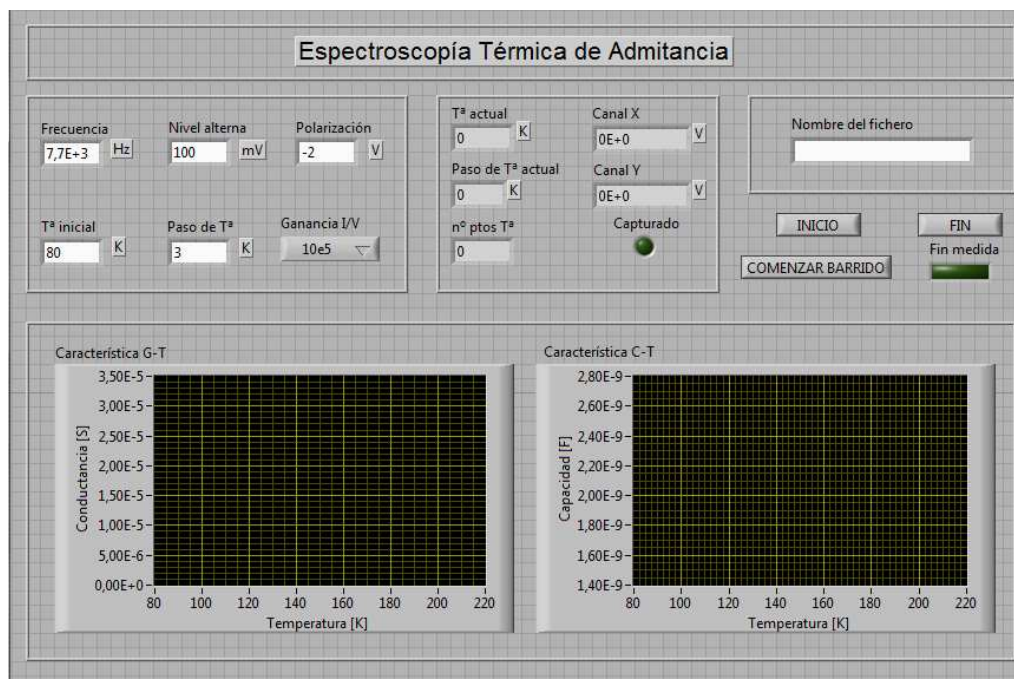
- (A) **PC** [Sección A.1]: realiza la labor de control de los equipos involucrados en la técnica de medida y de recopilación de los datos, a través del bus GPIB, ejecutando la aplicación software.
- (B) **Criostato** *Oxford Instruments Spectrostat DN* [Sección A.2]: aloja la muestra en un entorno aislado en el que la mantenemos sin iluminación y a una temperatura conocida.
- (C) **Controlador de Temperatura** *Oxford Instruments ITC502* [Sección A.3]: equipo encargado de proporcionarnos la temperatura a la que se encuentra la muestra dentro del criostato, así como de mantener ésta en el valor adecuado.
- (D) **Generador de Señal** *HP 33120A* [Sección A.10]: proporciona la señal alterna de excitación a la frecuencia deseada en cada caso y con una amplitud que cumpla con los requisitos de pequeña señal.
- (E) **Electrómetro Digital** *Keithley 617* [Sección A.6]: este equipo, como vimos en la técnica CVTvar1MHz, puede cumplir el papel de multímetro y de fuente de tensión continua. En este caso desempeña el segundo papel de modo que es el encargado de darnos el valor de polarización inversa de la muestra.

- (F) **Sumador** [Sección A.16]: combina, con un diseño basado en un amplificador operacional, la señal alterna con la continua para su aplicación a la muestra.
- (G) **Fuente de Tensión Continua** *Promax FAC-662B* [Sección A.15]: alimenta al amplificador operacional del Sumador.
- (H) **Amplificador Lock-in** *EG&G PARC 5210* [Sección A.12]: es el encargado de obtener los valores de capacidad y conductancia a partir de la señal de tensión, procedente de la muestra (previo paso por el Preamplificador), que se le introduce a la entrada.
- (I) **Preamplificador** *FEMTO DLPCA-200* [Sección A.14]: convierte la señal de corriente que nos proporciona la muestra, en respuesta a la excitación, en la señal de tensión, con una cierta ganancia  $K$ , que se le proporciona al Amplificador Lock-in.

### Software de control

Para esta técnica de medida hemos desarrollado un programa, que llamamos *ETA.vi*, que se ocupa de la configuración de la mayoría de las magnitudes en los equipos, dejando para su ajuste manual otras que dependen de determinadas circunstancias que nos pudiéramos encontrar en cada medida: constante de tiempo, escala y desfase de la señal de referencia del Amplificador Lock-in, y el offset de tensión en la señal alterna del Generador de Señal. Además, la escala (ganancia) del preamplificador no es accesible desde el programa, por lo que su ajuste también será manual. La aplicación registra un barrido en temperatura para una única frecuencia, por lo que la obtención de la familia completa de curvas C-T y G-T requerirá de múltiples ejecuciones de ésta. Su panel frontal se puede ver en la Figura 3.8, que tiene los siguientes campos:

- *Frecuencia*: selecciona el valor de la frecuencia de la señal alterna a la que se realizará la medida.
- *Nivel alterna*: configura para esta misma señal su amplitud.
- *Polarización*: valor de tensión continua con el que se polariza la muestra.
- *T<sup>a</sup> inicial* y *Paso de T<sup>a</sup>*: configura el barrido en temperatura. En qué valor empieza y cada cuantos grados se toma un valor de C y G. La terminación del barrido se deja que se haga manualmente.
- *Ganancia I/V*: el valor de la ganancia seleccionada en el preamplificador,  $K$ , lo necesita el programa para realizar ciertos cálculos. Dado que no se tiene acceso desde el PC a este equipo se optó porque este valor sea introducido manualmente en función la selección hecha en el dispositivo.
- *T<sup>a</sup> actual*, *Paso de T<sup>a</sup> actual* y *n<sup>o</sup> ptos T<sup>a</sup>*: nos van mostrando durante la medida, respectivamente, la temperatura dentro del criostato en ese mismo instante, la siguiente temperatura para la que se tomarán valores de C y G, y el número de puntos del barrido que llevamos hasta ese momento.



**Figura 3.8:** Panel frontal de control de la aplicación *ETA.vi*.

- *Canal X* y *Canal Y*: nos muestran los valores proporcionados por el Amplificador Lock-in en los canales *X* e *Y*, respectivamente, para la última temperatura que se midió.
- *Nombre del fichero*: nombre que le daremos al fichero de salida que almacena los valores medidos en el barrido en temperatura, al que se le añade la terminación *ASJ.dat* que lo identifica como procedente de una medida de TAS.
- *INICIO*: al ser pulsado se configuran los equipos con los valores indicados en los campos de entrada.
- *COMENZAR BARRIDO*: permite iniciar el barrido en temperatura cuando se den las condiciones de temperatura iniciales adecuadas.
- *FIN*: permite terminar la medida de forma manual.
- *Fin medida*: nos indica que la medida ha concluido.
- *Característica G-T* y *Característica C-T*: nos van mostrando las características G-T y C-T, respectivamente, según se va completando su obtención.

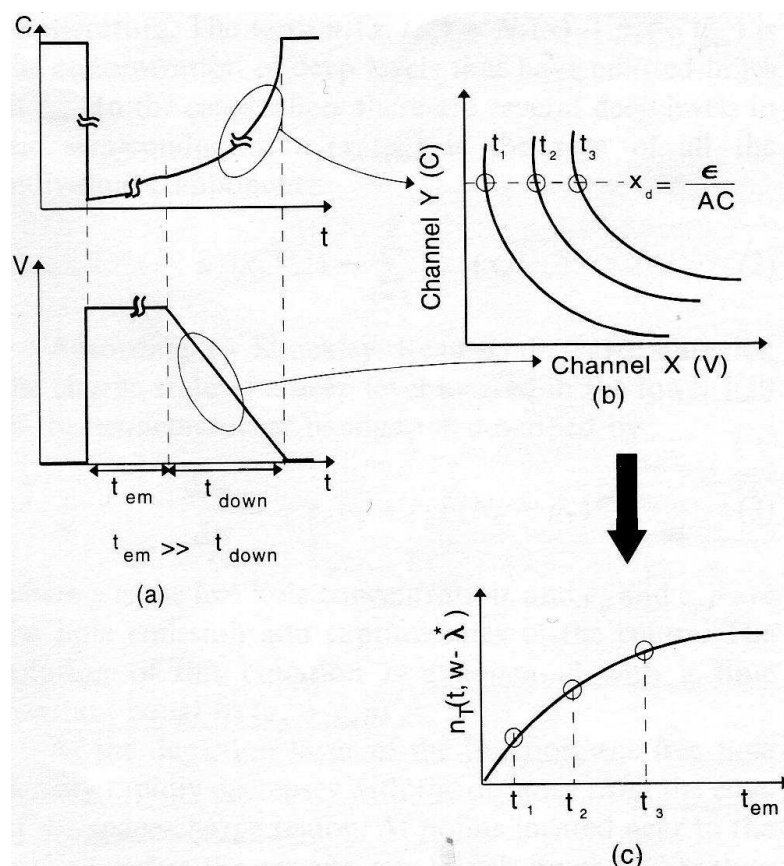
### 3.1.3. Técnica de Transitorios de Capacidad-Voltaje (CVTT)

Esta técnica es original del grupo de investigación GCME [13, 14] y debe su nombre, CVTT, a sus siglas en inglés: *Capacitance-Voltage Transient Technique*. Es una técnica de caracterización de centros profundos muy completa pero que en el desarrollo de esta Tesis solo ha podido ser aplicada en ocasiones muy concretas. A continuación la detallamos.

## Fundamento teórico

Basa sus resultados en el análisis de curvas de capacidad de la ZCE de la muestra, medidas, en nuestro caso, con una frecuencia de excitación alterna de 1 MHz. Esta capacidad se medirá a lo largo del tiempo que dura la aplicación de un pulso de tensión que consta de tres regiones diferenciadas (Figura 3.9(a)):

- **Polarización inversa:** de una duración  $t_{em}$ , que llamaremos Tiempo de Emisión. Durante este tiempo es a lo largo del cual los niveles profundos van a emitir los portadores de carga que en ellos permanecían atrapados.
- **Rampa:** de duración  $t_{down}$ , durante la cual la tensión pasará de inversa a directa gradualmente, con una cierta pendiente. Debe cumplir dos condiciones. La primera es que este tiempo debe ser suficientemente pequeño para que la rampa de tensión sea considerada instantánea desde el punto de vista de los procesos de emisión de estos niveles. La segunda es que no puede ser tan pequeño que al capacitmetro utilizado en el montaje no le de tiempo a responder.
- **Polarización directa:** separa la aplicación de dos pulsos consecutivos llevando a la muestra a una situación de partida "idéntica" para todos ellos.



**Figura 3.9:** Representación de las curvas que involucra la técnica CVTT.

Con la aplicación de este pulso lo que pretendemos es obtener la característica C-V con la que la muestra responde a él. Se parte de una situación de polarización directa

común para todos los pulsos. Esto hace que la ocupación inicial de los niveles profundos sea la misma. A continuación se cambia a tensión de polarización inversa que se mantiene durante el tiempo  $t_{em}$ . Tras ello se aplica la Rampa de tensión que barre todos los valores de esta magnitud desde el de inversa hasta el de directa inicial. De este modo, aplicando sucesivos pulsos con Tiempos de Emisión diferentes registraremos características C-V diferentes en la región de la Rampa, que es realmente la que nos va a interesar. Esto se debe a que al variar  $t_{em}$  varía la cantidad de carga que permanece atrapada durante la Rampa en los centros en la ZCE, y en consecuencia la capacidad de la muestra para una determinada polarización.

Una vez tenemos la familia de curvas C-V (Figura 3.9(b)), para un conjunto de Tiempos de Emisión que consideremos adecuado, podemos obtener los transitorios de ocupación de los centros profundos en función del tiempo, para cada posición espacial de la ZCE ( $x^*$ ). Fijando un valor de capacidad fijamos esta posición, ya que la capacidad de la unión, salvo constantes, solo depende de la anchura de la ZCE. Así, a partir de las pendientes, en este punto, de la familia de curvas C-V, considerando que cada una corresponde a un Tiempo de Emisión, obtenemos el transitorio deseado. Esto se puede repetir para múltiples valores de capacidad obteniéndose así los transitorios (Figura 3.9(c)) para diferentes posiciones en la ZCE. Estos transitorios obedecerán a la siguiente expresión:

$$\frac{dV_{ramp}}{dC} = -\frac{q\varepsilon_0\varepsilon_s A^2}{C^3} \left[ N(w) + \sum_{j=1}^m N_{T,j}(x^*) \cdot \left[ 1 - e^{-e_j^t(x^*)t_{em}} \right] \left( \frac{x^*}{w} \right) \right] \quad (3.6)$$

donde  $dV_{ramp}/dC$  será la inversa de la pendiente de la característica C-V en la región de la Rampa para cierto valor de capacidad  $C$ ,  $A$  será el área de la muestra,  $q$  la carga del electrón,  $\varepsilon_0\varepsilon_s$  la permitividad eléctrica del silicio,  $N(w)$  el dopado en el límite de la ZCE,  $N_{T,j}(x^*)$  la Concentración del centro profundo  $j$ ,  $e_j^t(x^*)$  la constante de emisión del centro profundo  $j$ ,  $w$  la anchura de la ZCE y  $x^*$  la posición en la que realmente se hace la caracterización.

Todo lo anterior se realiza para una única temperatura. En las medidas descritas no va a existir influencia de los niveles profundos con tasas emisión mucho más pequeñas ni mucho mayores que la constante de tiempo del montaje experimental. Este hecho nos sirve para poder separar los perfiles de concentración de distintos niveles profundos. De este modo, eligiendo adecuadamente la temperatura podemos conseguir que cierto nivel profundo tenga su tasa emisión dentro del rango experimental, mientras que las del resto sean mucho mayores o menores. Además, si variamos la temperatura manteniendo determinado nivel dentro del rango experimental y observando la variación de la tasa de emisión de dicho nivel, mediante la representación en plot de Arrhenius de esta tasa podemos obtener la Energía de Activación del nivel en cuestión. Si bien, esto requiere una separación suficiente entre los niveles profundos ya que en caso contrario obtendríamos sus contribuciones superpuestas.

Recapitulando, la técnica CVTT nos permitirá obtener a partir del registro de curvas C-V en las condiciones mencionadas la Concentración de cada uno de los centro profundos presentes en el gap dentro de la ZCE y su Energía de Activación a partir de las tasas de emisión a diferentes temperaturas, ambas dos para cada posición espacial dentro de una región determinada (que dependerá de los valores de polarización utilizados) de la muestra.

## Montaje experimental

Como en técnicas anteriores mostramos en la Figura 3.10 los equipos, e interconexiones entre éstos, que implementan el montaje experimental de la técnica. Los equipos, de los que presentamos sus principales características en el Apéndice A, en este caso son:

- (A) **PC** [Sección A.1]: se ocupa del control de los equipos involucrados en la técnica de medida y de recopilación de los datos ejecutando la aplicación software.
- (B) **Criostato** *Oxford Instruments Spectrostat DN* [Sección A.2]: aloja la muestra en un entorno aislado en el que la mantenemos sin iluminación y a una temperatura conocida.
- (C) **Controlador de Temperatura** *Oxford Instruments ITC502* [Sección A.3]: equipo encargado de proporcionarnos la temperatura a la que se encuentra la muestras dentro del criostato, así como de mantener ésta en el valor adecuado.
- (D) **Generador de Pulsos** *HP 81104A* [Sección A.8]: se ocupa de generar el pulso de tensión que se le aplica a la muestra a través del capacitómetro y su entrada de polarización.
- (E) **Osciloscopio Digital** *Tektronix TDS5052* [Sección A.11]: se encarga de registrar tanto el pulso de tensión, por su canal 1, como la respuesta en capacidad a éste de la muestra, por su canal 2, que le proporciona el capacitómetro por su salida analógica.
- (F) **Capacitómetro Analógico** *Boonton 72B* [Sección A.9]: capacitómetro analógico que lleva a cabo la medida de la capacidad de la muestra, con una frecuencia de excitación alterna de 1 MHz, a lo largo de la aplicación del pulso de tensión. Su naturaleza analógica se presenta clave ante la necesidad de registrar una curva de capacidad durante la Rampa, con suficientes puntos, que por los requisitos de la propia medida habrá de ser muy rápida, durando incluso menos de 1 ms.

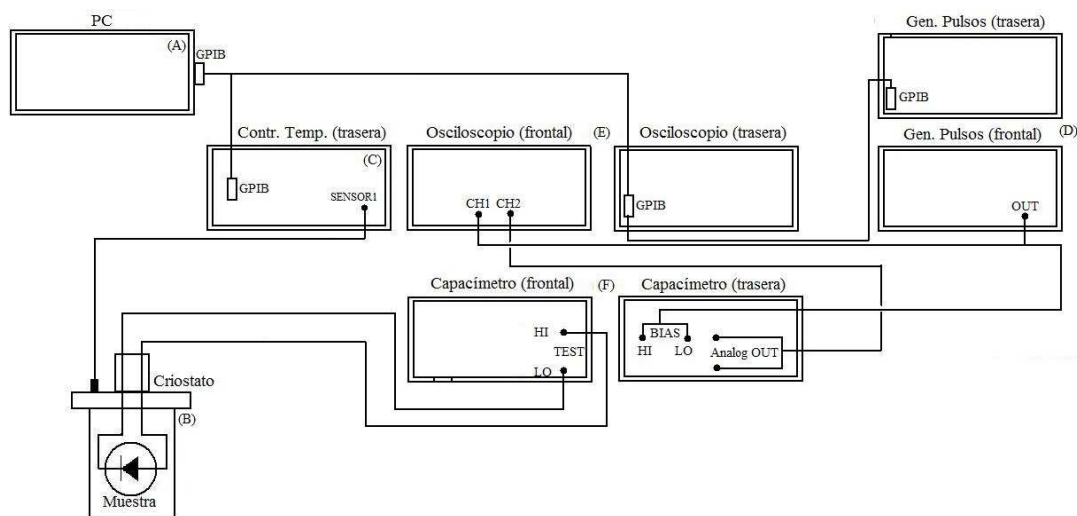


Figura 3.10: Esquema del montaje experimental utilizado en la técnica CVTT.



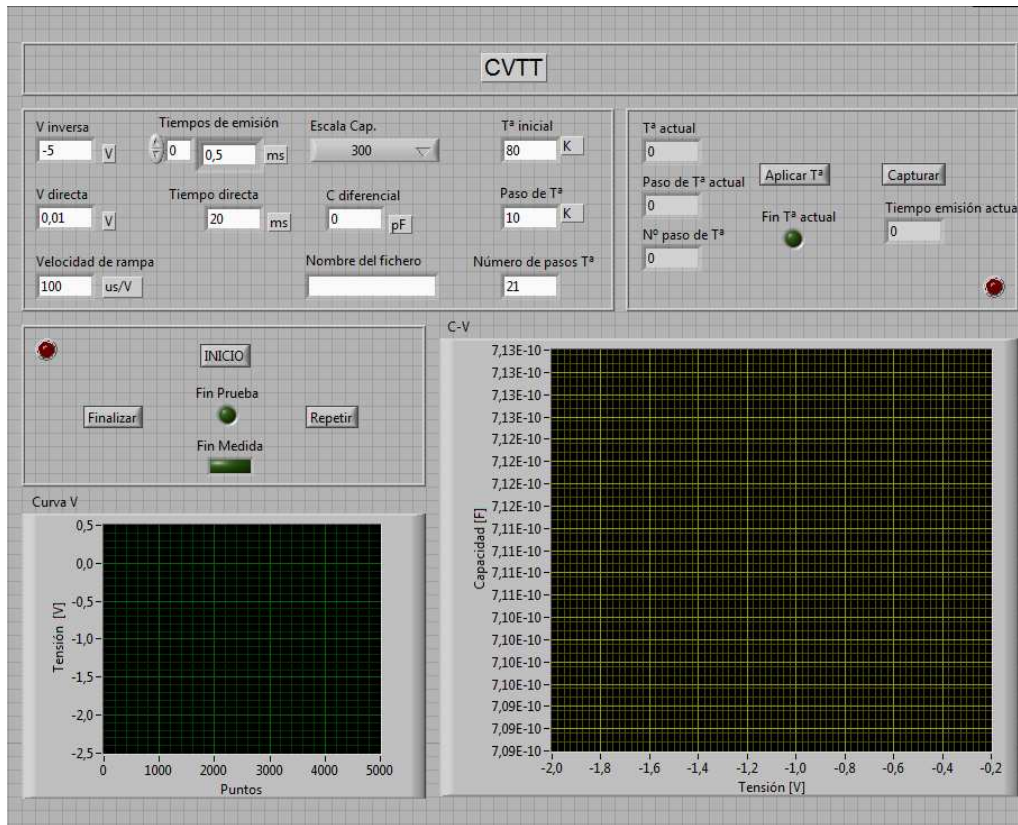


Figura 3.11: Panel frontal de control de la aplicación *CVTT.vi*.

## Software de control

La aplicación software de control desarrollada para la presente técnica, denominada *CVTT.vi*, muestra su panel frontal en la Figura 3.11. Como en el caso de la TAS se encarga de la configuración de la mayoría de parámetros de la medida, dejando algunos para su ajuste manual: la escala del Capacímetro y la escala vertical del Osciloscopio. En una única ejecución realiza el proceso completo de medida: obtiene la C-V para cada Tiempo de Emisión en cada valor del barrido de temperatura deseado. El programa consta de los siguientes campos:

- *V inversa*, *V directa* y *Velocidad de rampa*: configuran el pulso de tensión. El valor de polarización inversa, directa y, con la *Velocidad de rampa* ( $\mu\text{s}/\text{V}$ ) y estos dos valores, la región de Rampa del pulso.
- *Tiempos de emisión*: almacena todos y cada uno de los Tiempos de Emisión que se quieren utilizar en la obtención de las curvas C-V para cada temperatura. Constituye el tiempo que la señal de polarización está en inversa.
- *Tiempo directa*: tiempo que la señal permanece en directa antes de iniciar la región de interés de cada pulso.
- *Escala Cap.*: la escala que seleccionamos manualmente en el Capacímetro es necesaria para ciertos cálculos. Por ello, dado que el programa no tiene acceso a este valor, se debe especificar en este campo.



- *T<sup>a</sup> inicial, Paso de T<sup>a</sup> y Número de pasos T<sup>a</sup>*: configura el barrido en temperatura. Los valores para los que se tomarán las curvas C-V para cada Tiempo de Emisión.
- *Nombre del fichero*: se crea un fichero por cada curva C-V, es decir, por cada Tiempo de Emisión para cada temperatura, cada uno de los cuales tendrá este nombre seguido de esa información. Al final se añade el sufijo *CVTT.dat* que lo identifica como de una medida de la CVTT.
- *T<sup>a</sup> actual, Paso de T<sup>a</sup> actual y N<sup>o</sup> paso de T<sup>a</sup>*: nos informan de la temperatura actual en el criostato, el siguiente valor para el que se llevará a cabo una colección de medidas C-V y por cuál paso de temperatura nos llegamos.
- *Tiempo de emisión actual*: para una temperatura dada nos indica para qué Tiempo de Emisión estamos tomando la medida.
- *INICIO*: inicia la aplicación y configura los equipos involucrados en ella.
- *Finalizar, Repetir y Fin Prueba*: antes de comenzar con la medida realmente, este conjunto de botones nos da la posibilidad de ver si los valores introducidos son los adecuados viendo el pulso de tensión que hemos configurado y la característica C-V que obtendríamos para éste, con el primer tiempo de emisión y para la primera temperatura.
- *Aplicar T<sup>a</sup> y Capturar*: cuando el criostato alcanza la temperatura deseada se procede a medir en ella, pulsando *Aplicar T<sup>a</sup>*, capturando cada curva C-V inividual manualmente pulsando el boton *Capturar*.
- *Fin T<sup>a</sup> actual*: se ilumina una vez se ha medido para todos los Tiempos de Emisión. Pasariamos en este momento a la siguiente temperatura.
- *Curva V*: muestra el pulso de tensión en las pruebas iniciales.
- *C-V*: muestra la curva C-V en la región de Rampa para cada una de las situaciones en que se tenga que capturar.

### 3.1.4. Espectroscopía de Transitorios de Niveles Profundos (DLTS)

Esta técnica es una de las más conocidas y de uso más extendido en lo que a caracterización de centros profundos se refiere. Su nombre, DLTS, procede de sus siglas en inglés: *Deep-level Transient Spectroscopy* [11, 15, 16]. Y será debido a que es tan conocida por lo que no nos pararemos en demasía desarrollando sus fundamentos. Con unas pinceladas será suficiente.

#### Fundamento teórico

Tratando de ser breve por las razones expresadas anteriormente, diremos que la DLTS es una técnica de caracterización de centros profundos que se basa en aplicar sobre una muestra, con una unión rectificadora, un pulso de tensión que la haga pasar de polarización inversa a directa, o viceversa, de una manera instantánea. Esto supondrá una cierta

respuesta transitoria de la muestra fruto de la carga/descarga de los centros profundos presentes en ella. Si repetimos este proceso a lo largo de un barrido en temperatura obtendremos una familia de curvas de capacidad frente a tiempo (C-t). Tomando dos instantes de tiempo cualesquiera  $t_1$  y  $t_2$  podremos calcular:

$$\delta C = C(t_1) - C(t_2) \quad (3.7)$$

donde  $C(t_1)$  y  $C(t_2)$  son los valores de capacidad para cada uno de esos instantes. Representando  $\delta C$  frente a la temperatura obtendremos un máximo/mínimo en la característica por cada centro profundo presente. A la temperatura del máximo/mínimo se cumplirá que la tasa de emisión de este centro viene dada a través de la expresión:

$$\tau_e = \frac{t_2 - t_1}{\ln(t_2/t_1)} \quad (3.8)$$

De modo que tomando diferentes valores para  $t_1$  y  $t_2$  obtendremos diferentes curvas  $\delta C$ -T que nos conducirán a diferentes valores de  $\tau_e$  para diferentes valores de temperatura. Así podremos representar los valores de la tasa de emisión en plot de Arrhenius, para cada nivel profundo detectado, al estilo de lo presentado para la técnica TAS. Utilizando la Ecuación 3.3 obtendremos la Energía de Activación y Sección de Captura de cada uno de ellos.

El hecho de que por cada nivel profundo aparezca un máximo/mínimo en cada una de las curvas  $\delta C$ -T obtenidas es lo que la convierte en una técnica espectroscópica.

Para terminar, y sin entrar en detalles, querríamos destacar la capacidad de esta técnica para caracterizar tanto los niveles cercanos a la banda de mayoritarios como los cercanos a la de minoritarios.

## Montaje experimental

Los equipos, el papel desempeñado por cada uno y las conexiones entre ellos no se diferencian de lo expuesto para la CVTT. Por lo tanto no volveremos a repetir los detalles aquí. Los requisitos de velocidad de respuesta del Capacímetro provienen, en este caso, de lo rápido que se produzca el transitorio de capacidad originado por el pulso de tensión.

## Software de control

La aplicación que implementa esta técnica se denomina *DLTS.vi*, cuyo panel frontal se muestra en la Figura 3.12. Su parecido con el correspondiente a la CVTT es manifiesto y lógico, por otra parte, dado que usan el mismo montaje experimental. Así que al igual que ésta configurará los equipos salvo por los parámetros ya mencionados. En su ejecución realizará el barrido en temperatura establecido proporcionando para cada una de ellas la curva C-t con la que responde la muestra a la aplicación del pulso de tensión. Los campos en que se diferencia esta aplicación con respecto a *CVTT.vi* son:

- *t inversa*: ya no existen la Rampa ni el tiempo en inversa que varía para cada medida, por ello basta con especificar en este campo cuanto tiempo queremos esperar a que se complete el transitorio de capacidad polarizando en inversa.

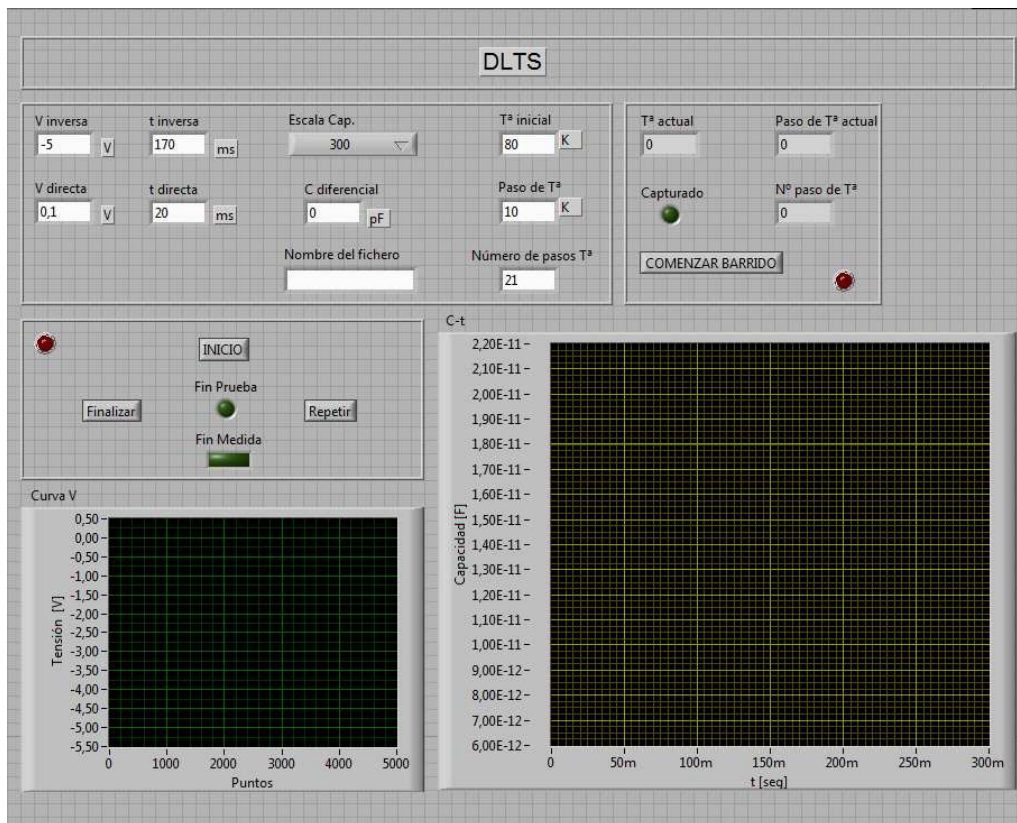


Figura 3.12: Panel frontal de control de la aplicación *DLTS.vi*.

- $t$  directa: especifica el tiempo que se polariza la muestra en directa<sup>3</sup>.
- *Nombre del fichero*: en este caso solo se genera un fichero por cada temperatura. El valor de esta magnitud se añade como información al final del nombre del fichero seguido del sufijo *DLTS.dat*.
- *COMENZAR BARRIDO*: en este caso, al realizarse una única medida para cada temperatura, pulsando este botón, cuando las condiciones iniciales son las adecuadas, se inicia el barrido y el programa va capturando las curvas C-t hasta completarlo.
- *C-t*: en DLTS lo que interesa es el transitorio de capacidad a lo largo del tiempo y este campo se encarga de mostrárnoslo cada vez que se captura uno.

### 3.1.5. Técnica de Transitorios de Conductancia (GTT)

Al igual que la técnica CVTT, la GTT: *Conductance Transient Technique*; es original del grupo GCME [17, 18]. Su cometido es el de obtener un mapa en energía y posición espacial de los defectos presentes en el volumen del aislante de estructuras MIS. Como veremos a su debido tiempo, su utilidad puede extenderse más allá hasta el punto de utilizarla en muestras que, en principio, nada tendrían que ver con este tipo de estructuras.

<sup>3</sup>Esta implementación únicamente permite realizar DLTS para transitorios en los que se pasa de polarización directa a inversa.

## Fundamento teórico

Al no ser aplicada en esta Tesis sobre muestras MIS, que es para las que fue creada, el desarrollo teórico de la interpretación de los resultados queda fuera de lugar. Sin embargo, sí se explicará en qué consiste y cuál es su fundamento en un modo más general.

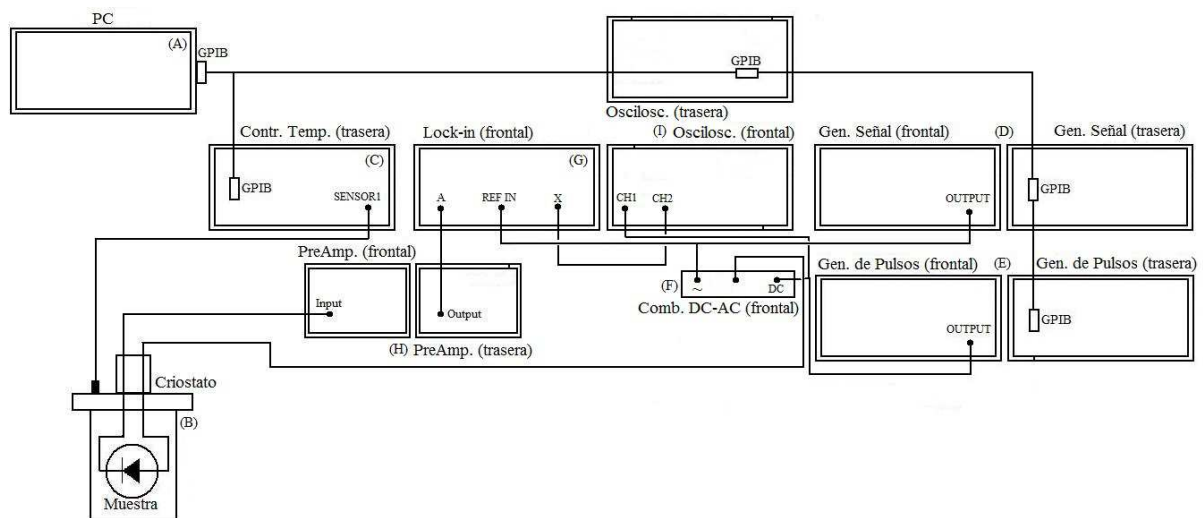
Lo que hará esta técnica sobre la muestra es aplicar una polarización durante un cierto periodo de tiempo y acto seguido, y de manera instantánea, cambiar el valor de polarización dejando que la muestra evolucione durante un tiempo suficiente. Esta evolución de la muestra se verá reflejada en una variación transitoria de su conductancia hasta alcanzar un valor estacionario. Este transitorio, según los trabajos originales basados en MIS, será del orden de incluso decenas de segundos. Por otro lado, la forma de la variación de la conductancia con el tiempo estará supeditada a la frecuencia de excitación utilizada para la realización de la medida de esta magnitud.

Esta dependencia de la conductancia con el tiempo y la frecuencia viene establecida, por un lado, por la posibilidad de que los defectos en un aislante puedan capturar carga por efecto túnel, así como, por otro lado, por el alcance de la señal alterna de excitar a solo una parte de éstos (por su posición energética en conjugación con su posición espacial). Pero dado que nosotros no tendremos estructuras MIS al uso, la interpretación de los resultados arrojados por esta técnica se pospondrá al momento de su aplicación en nuestras muestras.

Aunque en los trabajos originales de esta técnica no se contempla una variación en la temperatura nosotros sí la incluiremos en previsión de que pudiera proporcionar resultados de interés.

## Montaje experimental

Es el mostrado en la Figura 3.13 y consta de los siguientes componentes, cuyas características más importantes se mencionan en el Apéndice A:



**Figura 3.13:** Esquema del montaje experimental utilizado en la técnica GTT.

- (A) **PC** [Sección A.1]: controla los equipos involucrados en la técnica de medida y de recopilación de los datos, a través del bus GPIB, ejecutando la aplicación software.
- (B) **Criostato** *Oxford Instruments Spectrostat DN* [Sección A.2]: aloja la muestra en un entorno aislado en el que la mantenemos sin iluminación y a una temperatura conocida.
- (C) **Controlador de Temperatura** *Oxford Instruments ITC502* [Sección A.3]: equipo encargado de proporcionarnos la temperatura a la que se encuentra la muestras dentro del criostato, así como de mantener ésta en el valor adecuado.
- (D) **Generador de Señal** *HP 33120A* [Sección A.10]: proporciona la señal alterna de excitación a la frecuencia deseada en cada caso.
- (E) **Generador de Pulsos** *HP 81104A* [Sección A.8]: se ocupa de generar el pulso de tensión que se le aplica a la muestra.
- (F) **Combinador AC-DC** [Sección A.17]: combina la señal alterna con el pulso de continua para ser aplicados a la muestra. Más adecuado para estas medida que el Sumador utilizado en otras técnicas.
- (G) **Amplificador Lock-in** *EG&G 5206* [Sección A.13]: es el encargado de proporcionar los valores de conductancia a partir de la señal de tensión, procedente de la muestra (previo paso por el Preamplificador), que se le introduce a la entrada. Su naturaleza analógica lo hace idóneo para este tipo de medidas.
- (H) **Preamplificador** *FEMTO DLPCA-200* [Sección A.14]: convierte la señal de corriente, con que responde la muestra a la excitación, en la señal de tensión que se le proporciona al Amplificador Lock-in.
- (I) **Osciloscopio Digital** *Tektronix TDS5052* [Sección A.11]: se encarga de registrar el pulso de tensión por su canal 1. La respuesta en conductancia de la muestra la registra por su canal 2, que se la proporciona el Amplificador Lock-in por medio de su salida  $X$ .

### Software de control

A diferencia de las aplicaciones vistas para las técnicas anteriores, nos encontramos ante una mucho más simple. La configuración de los equipos se realiza manualmente siendo el cometido del programa, al que llamamos *GTT.vi*, únicamente recopilar los datos del resultado de la medida. Su panel frontal se muestra en la Figura 3.14 y consta de los siguientes campos:

- *Nombre del fichero*: nombre que le damos al fichero en el que se guardan los datos de la captura de la característica G-t. Se le añade el sufijo *GTT*, para dar cuenta de la técnica a la que pertenece, y la extensión *.dat*.
- *Nivel AC*: amplitud de la señal alterna utilizada. Al establecerla manualmente en el generador de señal se hace necesario proporcionársela al programa para que realice ciertos cálculos.

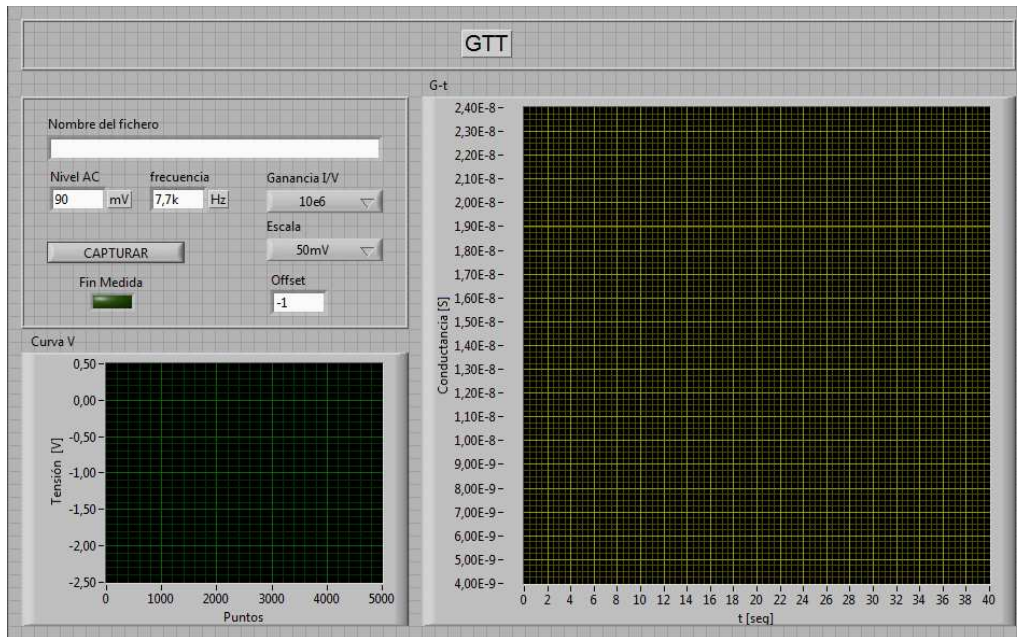


Figura 3.14: Panel frontal de control de la aplicación *GTT.vi*.

- *frecuencia*: frecuencia de la señal alterna. Necesaria por la misma razón.
- *Ganancia I/V*: ganancia  $K$  configurada en el Preamplificador. En este caso no existe manera de que el programa acceda a este valor, por lo que se la proporcionamos a través de este campo.
- *Escala*: escala configurada en el Amplificador Lock-in.
- *Offset*: offset establecido en la salida  $X$  del Amplificador Lock-in por la que se proporciona el valor de la conductancia.
- *Curva V*: muestra el pulso de polarización que estaremos aplicando a la muestra.
- *G-t*: muestra el transitorio de conductancia que capturamos.
- *CAPTURAR*: permite iniciar manualmente la captura del transitorio G-t.
- *Fin Medida*: nos indica que la captura ha terminado.

## 3.2. Técnicas ópticas

Siendo la luz un componente clave en el funcionamiento de las células solares, parece lógico que se lleve a cabo algún tipo de caracterización que la involucre y nos proporcione conocimiento sobre la manera en que las muestras responden ante su incidencia. Por ello, en esta sección vamos a presentar las técnicas ópticas de caracterización que para nosotros han sido de especial relevancia en la elaboración de la Tesis.

### 3.2.1. Técnica de Fotocorriente

Esta técnica ha sido puesta a punto en el laboratorio del GCME partiendo de cero. Su implantación supone la apertura de una línea de investigación completamente nueva en el grupo. De ahí que presentemos una descripción detallada de su funcionamiento y características (que se verá ampliada en el Capítulo 4).

#### Fundamento teórico

El cometido de esta técnica va a ser el de determinar la distribución superficial de la eficiencia en placas solares fotovoltaicas, a partir de la medida de la fotocorriente, para diferentes longitudes de onda de iluminación. Esta corriente será obtenida en condiciones de cortocircuito [19–21], de modo que nos estará proporcionando la magnitud  $I_{sc}$ , de vital importancia en este tipo de dispositivos. Puesto que la corriente se mide en estas condiciones, la potencia eléctrica producida por la célula para el cálculo de la eficiencia no va a poder ser obtenida como el producto entre la corriente suministrada y la tensión entre los terminales de la célula. De ahí que el cálculo de la eficiencia sea realmente el cálculo de la Eficiencia Externa de Colección [22], que vendrá dada por la expresión:

$$\eta_C^{ext} = \frac{I_{sc}}{I_{inc}} \quad (3.9)$$

donde  $I_{inc}$  representa la cantidad de fotones incidente en la muestras por unidad de tiempo. Adaptando esta expresión de modo que quede definida por magnitudes que podamos obtener con la técnica que estamos tratando, tendríamos:

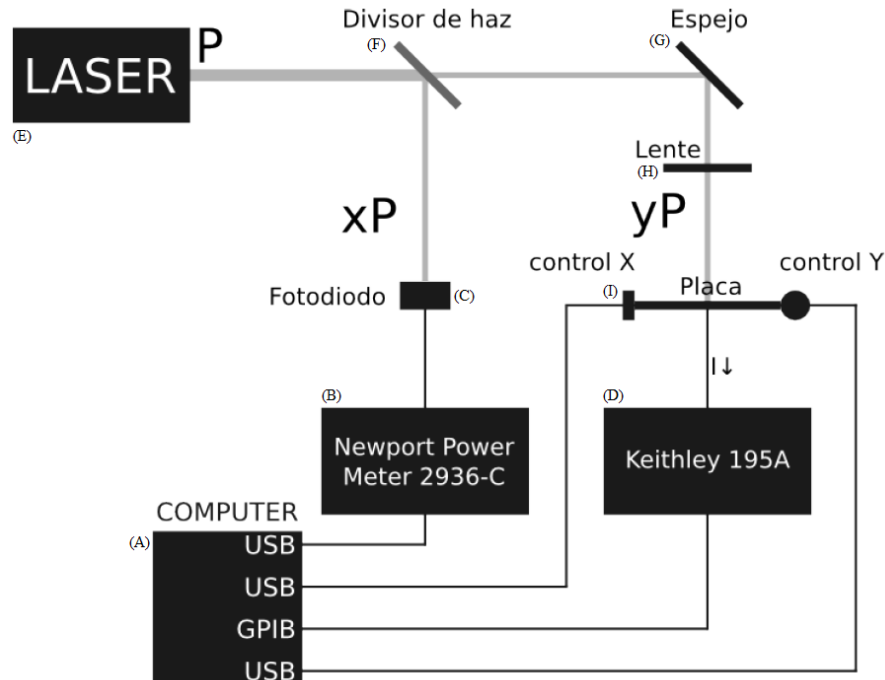
$$\eta_C^{ext} = \frac{I_{sc}}{P_{opt}} \cdot \frac{hc}{q\lambda} \quad (3.10)$$

siendo  $P_{opt}$  la potencia óptica recibida por la muestra,  $h$  la constante de Plank,  $c$  la velocidad de la luz,  $q$  la carga del electrón y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación luminosa incidente. Es decir, será un balance de electrones generados respecto a los fotones recibidos, lo cual sobreestimaré la eficiencia energética real.

En esencia lo que vamos a tener es un láser que iluminará, con cierta longitud de onda y potencia óptica, en un punto de la superficie de la muestra. Fruto de esa iluminación, por fotogeneración, se obtendrá una corriente que mediremos. Utilizando la Ecuación 3.10 calcularemos, a partir de las magnitudes en ella presentes, la Eficiencia Externa de Colección para ese punto. Barriendo toda la superficie de la muestra con esta iluminación obtendremos un mapa de eficiencia, objetivo último de esta técnica.

#### Montaje experimental

En este caso la configuración experimental de la técnica recibe el nombre de *Photoresponse Mapping Kit* (PMK) [Sección A.18] por ser una implementación que sigue indicaciones del fabricante [23], *Newport*. Este esquema consta de un amplio conjunto de elementos, que se detallan en el Apéndice A, de los que son clave en su funcionamiento los que aparecen en la Figura 3.15:



**Figura 3.15:** Esquema del montaje experimental PMK para la Técnica de Fotocorriente.

- (A) **PC** [Sección A.1]: se ocupa del control de los equipos y de la recopilación de los datos de la medida realizada, a través de los buses GPIB y USB, ejecutando la aplicación software.
- (B) **Medidor de Potencia** *Newport Power Meter 2936-C* [Sección A.18.1]: se encarga de proporcionar el valor de la potencia óptica recibida por el Fotodiodo.
- (C) **Fotodiodo** *Newport 818-SL* [Sección A.18.2]: recolecta los fotones que le inciden y envía una señal eléctrica al Medidor de Potencia que da cuenta de la potencia óptica asociada a éstos.
- (D) **Multímetro Digital** *Keithley 195A* [Sección A.18.3]: responsable de medir la corriente fotogenerada por la muestra.
- (E) **Láser**: genera el haz de luz que iluminará la muestra y el Fotodiodo, a una cierta longitud de onda y potencia óptica. Tendremos tres modelos, uno por cada longitud de onda utilizada:
  - *Thorlabs LDM 405* [Sección A.18.4]: láser de semiconductor de 405 nm y 4 mW nominales.
  - *Research Electro-Optics Helium-Neon Laser 33361* [Sección A.18.5]: láser de Helio-Neón de 543 nm y 1.5 mW nominales.
  - *Research Electro-Optics Helium-Neon Laser 30989* [Sección A.18.6]: láser de Helio-Neón de 633 nm y 2.0 mW nominales.
- (F) **Divisor de Haz** *Newport Broadband Beam Sampler 10B20NC.1* [Sección A.18.7]: que separa el haz procedente del láser en dos haces perpendiculares. Uno incidente en el Fotodiodo y que conserva solo una pequeña parte de la potencia, y otro que



continúa su camino hacia la muestra y que transporta la mayor parte de la potencia emitida por el Láser.

- (G) **Espejo Newport** *Broadband Metallic Mirror 10D20ER.1* [Sección A.18.8]: que redirige el haz de mayor potencia hacia la muestra para su incidencia perpendicular sobre ésta.
- (H) **Lente** *Visible Achromatic Doublet Lens PAC040AR.14* [Sección A.18.9]: enfoca el haz recibido, de forma elíptica, en un punto de menor tamaño, de forma circular, sobre la muestra.
- (I) **Controladores de Movimiento** *High Speed LTA Motorized Actuator LTA-HS* [Sección A.18.10]: son los encargados de desplazar la muestra para su iluminación punto a punto de modo que se pueda llevar a cabo el mapeo superficial de la fotocorriente. Limitan la superficie de medida a regiones de  $45 \times 45$  mm.

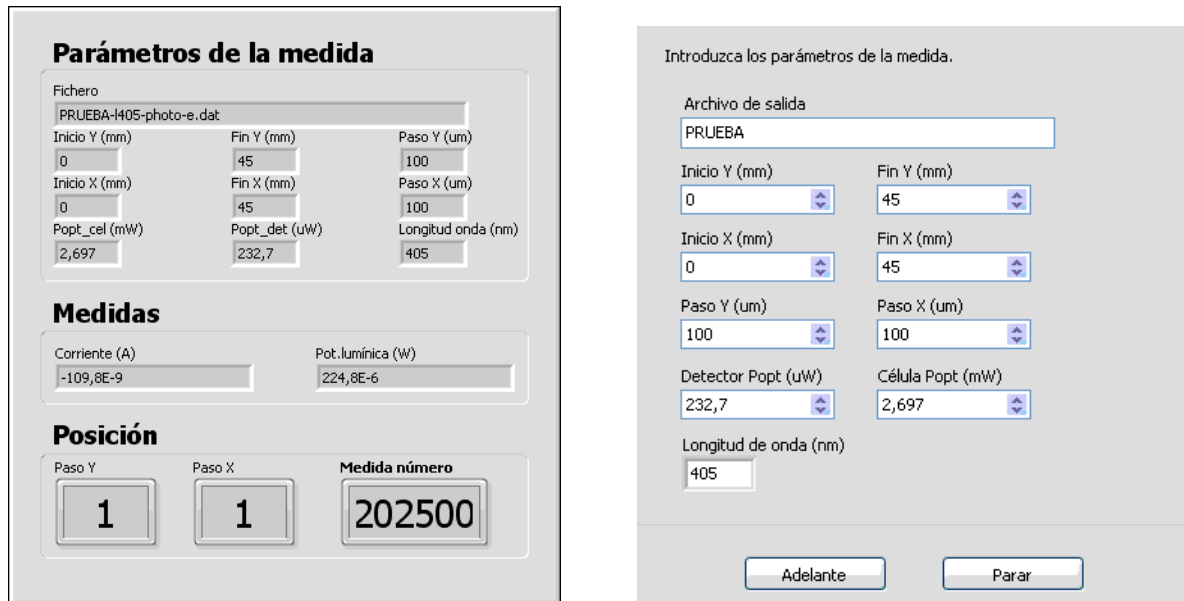
En definitiva, el Láser generará un haz de fotones a la longitud de onda y con la potencia óptica correspondientes. Este haz se dividirá en dos en el Divisor de Haz, que enviará, perpendicularmente al original, una pequeña parte de la potencia al Fotodiodo para monitorizarla, y dejará pasar el resto. La potencia lumínica resultante de este paso incidirá en el Espejo que orientará el haz hacia la muestra y que será enfocado por la Lente. Como respuesta a esta iluminación el Electrómetro medirá un valor para la fotocorriente generada por la muestra. Por su parte, la luz detectada por el Fotodiodo es traducida a una señal eléctrica que se envía al Medidor de Potencia. La incidencia de la luz en la muestra va variando de posición gracias a los Controladores de Movimiento que desplazan ésta en dos ejes: X e Y. De este modo, según el programa alojado en el PC va recibiendo valores de fotocorriente y potencia óptica para cada punto de la superficie de la muestra, irá completando, por medio de los cálculos mencionados, el mapa de eficiencia.

## Software de control

Como se ha dejado entrever en todo lo descrito hasta ahora para la Técnica de Fotocorriente, ésta dispondrá de una aplicación software que configure los equipos, controle las acciones a realizar a lo largo de la medida y se encargue de recopilar los datos con los que proporcionarnos los resultados finales. Esta aplicación se denomina *PMK-v2.0.vi*, cuyo panel frontal podemos ver en la Figura 3.16(a). En esta ocasión, la aplicación dispondrá de un *prompt*, que aparece en la Figura 3.16(b), desde el que se introducirán todas las magnitudes que sea necesario definir para la medida y que una vez iniciada aparecerán reflejadas en los campos correspondientes del propio panel frontal. Los campos que podemos encontrar en estas ventanas son:

- *Fichero y Archivo de salida*: el campo *Archivo de salida* nos permite dar un nombre a los archivos que almacenarán todos los datos generados durante la medida. A este nombre se le añadirá la longitud de onda del láser utilizado, el sufijo *photo* que lo identifique como archivo de esta técnica de medida, un sufijo que de cuenta de la magnitud que almacena<sup>4</sup> y la extensión *.dat*. El nombre completo aparecerá en *Fichero* una vez se inicie la medida.

<sup>4</sup>Este sufijo será *c*, *l*, *e* o *epm* según almacene datos de fotocorriente, potencia lumínica o eficiencia,



(a) Panel frontal.

(b) *Prompt*.**Figura 3.16:** Panel frontal de control y *prompt* de la aplicación *PMK-v2.0.vi*.

- *Inicio Y*, *Fin Y*, *Paso Y*, *Inicio X*, *Fin X* y *Paso X*: establece el área que será barrida para la obtención del mapa así como su resolución.
- *Popt\_cel* y *Célula Popt*: valor de la potencia lumínica que llega desde el Láser hasta la muestra y que será medido antes de iniciar la medida.
- *Popt\_det* y *Detector Popt*: valor de potencia lumínica que llega desde el Láser hasta el Fotodiodo, medido antes de comenzar la medida.
- *Longitud onda* y *Longitud de onda*: permite seleccionar la longitud de onda con la que vamos a trabajar, es decir, especificar qué Láser estamos utilizando.
- *Corriente*: muestra en cada instante la corriente medida por el Electrómetro.
- *Pot. lumínica*: valor de potencia lumínica medida por el Medidor de Potencia que alcanza el Fotodiodo.
- *Paso Y*, *Paso X* y *Medida número*: nos dan información sobre los avances en el barrido espacial de la medida.
- *Adelante* y *Parar*: permiten, respectivamente, iniciar una nueva medida o parar el programa.

respectivamente. Dos son los sufijos referidos a eficiencia y por tanto dos los ficheros que almacenan esta magnitud. ¿Por qué? Pues porque tendremos dos maneras de calcularla. En el primer caso lo haremos utilizando la fotocorriente y la potencia óptica que deducimos que llega a la muestra a partir de la que medimos en el Fotodiodo (existirá un factor que las relacione y que se calculará a partir de los valores en los campos *Célula Popt* y *Detector Popt*). Ésta será la Eficiencia Punto a Punto. En el segundo caso se omitirán los valores medidos por el Fotodiodo y se tomará la potencia óptica que llega a la muestra como un valor fijo que es el que figura en el campo *Célula Popt*. Ésta será la Eficiencia del Valor Fijo.

Obviamente, si queremos tener una colección de mapas para todas y cada una de las longitudes de onda disponibles tendremos que ejecutar la aplicación para cada una de ellas una vez hayamos instalado el Láser en cuestión en el montaje experimental.

### 3.2.2. Técnica de Corriente Inducida por Haz de Luz (LBIC)

Actualmente esta técnica es una de las más utilizadas en lo que a caracterización de células solares se refiere, tanto dentro del mundo de las técnicas ópticas, como a nivel general [19–21, 24–32]. Su nombre, LBIC, de nuevo procede de sus siglas en inglés: *Light Beam Induced Current*. En el laboratorio del GCME no existe el equipamiento necesario para la implementación de esta técnica, es por ello que nos hemos valido de los resultados obtenidos por el grupo GdSoptronlab cuando nos han sido necesarios. Por esta razón solo presentaremos sus fundamentos a nivel general, que podrán ser de interés cuando se muestre alguna de sus medidas, no entrando en detalles sobre su software de control ni su montaje experimental, que quedan fuera de nuestro alcance.

Conceptualmente no dista demasiado de la Técnica de Fotocorriente, sin embargo, en ciertos aspectos será más sofisticada y completa de modo que permitirá obtener mayor número de características de las muestras y con mayor precisión. Puesto que la implementación concreta de la técnica que a nosotros nos interesa es la disponible en el grupo GdSoptronlab nos basaremos en [28, 31] para presentar sus fundamentos.

Al igual que la Técnica de Fotocorriente, consiste en iluminar una muestra con un haz láser punto a punto hasta recorrer toda la superficie de ésta, recopilando los valores de potencia óptica que inciden en cada punto, los valores de fotocorriente a que va dando lugar y la potencia óptica reflejada por la muestra (original de este montaje). La inclusión de un microscopio para el enfoque del haz, junto con la implementación de un algoritmo de autoenfoque, que usa una cámara CCD y un tercer controlador de movimiento en el eje vertical, permite a esta técnica conseguir resoluciones de hasta 1  $\mu\text{m}$ .

La utilización de láseres con una longitud de onda entre 639 nm y 975 nm permite adentrarse en el volumen de las muestras [19, 26, 31] pudiendo hacer una caracterización de más bajo nivel, como puede ser la detección de defectos estructurales en el sustrato. En cuanto a la potencia óptica de emisión de los láseres suele trabajarse en condiciones de baja inyección [24], de modo que la densidad de los portadores mayoritarios no se vea afectada de manera notable, lo que implica la utilización de potencias relativamente bajas (hasta 40 mW).

La señal de fotocorriente medida, o señal LBIC, nos proporciona, por una parte, información cualitativa, como pueden ser mapas de distribución de defectos en las muestras. Para este propósito se define el contraste LBIC como:

$$C = \frac{I_{background} - I_{def}}{I_{def}} \quad (3.11)$$

donde  $I_{background}$  sería la fotocorriente generada en una región libre de defectos e  $I_{def}$  la generada en cierta región bajo la influencia de éstos. Cuanto mayor sea el contraste mayor influencia por parte de algún tipo defecto estaremos teniendo, ya que la recombinación de portadores en éstos es lo que reduce la fotocorriente, aumentando así el contraste.

Por otra parte, también nos proporciona información cuantitativa. Se puede calcular la Eficiencia Cuántica Externa ( $EQE$ ) en cada punto (como ya hacía la Técnica de Fotocorriente) recurriendo a la Ecuación<sup>5</sup> 3.10, así como la Eficiencia Cuántica Interna ( $IQE$ ), a partir de la primera, según:

$$IQE(\lambda) = EQE(\lambda) \frac{1}{1 - R(\lambda)} \quad (3.12)$$

donde  $R(\lambda)$  hace referencia a la fracción de luz reflejada para la longitud de onda considerada, que se puede calcular a partir del mapa de luz reflejada obtenido. No solo esto. De acuerdo a:

$$\frac{1}{IQE(\lambda)} \approx 1 + \frac{1}{\alpha(\lambda)L_{eff}} \quad (3.13)$$

calculando los mapas de  $IQE$  para al menos dos longitudes de onda y representando la  $IQE^{-1}$  frente al valor de  $\alpha^{-1}$  para éstas, de la pendiente de la recta que une ambos puntos podremos deducir la Longitud de Difusión de Minoritarios ( $L_{eff}$ ) en cada punto. Lo cual nos vuelve a proporcionar un mapa de distribución de los defectos activos en el sustrato, desde el momento que estos defectos suponen un incremento de la recombinación de portadores y por tanto una reducción de esta longitud de difusión.

---

<sup>5</sup>Asimilando la Eficiencia Externa de Colección como la Eficiencia Cuántica Externa.

# Bibliografía

- [1] G.I. Roberts and C.R. Crowell. Capacitance energy level spectroscopy of deep-lying semiconductor impurities using Schottky barriers. *Journal of Applied Physics*, 41(4):1767–1776, 1970.
- [2] D.L. Losee. Admittance spectroscopy of deep impurity levels: ZnTe Schottky barriers. *Applied Physics Letters*, 21(2):54–56, 1972.
- [3] M. Beguwala and C.R. Crowell. Characterization of multiple deep level systems in semiconductor junctions by admittance measurements. *Solid-State Electronics*, 17:203–214, 1974.
- [4] D.L. Losee. Admittance spectroscopy of impurity levels in Schottky barriers. *Journal of Applied Physics*, 46(5):2204–2214, 1975.
- [5] C. Barret, F. Chekir, and A. Vapaille. Study of metal-semiconductor interface states using Schottky capacitance spectroscopy. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16:2421–2438, 1983.
- [6] J.R. Morante, J.E. Carceller, and P. Cartujo. Thermal emission rates and capture cross-section of majority carriers at titanium levels in silicon. *Solid-State Electronics*, 26(1):1–6, 1983.
- [7] M. Jaraiz, S. Dueñas, J. Vicente, L. Bailón, and J. Barbolla. Electron thermal emission rates of nickel centers in silicon. *Solid-State Electronics*, 29(9):883–884, 1986.
- [8] C. Tan and M. Xu. Study of deep traps using the frequency-dependence of the temperature derivative of PN junction capacitance. *Solid-State Electronics*, 32(1):25–32, 1989.
- [9] J. Barbolla, S. Dueñas, and L. Bailón. Admittance spectroscopy in junctions. *Solid-State Electronics*, 35(3):285–297, 1992.
- [10] H. Bayhan and A.S. Kavasoglu. Admittance and impedance spectroscopy on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Turkish Journal of Physics*, 27:529–535, 2003.
- [11] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization. Second edition.* John Wiley & Sons, 1998.
- [12] A. Ali, T. Gouevas, M.A. Hasan, S.H. Zaidi, and M. Asghar. Influence of deep level defects on the performance of crystalline silicon solar cells: Experimental and simulation study. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95:2805–2810, 2011.

- 
- [13] S. Dueñas, H. Castán, L. Enríquez, J. Barbolla, J. Monserrat, and E. Lara-Tamayo. Characterization of the damage induced in boron-implanted and RTA annealed silicon by the capacitance-voltage transient technique. *Semiconductor Science and Technology*, 9:1637–1648, 1994.
- [14] E. Pérez. Cualificación de sustratos de silicio multicristalino para células solares. E.T.S.I. de Telecomunicación, Universidad de Valladolid, septiembre 2010.
- [15] D.V. Lang. Fast capacitance transient apparatus: Application to ZnO and O centers in GaP p-n junctions. *Journal of Applied Physics*, 45(7):3014–3022, 1974.
- [16] D.V. Lang. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 45(7):3023–3032, 1974.
- [17] S. Dueñas, R. Peláez, H. Castán, R. Pinacho, L. Quintanilla, J. Barbolla, I. Mártil, and G. González-Díaz. Experimental observation of conductance transients in Al/SiN<sub>x</sub>:H/Si metal-insulator-semiconductor structures. *Applied Physics Letters*, 71(6):826–828, 1997.
- [18] H. Castán, S. Dueñas, J. Barbolla, E. Redondo, N. Blanco, I. Mártil, and G. González-Díaz. Interface quality study of ECR-deposited and rapid thermal annealed silicon nitride Al/SiN<sub>x</sub>:H/InP and Al/SiN<sub>x</sub>:H/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As structures by DLTS and conductance transient techniques. *Microelectronics Reliability*, 40:845–848, 2000.
- [19] D. Sontag, G. Hahn, P. Geiger, P. Fath, and E. Bucher. Two-dimensional resolution of minority carrier diffusion constants in different silicon materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72:533–539, 2002.
- [20] J. Carstensen, G. Popkirov, J. Bahr, and H. Föll. CELLO: an advanced LBIC measurement technique for solar cell local characterization. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 76:599–611, 2003.
- [21] A. Kaminski, O. Breitenstein, J.P. Boyeaux, P. Rakotoniaina, and A. Laugier. Light beam induced current and infrared thermography studies of multicrystalline silicon solar cells. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:S9–S18, 2004.
- [22] J.L. Gray. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*, chapter The Physics of the Solar Cell, pages 82–129. John Wiley & Sons, 2011.
- [23] Newport. *Photoresponse Mapping of Photovoltaic Cells*. Newport, 2009.
- [24] S. Martinuzzi and M. Stemmer. Mapping of defects and their recombination strength by a light-beam-induced current in silicon wafers. *Materials Science and Engineering*, B24:152–158, 1994.
- [25] J. Domaradzki. Light beam induced current (LBIC) technique for semiconductors and ICs testing. In *Proceedings of the SPIE*, volume 5064, pages 269–274, 2003.
- [26] T. Buonassisi, O.F. Vyvenko, A.A. Istratov, and E.R. Weber. Observation of transition metals at shunt locations in multicrystalline silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1556–1561, 2004.

- 
- [27] B. Moralejo, M.A. González, J. Jiménez, S. Ponce, and V. Parra. Intragrain defects vs. grain boundaries in mc-Si solar cells: A reflectivity-coupled LBIC study. In *Proceedings of 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia (Spain)*, pages 2019–2023, 2010.
- [28] B. Moralejo, M.A. González, J. Jiménez, V. Parra, O. Martínez, J. Gutiérrez, and O. Charro. LBIC and reflectance mapping of multicrystalline Si solar cells. *Journal of Electronic Materials*, 39(6):663–670, 2010.
- [29] B. Moralejo, V. Hortelano, M. A. González, O. Martínez, J. Jiménez, S. Ponce-Alcántara, and V. Parra. Study of the crystal features of mc-Si PV cells by laser beam induced current (LBIC). *Physica Status Solidi C*, 8:1330–1333, 2011.
- [30] J. Domínguez, J. Mass, B. Moralejo, O. Martínez, J. Jiménez, A.M. Ardila, and V. Parra. Influence of different surface treatments on multicrystalline silicon wafers for defect characterization by LBIC. *Journal of Materials Science*, 47:5470–5476, 2012.
- [31] B. Moralejo. *Desarrollo y optimización de sistemas de corrientes inducidas ópticamente e imagen de luminiscencia para la caracterización de células fotovoltaicas*. PhD thesis, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2013.
- [32] P. Krenckel, P. Saring, M.A. Falkenberg, V. Kveder, and Michael Seibt. Interaction of iron with extended defects in multicrystalline silicon studied by local gettering. *Energy Procedia*, 38:582–588, 2013.





# Capítulo 4

## Caracterización óptica de células solares

*Hay dos cosas infinitas: el Universo y la estupidez humana.  
Y del Universo no estoy seguro.  
«Albert Einstein»*

De las tres líneas de investigación desarrolladas en esta Tesis, en este capítulo nos centraremos en la primera de ellas. Ésta estará dirigida al desarrollo de una técnica de caracterización de la eficiencia de células solares a partir de medidas de fotocorriente (Técnica de Fotocorriente). La técnica ya se presentó en la Sección 3.2.1, sin embargo, será aquí donde haremos hincapié en algunos aspectos de especial relevancia que hubo que afrontar durante su proceso de desarrollo. Como también se comentó, dentro del GCME, pese a existir una larga trayectoria en el uso de técnicas de caracterización, es relativamente novedoso el uso de una técnica de estas características, por lo que hubo de ser puesta a punto partiendo de cero. Es por ello que a estas alturas los avances más importantes dentro de esta línea se han visto centrados en el hecho de ser capaces de obtener los mapas de eficiencia que nos proponíamos, pero de los que obtendremos únicamente unas conclusiones iniciales que se irán ampliando según su uso se vaya asentando dentro de la rutina del grupo.

### 4.1. Características físicas de las muestras

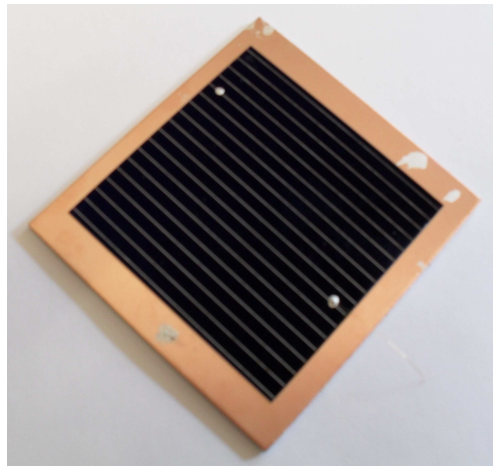
Las muestras disponibles para caracterizar con de la Técnica de Fotocorriente fueron proporcionadas por *Yohkon*. Éstas consisten en células solares completamente procesadas y basadas tanto en sustratos mc-Si como en sustratos sc-Si. La Tabla 4.1 detalla el subconjunto de muestras de las que presentaremos los resultados, por ser los de mayor interés.

Dadas las limitaciones de la técnica nos vimos en la necesidad de a cada una de las

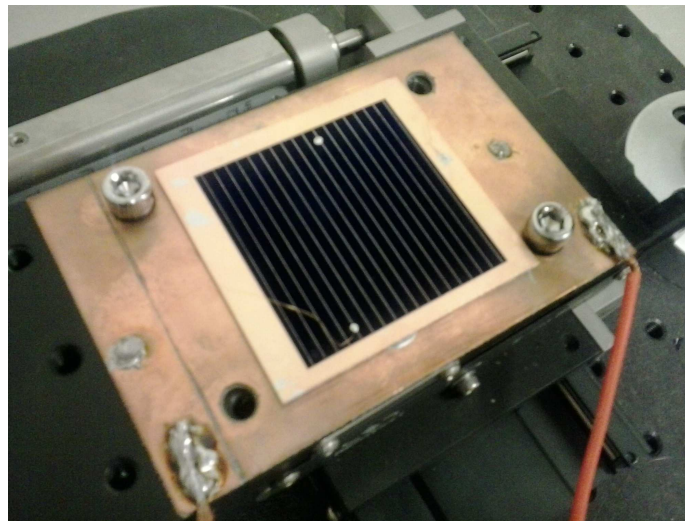
Muestra	Tipo de sustrato
MCRIS	mc-Si
CRIS	sc-Si

**Tabla 4.1:** Denominación de las muestras de interés junto con su tipo de sustrato.

células solares disponibles aplicarles un corte<sup>1</sup> de  $50 \times 50$  mm del que obtendríamos las muestras como tal. Una de estas muestras la podemos ver en la Figura 4.1(a), ya situada sobre un sustrato de cobre que facilitará su colocación en el montaje experimental de la técnica de medida. Para la fijación y contacto del trozo de célula solar en el sustrato de cobre se utilizó laca de plata que actúa como adhesivo conductor, haciendo el contacto trasero de ésta extensible a toda la superficie de cobre. Para hacer accesible el contacto frontal se utilizó nuevamente laca de plata, en este caso para la conexión de un hilo de oro a una de las pistas metálicas que lo forman.



(a) Muestra en su sustrato de cobre.



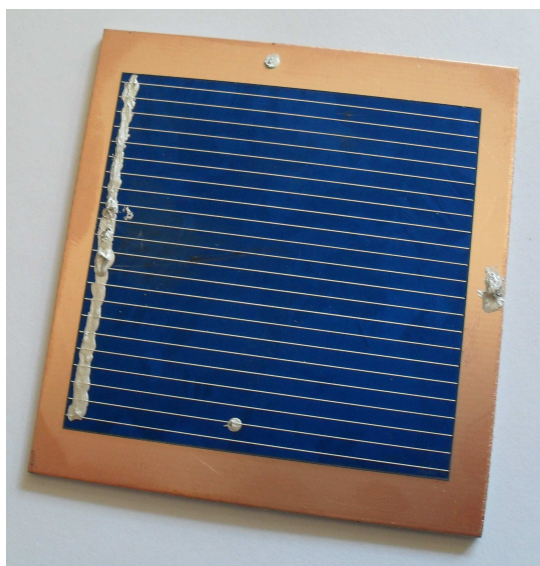
(b) Fijación de la muestra al montaje experimental.

**Figura 4.1:** Conexión de las muestras al montaje experimental de la Técnica de Fotocorriente.

<sup>1</sup>Mediante láser por parte de la joyería *Bejoya*.

Una vez hemos colocado todas y cada una de las muestras en sus respectivos sustratos de cobre, éstas serán fácilmente intercambiables en el montaje experimental. La fijación de la muestra al montaje lo completa un segundo sustrato de cobre que permanece atornillado a las placas que desplazan los Controladores de Movimiento. En el atornillado se utilizan arandelas de goma para evitar posibles cortocircuitos. Además de este papel de fijación también se encarga de la conexión de la muestra a través de sus terminales al Multímetro Digital. Podemos verlo en la Figura 4.1(b).

En estas condiciones se realizaron una serie de medidas que nos permitieron detectar un primer problema a la hora de medir. La ausencia, en muchas de las muestras, de una pista que interconectara todos los contactos de la superficie con el que tiene conectado el hilo de oro provocaba que la medida de fotocorriente sufriera un degradado progresivo en superficie fruto del trayecto que los portadores deben recorrer hasta el terminal de salida (Ver Figura 4.5(b)). Para solucionar este problema se tomó la decisión de utilizar la laca de plata para “pintar” una línea de interconexión que paliara este problema. Podemos ver una muestra tras este proceso en la Figura 4.2.

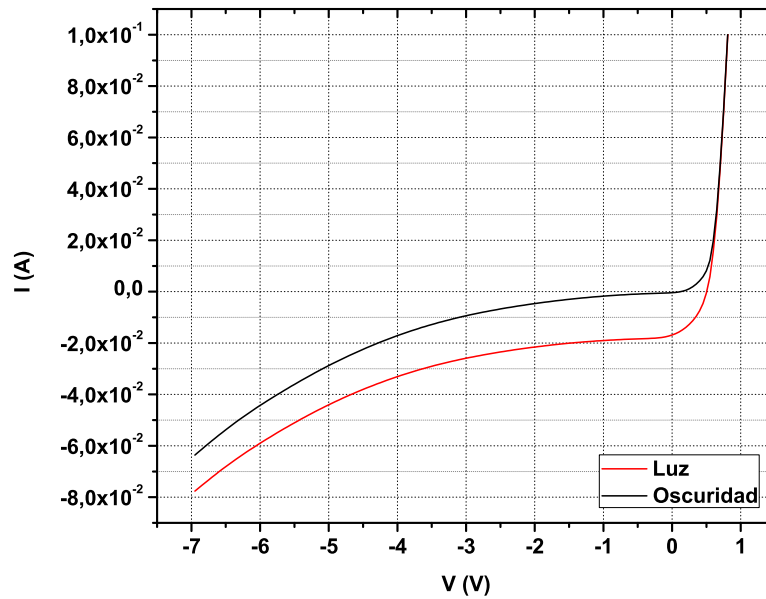


**Figura 4.2:** Muestra con la pista de laca de plata “pintada” para la interconexión de todos los contactos de la superficie.

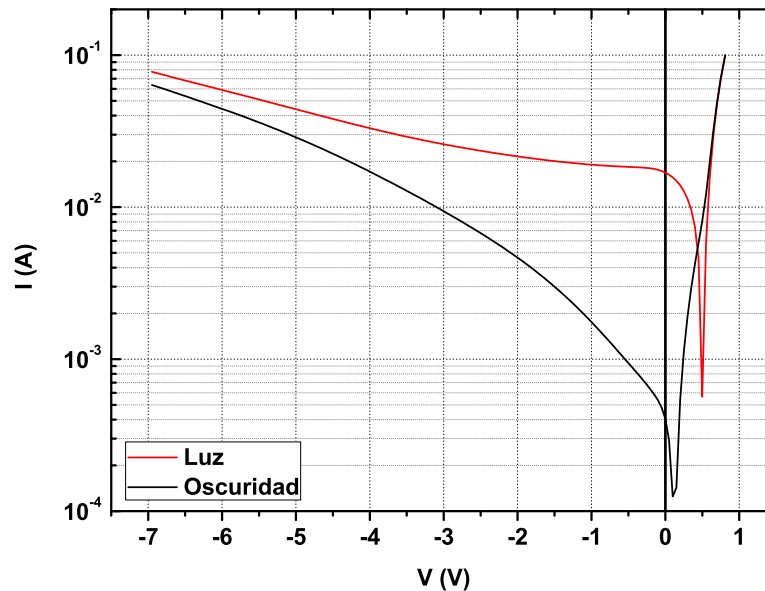
Una vez solventado este problema nuestras muestras estarán en disposición de ser caracterizadas apropiadamente.

## 4.2. Resultados experimentales

Como ya hemos dicho, nuestro interés en esta línea de investigación es poner a punto un equipo (el PMK) y su control software para la caracterización de la eficiencia en células solares, así como la propia caracterización de las muestras de que disponemos. En esta sección nos ocuparemos de presentar los principales resultados.



(a) Corriente en escala lineal.



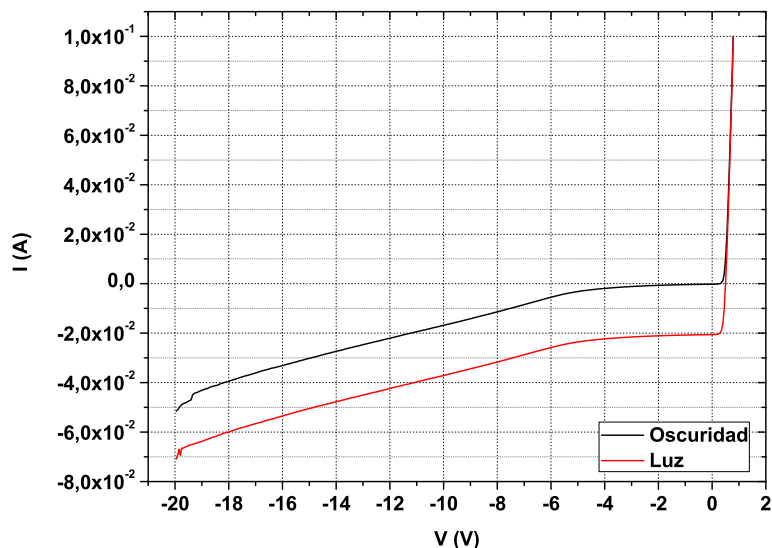
(b) Corriente en escala logarítmica.

**Figura 4.3:** Características I-V de la muestra MCRIS en la oscuridad y bajo iluminación ambiente.

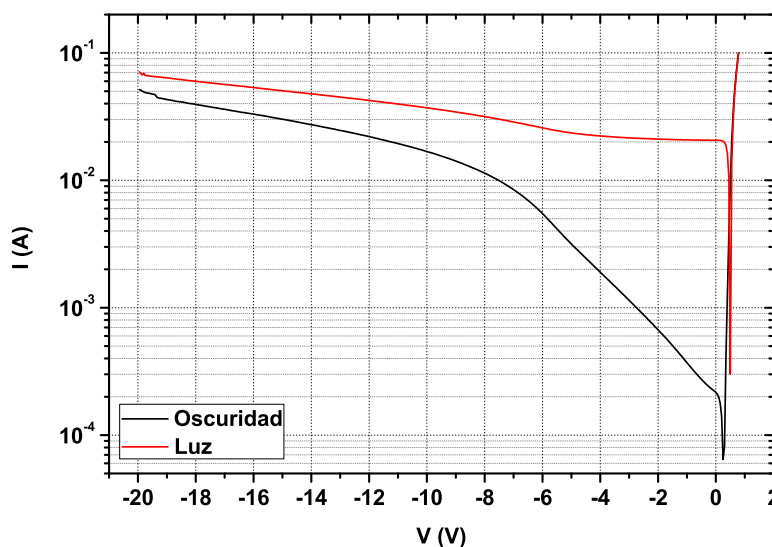
Sin embargo, antes de esto, como parte de los objetivos marcados, se realizaron algunas medidas para tener cierta caracterización preliminar, como son sus curvas I-V. Estas curvas, para cada una de las muestras seleccionadas, las podemos ver en la Figura 4.3, para MCRIS, y en la Figura 4.4, para CRIS, tanto en oscuridad como con iluminación ambiente.

Con estas curvas ya disponibles llegaría el momento de obtener los mapas de fotocorriente y eficiencia. Utilizando una iluminación láser de  $\lambda = 543$  nm realizamos una serie de pruebas sobre algunas de las muestras que, con un barrido sobre toda la superficie

abarcable y con un paso de  $100\ \mu\text{m}$ , nos condujeron a los mapas de fotocorriente (en cortocircuito [1–3]) de las Figuras 4.5(a) y 4.5(b), cada una de las cuales revela un problema en la medida.



(a) Corriente en escala lineal.

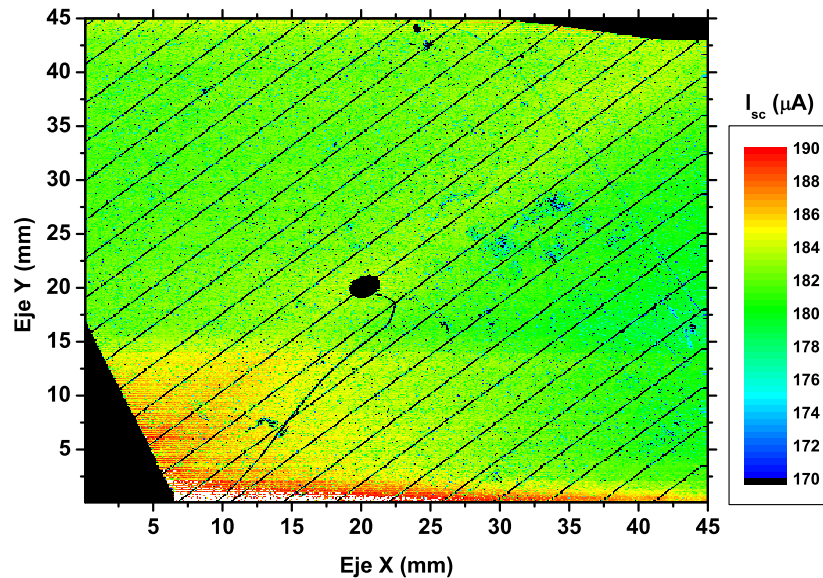


(b) Corriente en escala logarítmica.

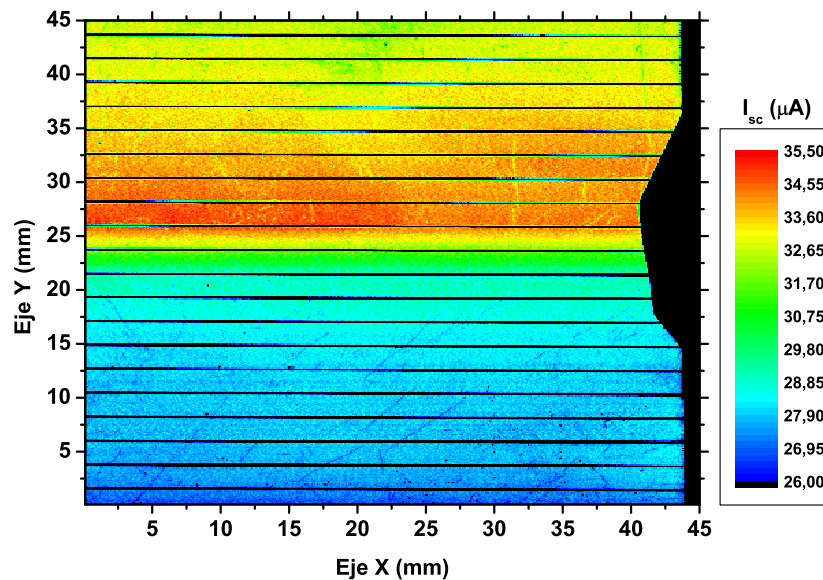
**Figura 4.4:** Características I-V de la muestra CRIS en la oscuridad y bajo iluminación ambiente.

El primer problema que encontramos tiene que ver con la contaminación lumínica ambiente que distorsiona los valores de potencia óptica y de corriente medidos. Como vemos en la Figura 4.5(a), este mapa de fotocorriente muestra unas franjas realmente extrañas para la región inferior izquierda de la muestra. Si nos fijamos en el mapa de potencia lumínica incidente en el Fotodiodo, que podemos ver en la Figura 4.6(a), estas franjas aparecen también en él. En este caso están dando cuenta de como el paso de las horas en el desarrollo de la medida (hasta 12 h en este caso), y el correspondiente cambio

en la iluminación ambiente del laboratorio, influye en la potencia luminosa que se detecta (entre  $3.78 \mu\text{W}$  y  $4.80 \mu\text{W}$ , es decir, aproximadamente un 20 % de variación) y que influirá en los resultados obtenidos, como se ve en el mapa de eficiencia de la Figura 4.6(b). Para evitar este fenómeno se tomaron dos determinaciones. La primera, mejorar el aislamiento del equipo de medida. La segunda, medir solo a lo largo de la noche evitando que existan fluctuaciones en la iluminación ambiente.



(a) Mapa de fotocorriente con contaminación lumínica ambiente.

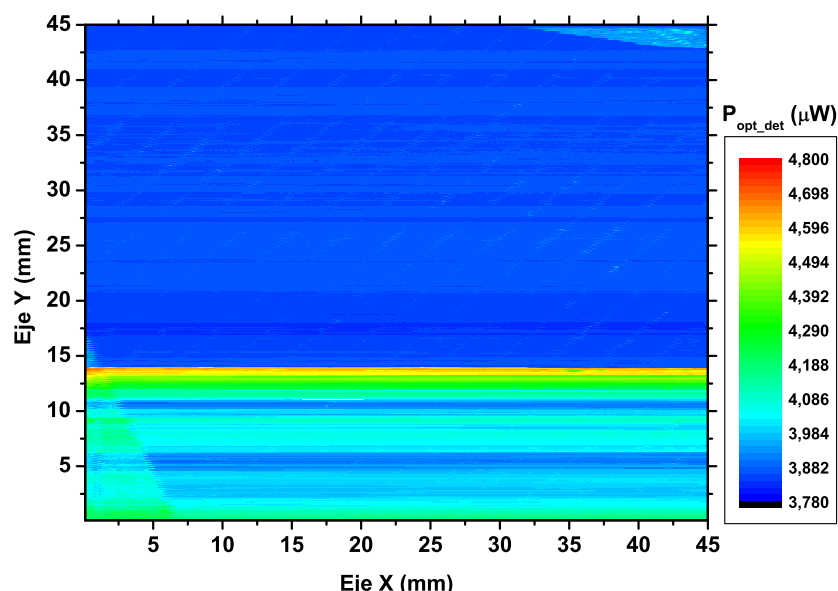


(b) Mapa de fotocorriente con degradado.

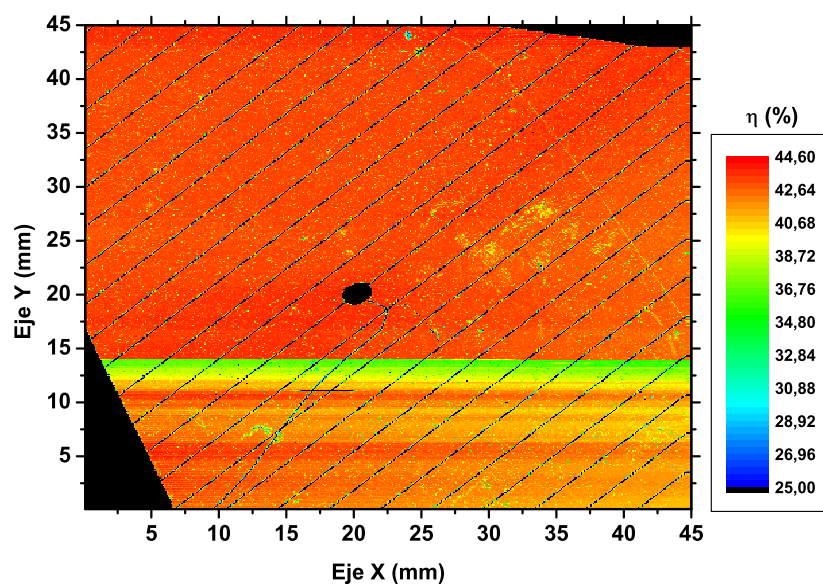
**Figura 4.5:** Primeras pruebas de medida de mapas de fotocorriente, que revelan ciertos problemas.

El segundo problema en cuestión hace referencia a lo ya comentado en la Sección 4.1. Es decir, al hecho de hacer medidas de fotocorriente con muestras que no tienen interconectadas todas las pistas de la cara superior. Como se puede ver en el mapa de

fotocorriente de la Figura 4.5(b), se produce un degradado en los valores de esta magnitud desde el contacto conectado al hilo de oro (hacia la mitad del eje Y y al principio del eje X) hacia los extremos. Como también dijimos, la solución a esto pasa por utilizar la laca de plata como elemento de interconexión entre las diferentes pistas de la superficie.



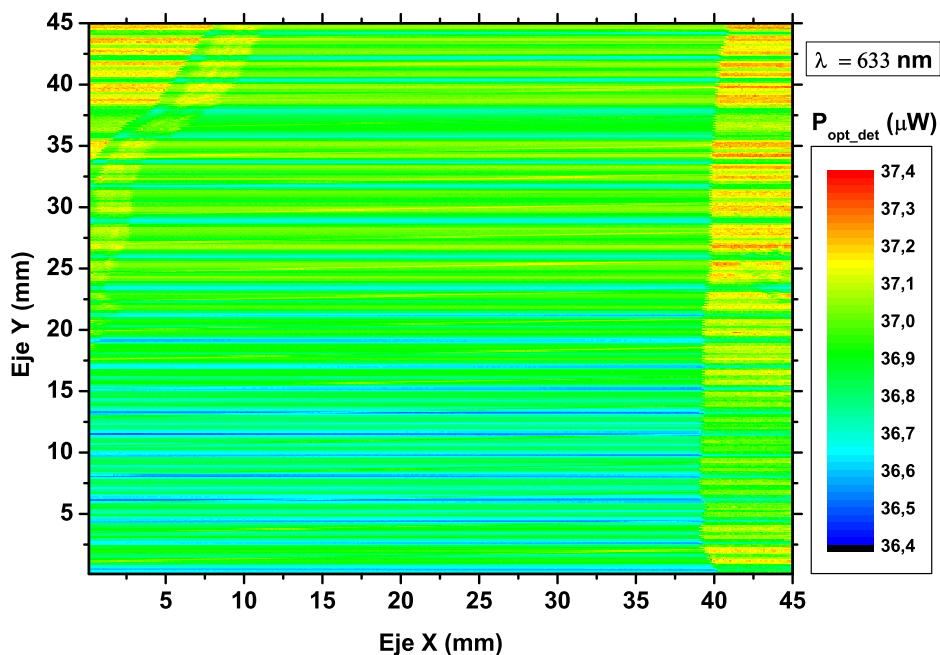
(a) Mapa de potencia óptica.



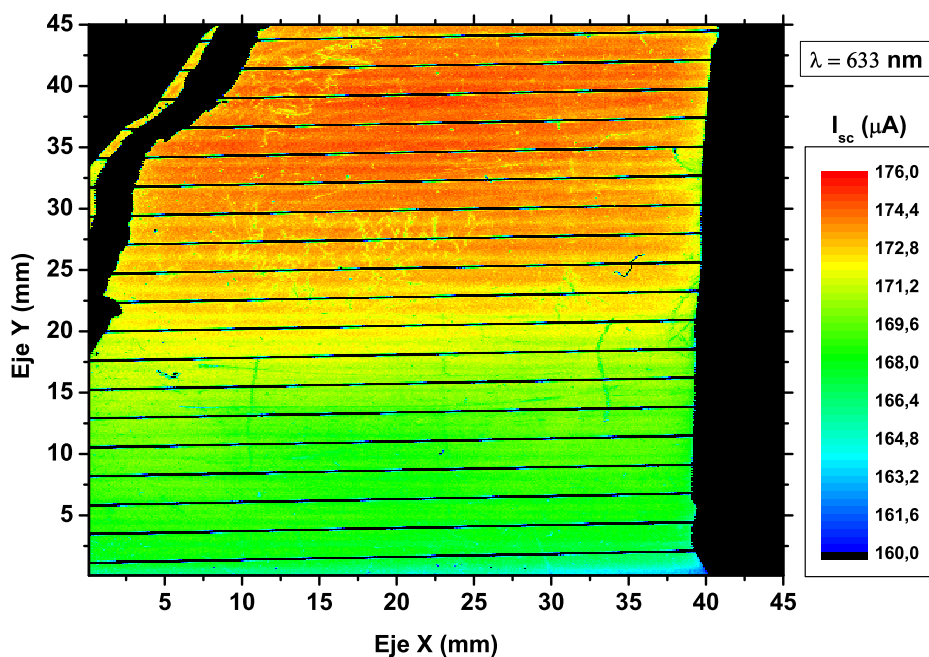
(b) Mapa de eficiencia.

**Figura 4.6:** Mapa de potencia óptica y de eficiencia con la componente indeseable de la contaminación lumínica ambiente.

Una vez solucionados los dos problemas anteriores, concluimos que el sistema de medida estaba lo suficientemente afinado como para proceder a la obtención sistemática de los mapas de fotocorriente y eficiencia de todas y cada una de las muestras disponibles.



(a) Mapa de potencia óptica.

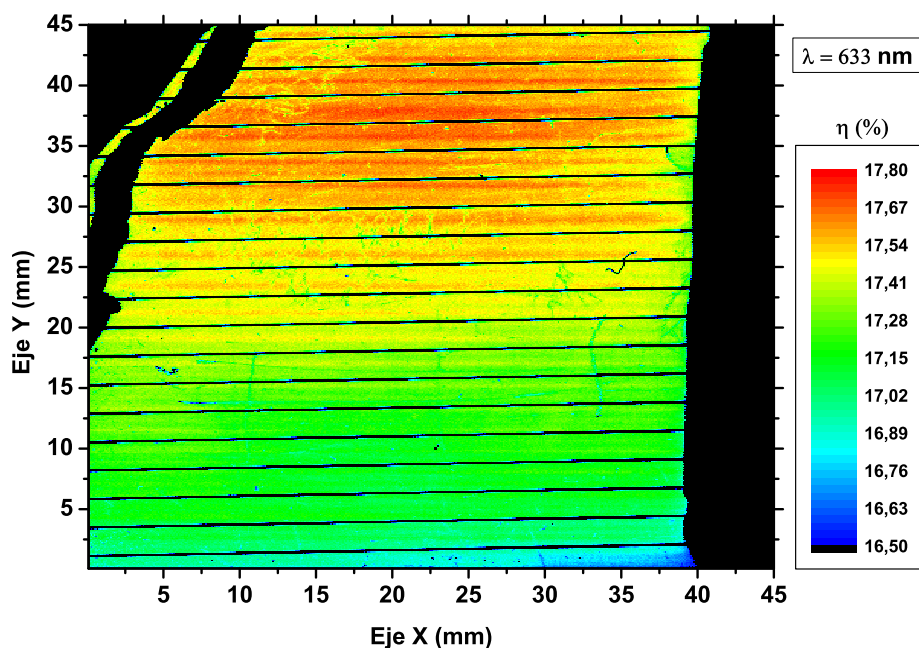


(b) Mapa de fotocorriente.

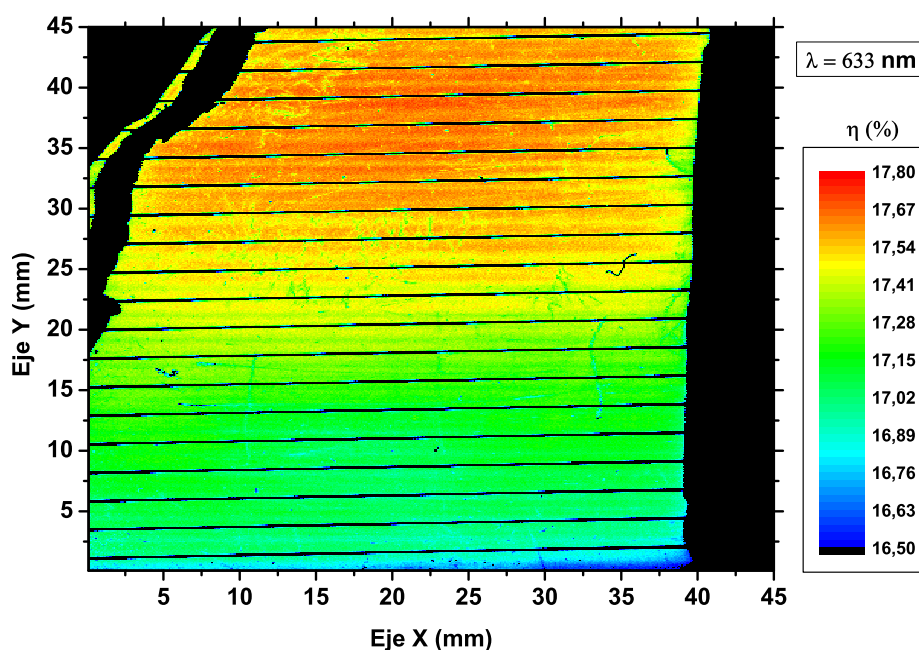
**Figura 4.7:** Mapas de potencia óptica y fotocorriente obtenidos con la Técnica de Fotocorriente utilizando una longitud de onda de 633 nm para la muestra MCRIS.

Centrándonos primero en la muestra representante de todas las de tipo mc-Si, MCRIS, en las Figuras 4.7 y 4.8 mostramos sus mapas de potencia óptica medida en el Fotodiodo, de fotocorriente y de eficiencia, tanto de Eficiencia Punto a Punto como de Eficiencia del Valor Fijo. La longitud de onda utilizada fue de  $\lambda = 633 \text{ nm}$ , y el barrido en superficie abarcó todo el rango que el montaje permite, en pasos de  $100 \mu m$ .





(a) Mapa de Eficiencia Punto a Punto.

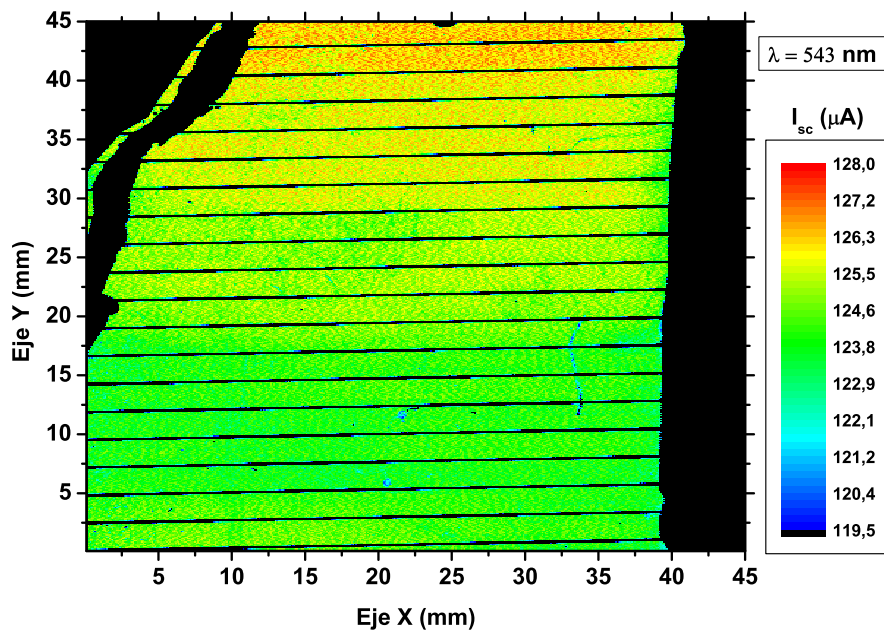


(b) Mapa de Eficiencia del Valor Fijo.

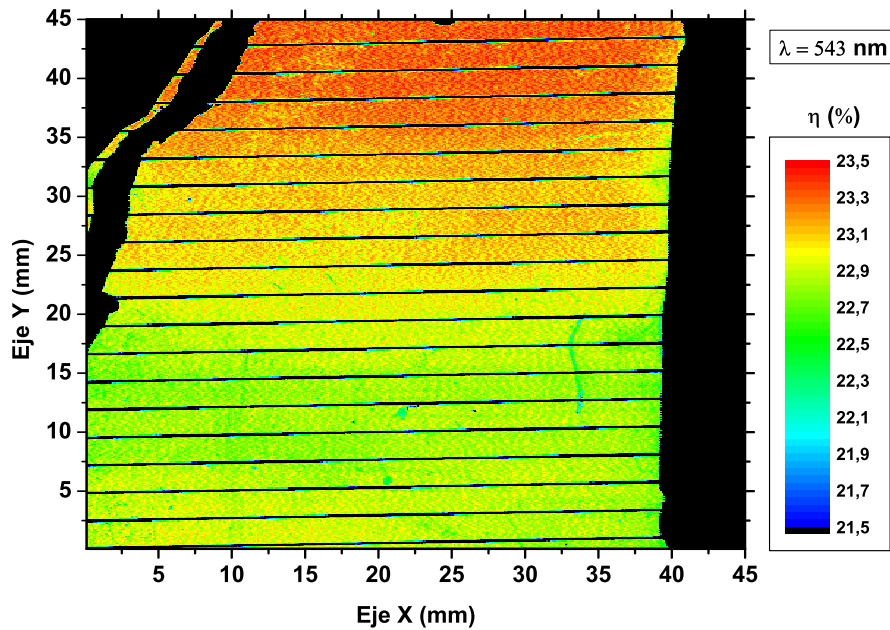
**Figura 4.8:** Mapas de eficiencia obtenidos con la Técnica de Fotocorriente utilizando una longitud de onda de 633 nm para la muestra MCRIS.

Podemos ver ya como en este caso los dos problemas anteriormente mencionados desaparecen. No existe un degradado de la fotocorriente desde la pista conectada al hilo de oro, y la variación en el mapa de potencia óptica es una fracción mínima de lo que nos encontramos con anterioridad (entre  $36.4 \mu\text{W}$  y  $37.4 \mu\text{W}$ , es decir, aproximadamente un 3% de variación), lo que conllevará que a partir de ahora dejaremos de representarlo. También vemos como los mapas de Eficiencia Punto a Punto y de Eficiencia del Valor

Fijo son esencialmente idénticos, como cabría esperar, lo que hace que en adelante sólo tengamos en cuenta uno de ellos.



(a) Mapa de fotocorriente.

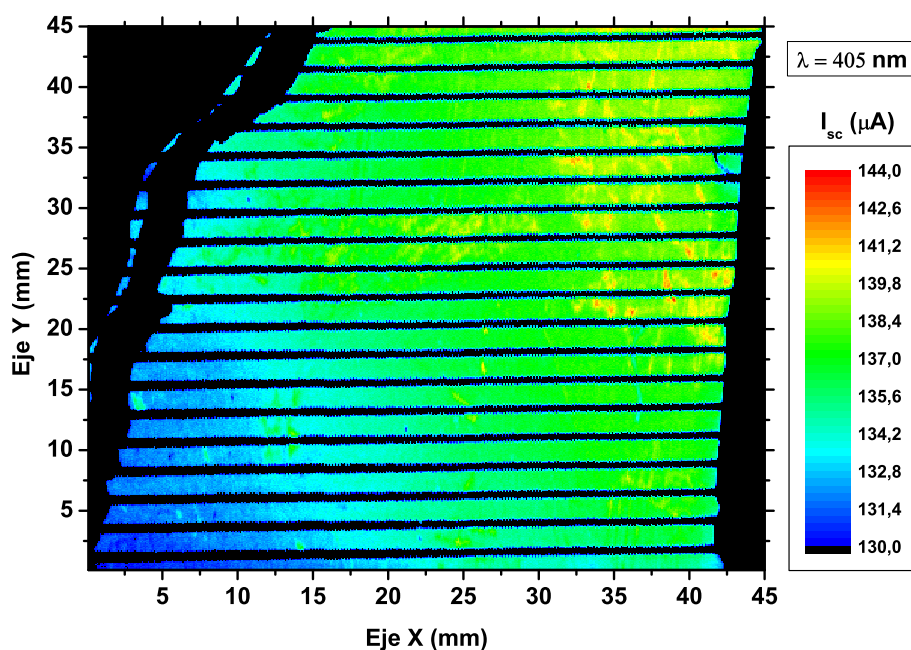


(b) Mapa de Eficiencia Punto a Punto.

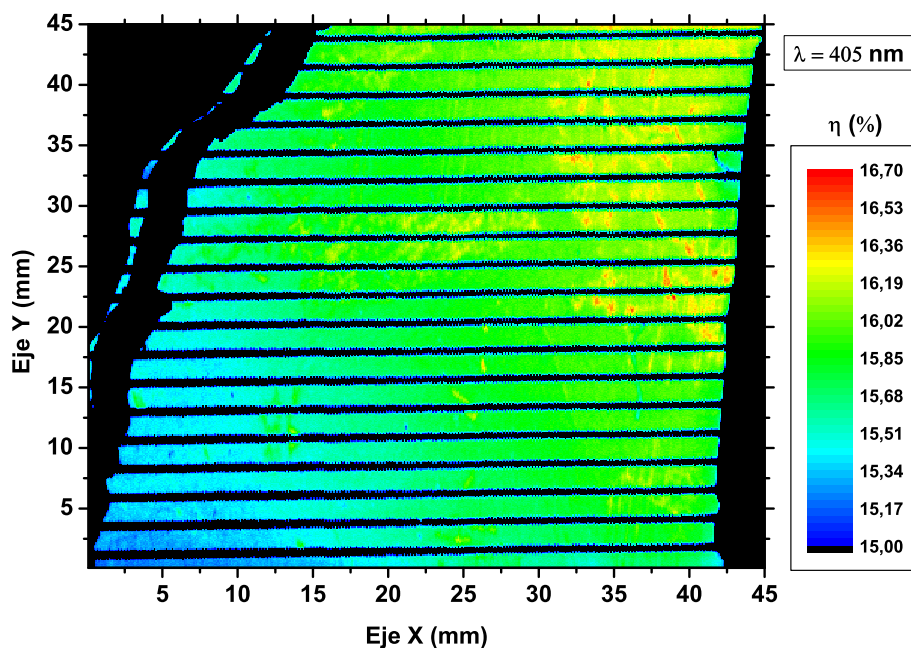
**Figura 4.9:** Mapas de fotocorriente y eficiencia obtenidos con la Técnica de Fotocorriente utilizando una longitud de onda de 543 nm para la muestra MCRIS.

La caracterización completa de una muestra con la Técnica de Fotocorriente pasa por que la apliquemos sobre ésta para cada una de las longitudes de onda disponibles en forma de haz láser. Para el caso de  $\lambda = 543 \text{ nm}$  tendremos los mapas de fotocorriente y eficiencia (Eficiencia Punto a Punto) de la Figura 4.9.

Para concluir con la muestra MCRIS faltaría repetir el proceso de medida con la longitud de onda  $\lambda = 405$  nm. Los correspondientes mapas se muestran en la Figura 4.10.



(a) Mapa de fotocorriente.

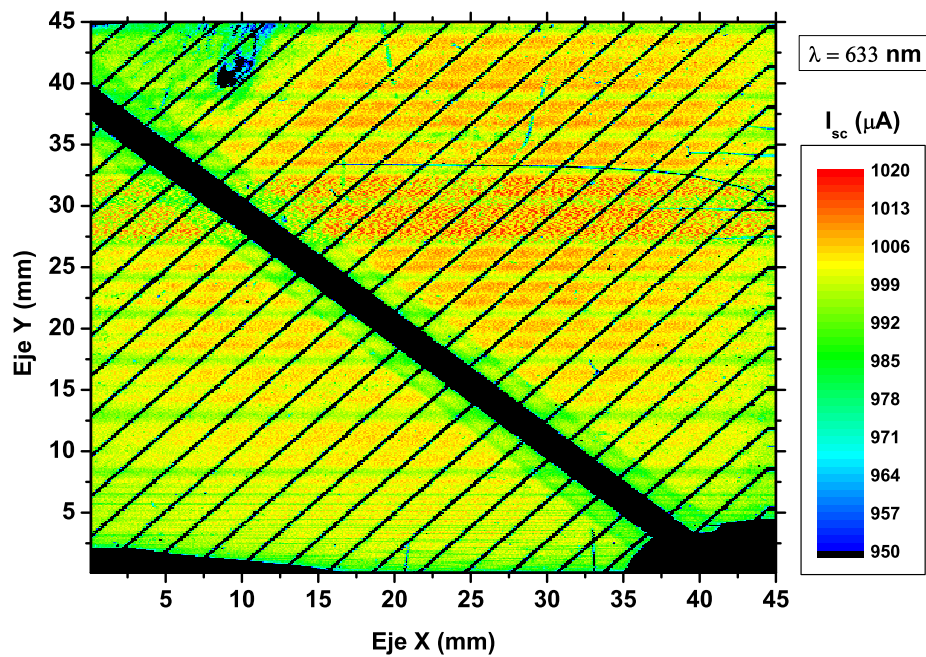


(b) Mapa de Eficiencia Punto a Punto.

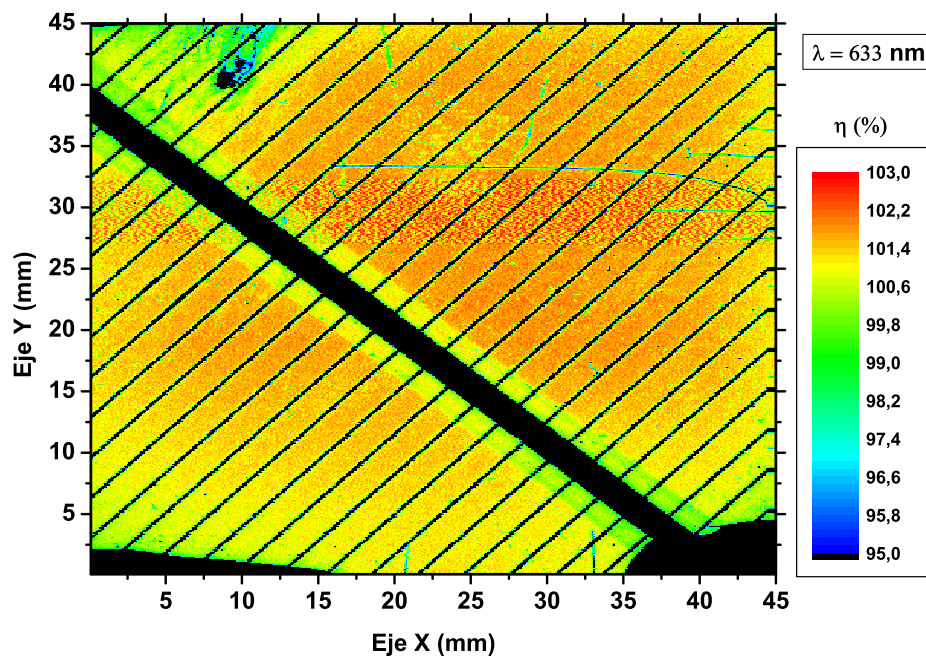
**Figura 4.10:** Mapas de fotocorriente y eficiencia obtenidos con la Técnica de Fotocorriente utilizando una longitud de onda de 405 nm para la muestra MCRIS.

Para el caso de las muestras monocristalinas el proceso a seguir en su caracterización fue análogo al seguido para las muestras multicristalinas. En este caso la muestra seleccionada para representarlas a todas ellas, mostrándose aquí sus características, sería la

que hemos denominado como CRIS. Empezaremos de nuevo por la longitud de onda  $\lambda = 633$  nm barriando toda la superficie abarcable por el montaje experimental y en pasos de  $100 \mu\text{m}$ . Los mapas de fotocorriente y de eficiencia asociados a esta medida son los que se muestran en la Figura 4.11.



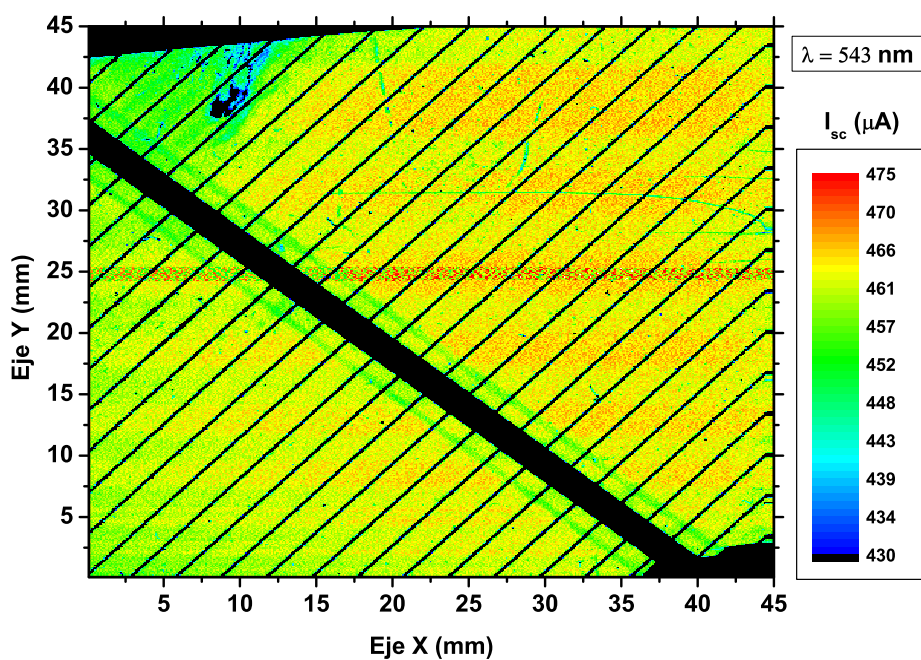
(a) Mapa de fotocorriente.



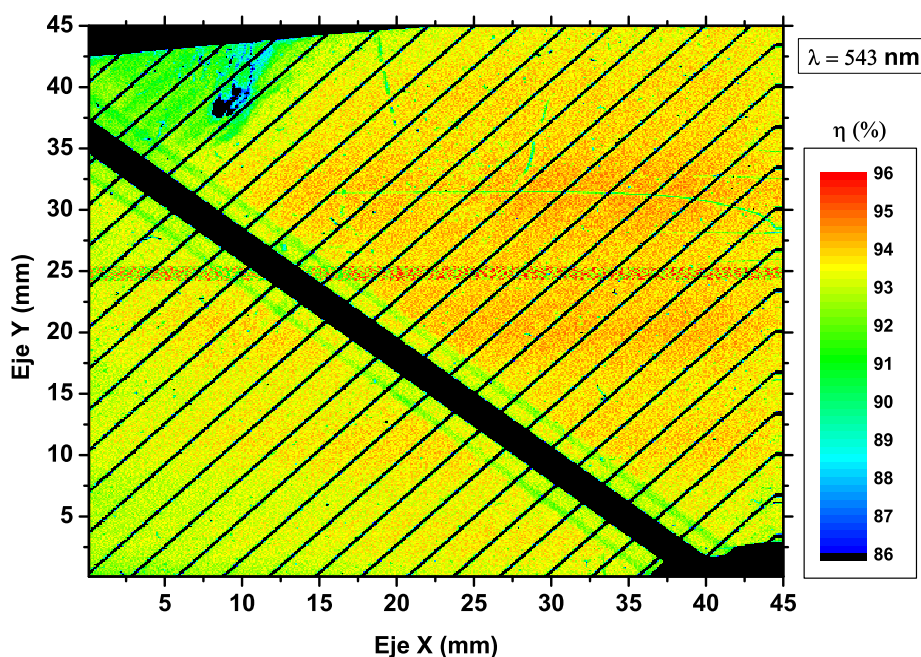
(b) Mapa de Eficiencia Punto a Punto.

**Figura 4.11:** Mapas de fotocorriente y eficiencia obtenidos con la Técnica de Fotocorriente utilizando una longitud de onda de 633 nm para la muestra CRIS.

Continuamos con el proceso de caracterización de CRIS cambiando al láser de  $\lambda = 543$  nm obteniendo los mapas que aparecen en la Figura 4.12.



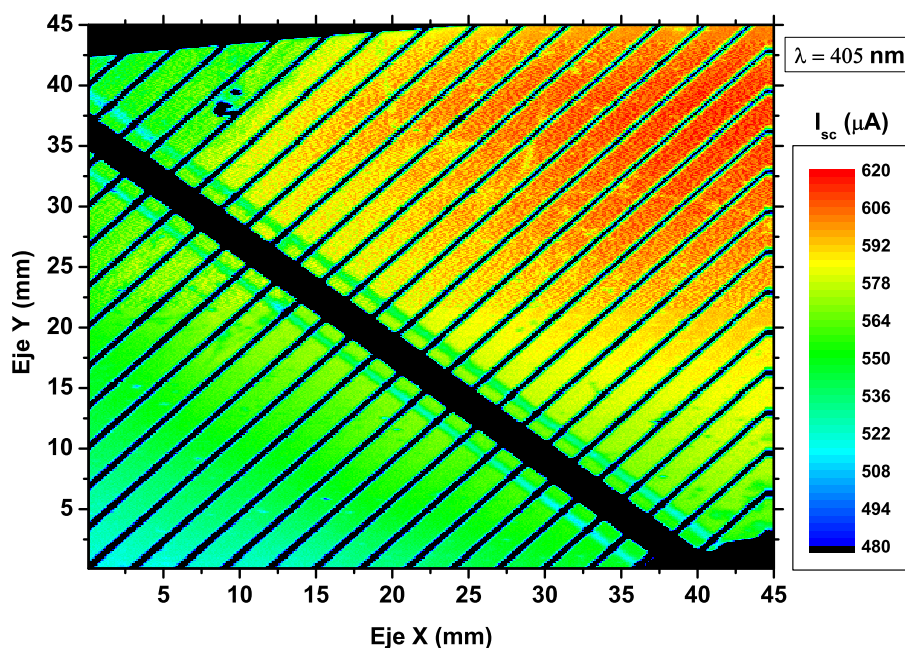
(a) Mapa de fotocorriente.



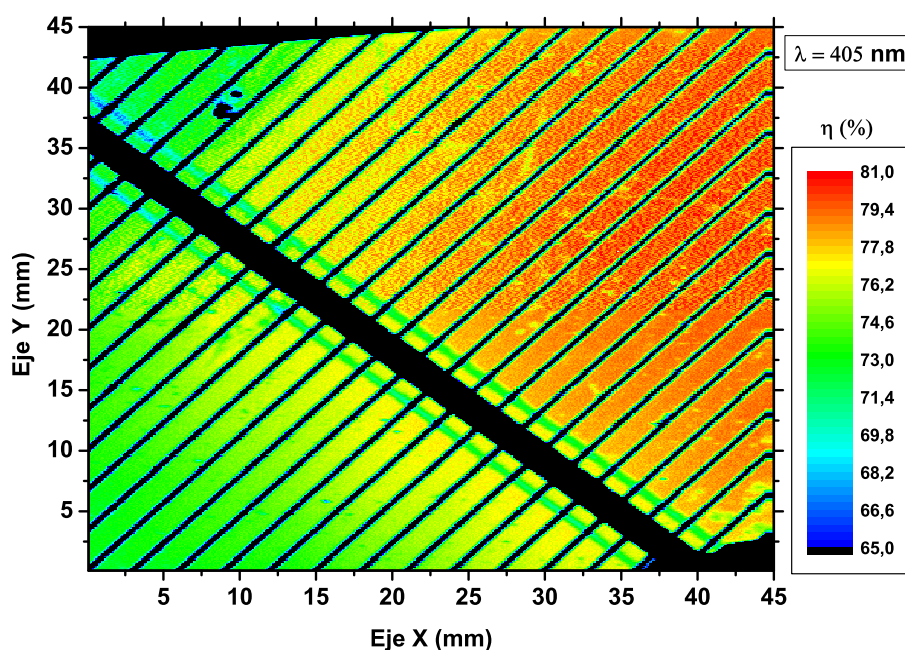
(b) Mapa de Eficiencia Punto a Punto.

**Figura 4.12:** Mapas de fotocorriente y eficiencia obtenidos con la Técnica de Fotocorriente utilizando una longitud de onda de 543 nm para la muestra CRIS.

Y terminamos la caracterización de CRIS utilizando el láser de  $\lambda = 405$  nm con el que obtenemos los mapas de la Figura 4.13.



(a) Mapa de fotocorriente.



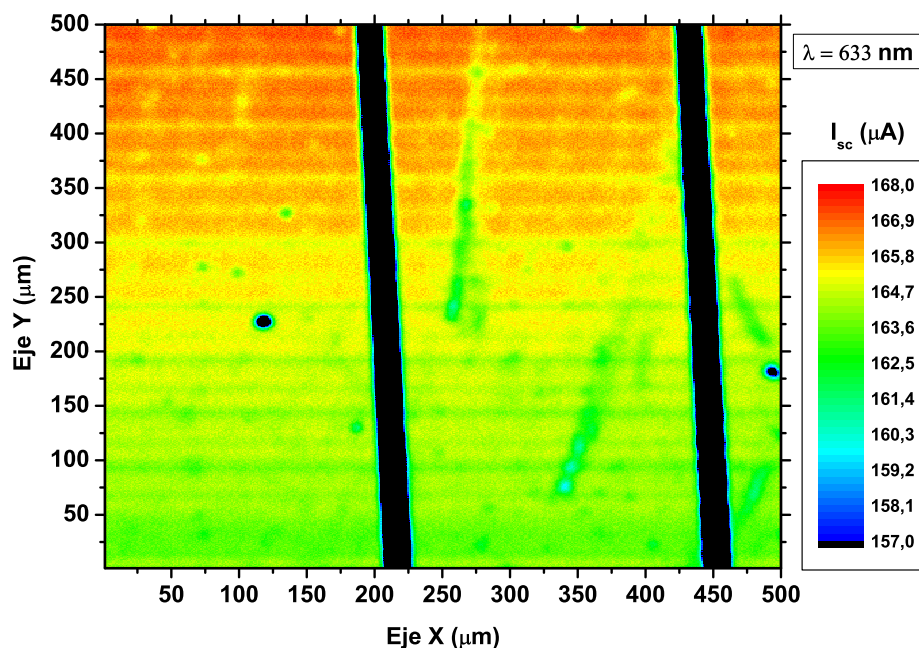
(b) Mapa de Eficiencia Punto a Punto.

**Figura 4.13:** Mapas de fotocorriente y eficiencia obtenidos con la Técnica de Fotocorriente utilizando una longitud de onda de 405 nm para la muestra CRIS.

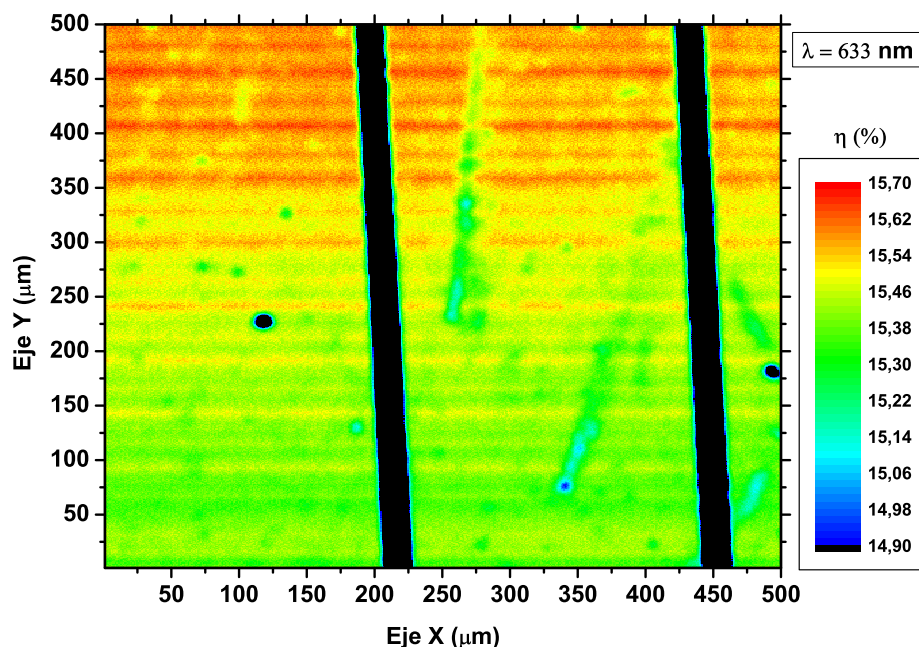
Para concluir con la exposición de los resultados experimentales obtenidos en esta línea de investigación vamos a presentar los mapas de la Figura 4.14. Con ellos lo que tratamos de mostrar es la capacidad del equipo de medida de obtener mapas con una resolución bastante mayor de lo que hemos hecho hasta ahora, en concreto con  $10 \mu\text{m}$  de paso, en una superficie de  $5 \times 5$  mm. La razón por la que no se ha llevado a cabo la obtención de los anteriores mapas con una resolución tan alta es porque cuando multiplicamos



la resolución se multiplica cuadráticamente el tiempo de medida, y puesto que estamos restringidos a medir únicamente por la noche, este límite temporal acotará la superficie que puede ser caracterizada de una sola vez. Por ello preferiremos realizar medidas con una resolución no excesivamente elevada, barriendo toda la superficie posible, y una vez tengamos, a través de éstas, las regiones que nos puedan ser más interesantes, enfocar la medida en estas regiones aumentando la resolución todo lo que nos sea posible.



(a) Mapa de fotocorriente.



(b) Mapa de Eficiencia Punto a Punto.

**Figura 4.14:** Mapas de fotocorriente y eficiencia obtenidos con la Técnica de Fotocorriente utilizando una longitud de onda de 633 nm y una resolución más elevada para la muestra MCRIS.

### 4.3. Discusión

A partir de los resultados experimentales vamos a presentar ahora una serie de ideas que tratarán de darles una interpretación.

En primer lugar nos vamos a centrar en los valores de fotocorriente obtenidos. Medida la potencia óptica, en promedio, del haz que alcanza la muestra tras atravesar toda la configuración óptica del montaje experimental de la técnica, para cada longitud de onda, tenemos que:

- 633 nm: 1.94 mW.
- 543 nm: 1.22 mW.
- 405 nm: 2.48 mW.

a las que corresponden unos rangos de fotocorriente para MCRIS de:

- 633 nm: 160 a 176  $\mu\text{A}$ .
- 543 nm: 119.5 a 128  $\mu\text{A}$ .
- 405 nm: 130 a 144  $\mu\text{A}$ .

y para CRIS de:

- 633 nm: 950 a 1020  $\mu\text{A}$ .
- 543 nm: 430 a 475  $\mu\text{A}$ .
- 405 nm: 480 a 620  $\mu\text{A}$ .

que dan cuenta de que a igualdad de potencia óptica, dado que un haz de longitud de onda menor constará de una cantidad menor de fotones ( $E_f = hc/\lambda$ ), en términos generales la cantidad de pares electrón-hueco generados, y por tanto el valor de la fotocorriente, será menor cuanto menor sea  $\lambda$ .

Para los valores de eficiencia obtenidos también tenemos algún comentario que hacer. En primer lugar, como ya se comentó en la Sección 3.2.1, estos valores que obtendremos estarán sobreestimando el valor de eficiencia energética real, siendo en nuestro caso un balance entre fotones incidentes en la muestra y electrones proporcionados al circuito externo. Es lo que llamamos Eficiencia Externa de Colección [4]. De ahí que las eficiencias que hemos medido sean tan altas. Para el caso de MCRIS:

- 633 nm: 16.5 a 17.8 %.
- 543 nm: 21.5 a 23.5 %.
- 405 nm: 15 a 16.7 %.



y, especialmente, para CRIS:

- 633 nm: 95 a 103 %.
- 543 nm: 86 a 96 %.
- 405 nm: 65 a 81 %.

de donde el que se sobrepase incluso el 100 % proviene de la dificultad de conseguir que, al cubrir el montaje para evitar contaminación lumínica ambiente, ninguno de los elementos varíe su posición, por mínima que sea, y nos lleve a que los valores de potencia óptica que calculamos a partir del muestreo con el Fotodiodo estén ligeramente desviados de la realidad. En segundo lugar, remarcar lo superior de los resultados en eficiencia obtenidos para las muestras sc-Si frente a las mc-Si, que reflejan cómo una mejor calidad cristalográfica de los sustratos de las muestras conduce a unas pérdidas energéticas considerablemente menores [5].

Para concluir, otra de las ideas a destacar es el hecho de que estamos, en todo momento, realizando una caracterización superficial de la eficiencia y no en el volumen del sustrato. Este hecho viene corroborado por [6] que establece una profundidad de penetración de 3  $\mu\text{m}$  para una radiación de  $\lambda = 635 \text{ nm}$ , siendo incluso inferior para el resto de longitudes de onda de que disponemos, por su mayor coeficiente de absorción en silicio [4]. Pero para los intereses que perseguimos con esta técnica nos es más que suficiente esta forma de caracterización.

## 4.4. Conclusiones

En vista de las ideas presentadas y de los resultados experimentales obtenidos podemos concluir que hemos sido capaces de montar, configurar y controlar un sistema de medida que es capaz de proporcionarnos mapas de eficiencia para células solares, a partir de medidas de fotocorriente. Los mapas proporcionados lejos de darnos una caracterización en el volumen del sustrato, por las longitudes de onda utilizadas para la iluminación, nos dan idea de como se distribuyen los valores de eficiencia a lo largo de toda su superficie.

De este modo, la técnica implementada nos permite ver tanto cómo grandes regiones de la célula solar resultan ser más eficientes que otras, así como la presencia de pequeños defectos superficiales que comprometen el valor de ésta. Pero quizás la cualidad más importante que nos proporciona es el poder comparar los valores de eficiencia obtenidos para diferentes tipos de células solares permitiéndonos valorar cuál es mejor desde un punto de vista de producción energética.



# Bibliografía

- [1] D. Sontag, G. Hahn, P. Geiger, P. Fath, and E. Bucher. Two-dimensional resolution of minority carrier diffusion constants in different silicon materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72:533–539, 2002.
- [2] J. Carstensen, G. Popkirov, J. Bahr, and H. Föll. CELLO: an advanced LBIC measurement technique for solar cell local characterization. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 76:599–611, 2003.
- [3] A. Kaminski, O. Breitenstein, J.P. Boyeaux, P. Rakotoniaina, and A. Laugier. Light beam induced current and infrared thermography studies of multicrystalline silicon solar cells. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:S9–S18, 2004.
- [4] J.L. Gray. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*, chapter The Physics of the Solar Cell, pages 82–129. John Wiley & Sons, 2011.
- [5] I. Capan, V. Borjanovic, and B. Pivac. Dislocation-related deep levels in carbon rich p-type polycrystalline silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91:931–937, 2007.
- [6] T. Buonassisi, O.F. Vyvenko, A.A. Istratov, and E.R. Weber. Observation of transition metals at shunt locations in multicrystalline silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1556–1561, 2004.



# Capítulo 5

## Caracterización eléctrica de sustratos cristalinos para células solares

*La primera gran virtud del hombre fue la duda,  
y el primer gran defecto la fe.  
«Carl E. Sagan»*

En este capítulo nos centraremos en presentar todo el trabajo realizado en relación con la segunda línea de investigación desarrollada en la elaboración de la presente Tesis Doctoral. Esta línea se centra en la caracterización eléctrica de sustratos cristalinos de silicio de diferentes naturalezas con el fin de detectar defectos e impurezas, algo en lo que el grupo GCME tiene amplia experiencia. Sin embargo, tendrá un componente novedoso que será aplicar las técnicas destinadas a tal fin, detalladas en el Capítulo 3, sobre unos sustratos cuyo propósito será la fabricación de células solares fotovoltaicas. Por lo tanto, la detección de defectos e impurezas irá encaminada a buscar una relación entre la naturaleza de éstos y su efecto sobre la eficiencia de la célula solar final.

### 5.1. Características físicas de las muestras

Todas las muestras utilizadas en esta línea de trabajo fueron suministradas por *DC Wafers Investments*, consistiendo el conjunto de que dispusimos en pedazos de obleas basadas en sustratos cristalinos p-Si de diferente naturaleza. Por diferente naturaleza nos referimos a su origen desde el punto de vista del proceso de fabricación, lo cual determina su calidad cristalográfica, teniendo: mc-Si, qm-Si y ml-Si. La resistividad de estas obleas se encuentra en el rango de 1-2.5  $\Omega\cdot\text{cm}$  lo que correspondería a un dopado con boro ( $N_A$ ) de entre aproximadamente  $10^{16}$  y  $4\cdot 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  [1]. En lo que respecta a su grosor tendríamos unas dimensiones de  $200 \pm 30$   $\mu\text{m}$ .

El proceso de crecimiento [2] de los lingotes se realizó usando estaciones de solidificación direccional proporcionadas por *GT Solar (DSS 450)*. Y los crisoles de cuarzo fueron los convencionalmente utilizados para la fabricación de éstos a partir de SoG-Si. Para la

Muestra	Tipo de sustrato
MC	mc-Si
QM	qm-Si
ML	ml-Si

**Tabla 5.1:** Denominación de las muestras de interés junto con su naturaleza estructural.

producción concreta de obleas ml-Si (y por extensión qm-Si [3]) se colocaron planchas de sc-Si (producidas mediante el método *Czochralski*), de entre 10 a 30 mm de grosor, en la base del crisol para inducir un crecimiento asistido por semilla desde la base hasta la cima. Este procedimiento permite la transmisión de la orientación cristalina de la semilla, usualmente  $\langle 100 \rangle$ , al resto del lingote.

Del amplio conjunto de muestras disponibles serán tres, una por cada tipo, para las que detallaremos las medidas llevadas a cabo. Cada una de ellas ofrece unos resultados suficientemente representativos ya que se encuentran en los valores promedio de las realizadas para todas las muestras de su mismo tipo. La denominación de cada una de estas tres muestras junto con su tipo se detalla en la Tabla 5.1.

Para que las muestras mencionadas sean aptas para ser caracterizadas eléctricamente con nuestras técnicas es condición necesaria que dispongan de contactos metálicos en ambas caras. La necesidad de estos contactos es doble. Por un lado necesitamos terminales de conexión por los cuales sea fácil excitar la muestra y recoger su respuesta en forma de flujo de electrones. Por otro, la inmensa mayoría de nuestras técnicas van a necesitar de la presencia de ZCE en la muestra, cuyo ancho varíe al aplicar sobre ella cierta polarización. Es por ello que el que al menos uno de los contactos sea rectificador (*Schottky*) será crítico. Para tal fin se llevó a cabo el depósito de delgadas capas de oro por parte del grupo GdSoptronlab. Sin embargo, la rugosidad presente en las superficies de las muestras hace obligada la aplicación de algún tratamiento superficial previo [3].

Este tratamiento consiste básicamente en: un ataque superficial (químico, físico o ambos) detallado más adelante; enjuague con agua desionizada y secado con pistola de aire a presión; un ataque con HF+H<sub>2</sub>O, en proporción 1:50 durante 2 minutos, para la eliminación del óxido que pudiera formarse en la superficie; y secado con pistola de aire comprimido. Acto seguido se procedería a metalizar mediante evaporación de oro por pulverización catódica (*sputtering*) a 20 mA. Respecto a los ataques superficiales tendríamos las siguientes variantes:

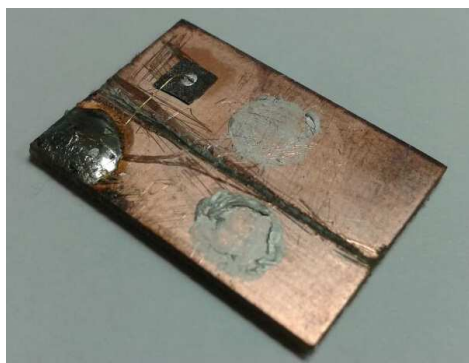
- (A) Pulido mecánico con polvo de alúmina.
- (B) Pulido químico con una solución de HF:HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH, en proporción 20:50:30.
- (C) Ataque alcalino con KOH (hidróxido de potasio) al 20 % en peso.

Los ataques superficiales correspondientes a las muestras que se detallan en la Tabla 5.1 serían de tipo (B) durante 1.5 minutos, enjuague con agua desionizada y, a continuación, ataque (C) durante 10 minutos a 80 °C. El depósito de oro no solo debía cumplir con nuestros requisitos sino también con los del grupo GdSoptronlab cuya intención era realizar medidas LBIC sobre ellas. De ahí la necesidad de que al menos uno de los contactos

fuera considerablemente fino de modo que se comportara como una película semitransparente. Por ello tendríamos un espesor en la cara anterior de 18 s (medido en tiempo de depósito) y en la posterior de 90 s. Esta es la razón de que se consideren múltiples ataques superficiales: algunas de las muestras de que dispusimos formaron parte de un proceso de búsqueda del mejor tratamiento posible para la realización de medidas LBIC [4].

Como resultado se debería obtener una unión metal-semiconductor rectificadora en cada cara y por tanto tendríamos una estructura de doble unión *Schottky*. Esto nos permitirá utilizar valores de polarización tanto positivos como negativos.

Una vez las muestras son aptas para realizar medidas sobre ellas se procede a su colocación sobre sustratos de cobre que facilitarán su conexión a los diferentes montajes experimentales utilizados. Son fijadas a dicho sustrato por su cara posterior con laca de plata, lo que conformará uno de los terminales. Mediante un hilo de oro, fijado también con laca de plata a la cara anterior de la muestra, se realizará la conexión al otro terminal del sustrato de cobre al que se adherirá el hilo utilizando soldadura de estaño (Ver Figura 5.1).



**Figura 5.1:** Ejemplo de muestra conectada al sustrato de cobre, lista para conectarse al montaje experimental deseado.

En este punto estaríamos ya en condiciones de llevar a cabo todas las medidas que sean necesarias sobre cada una de nuestras muestras.

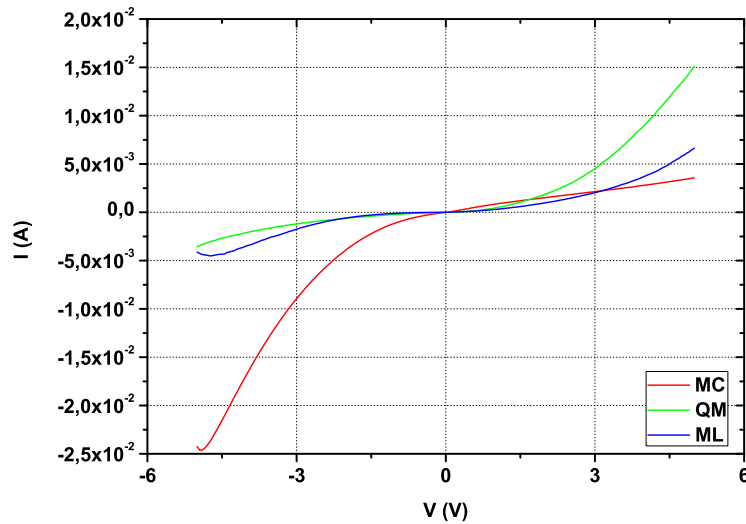
## 5.2. Resultados experimentales

El conjunto de medidas realizadas sobre las muestras indicadas puede clasificarse en dos subconjuntos: medidas destinadas a la caracterización de defectos y medidas de caracterización preliminar. Nos centraremos separadamente en cada uno de ellos.

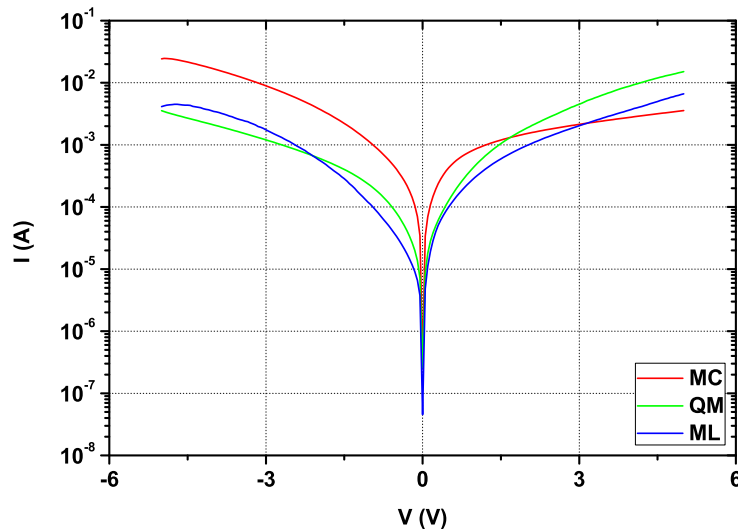
### 5.2.1. Caracterización preliminar

Denominada así ya que no nos va a proporcionar resultados de los que podamos obtener información de interés sobre los defectos presentes en las muestras, sino que nos ofrece una primera visión de su comportamiento, así como información útil sobre las

magnitudes eléctricas más convenientes a utilizar durante la aplicación del otro subconjunto de medidas (valores de polarización y frecuencia de la señal alterna de excitación, principalmente). Las características que obtendremos de estas primeras medidas serán: I-V, C-V, G-V, C-f y G-f; para los correspondientes barridos en temperatura. Todos los detalles de las técnicas de medida que nos las proporcionarán se pueden consultar en la Sección 3.1.1.



(a) Corriente en escala lineal.



(b) Corriente en escala logarítmica.

**Figura 5.2:** Características I-V de todas las muestras.

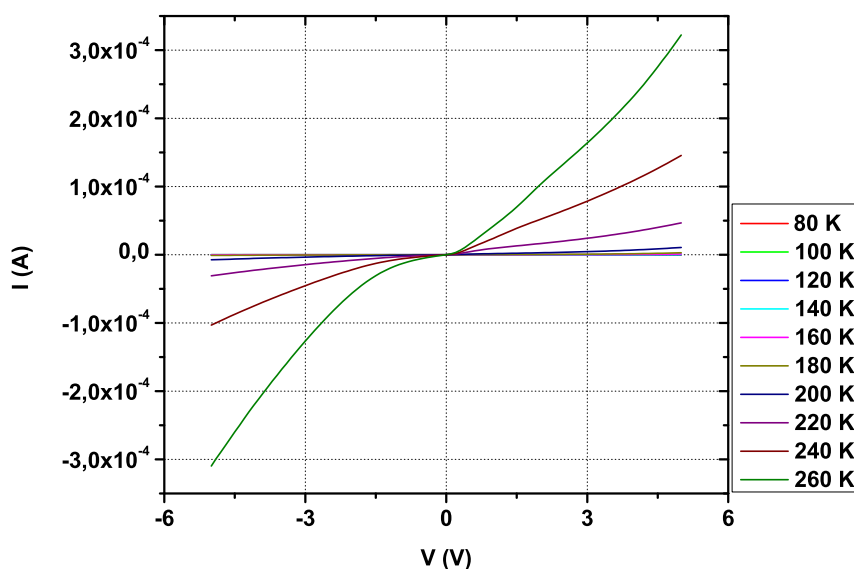
### Características I-V

En la Figura 5.2 se muestran conjuntamente las características I-V, entre -5 y 5 V de polarización, a temperatura ambiente de cada una de las muestras consideradas. Si nos fijamos podemos ver cómo corresponden a una estructura de doble unión rectificadora. Eso sí, la corriente inversa que proporcionan estas uniones es ciertamente elevada, lo cual nos obliga a ser precavidos a la hora de decidir con qué técnicas de caracterización podremos

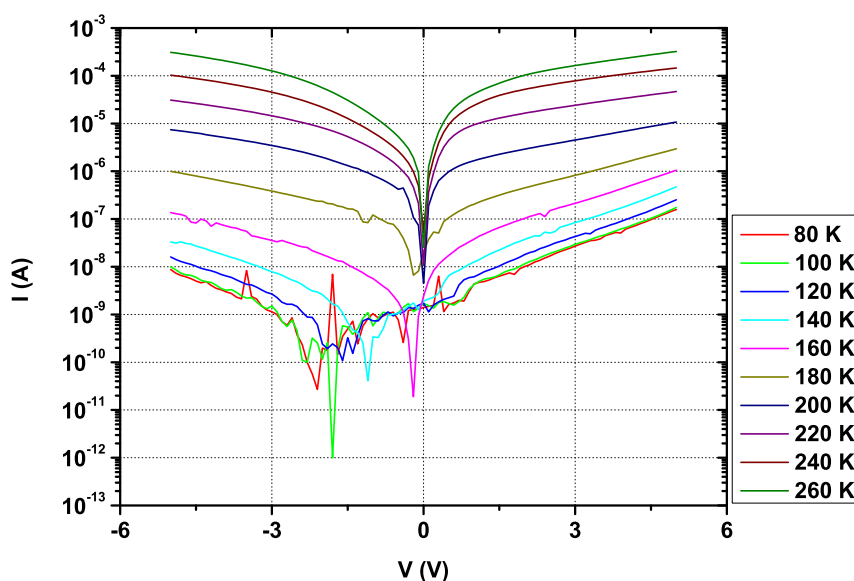


llevar a cabo nuestra tarea. En la misma línea, deberemos ser cuidadosos a la hora de establecer los valores de polarización ya que unos valores que proporcionen corrientes muy elevadas pueden tanto tergiversar los resultados así como saturar los aparatos de medida. Por ello trataremos, en la medida de lo posible, trabajar con valores de polarización no excesivamente elevados.

Adicionalmente, para la muestra MC disponemos de su característica I-V obtenida para un barrido en temperatura entre 80 K y 260 K con paso de 10 K, en las mismas condiciones de polarización. La Figura 5.3 muestra este resultado en pasos de 20 K. Esta característica nos servirá para hacer las valoraciones antes mencionadas en el rango de temperatura de interés.



(a) Corriente en escala lineal.

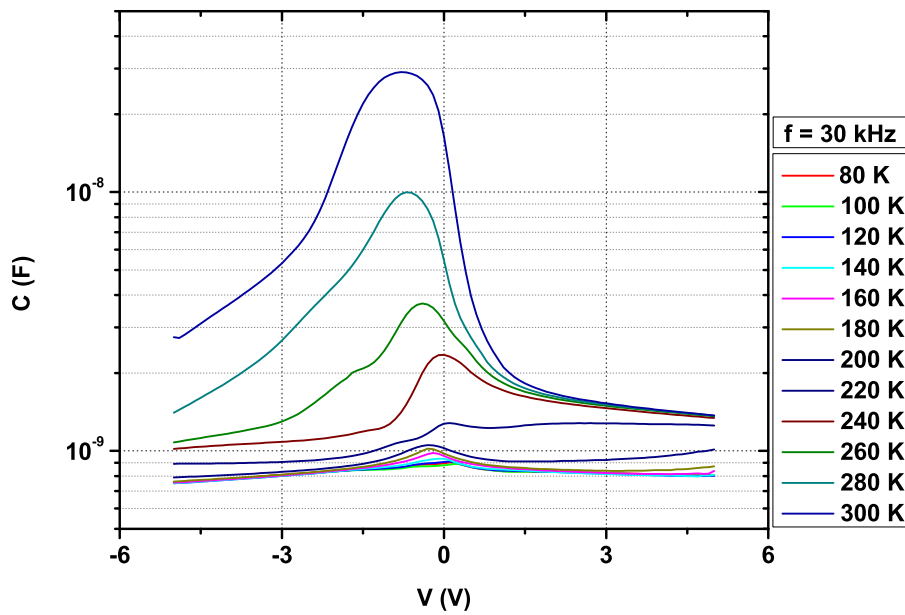


(b) Corriente en escala logarítmica.

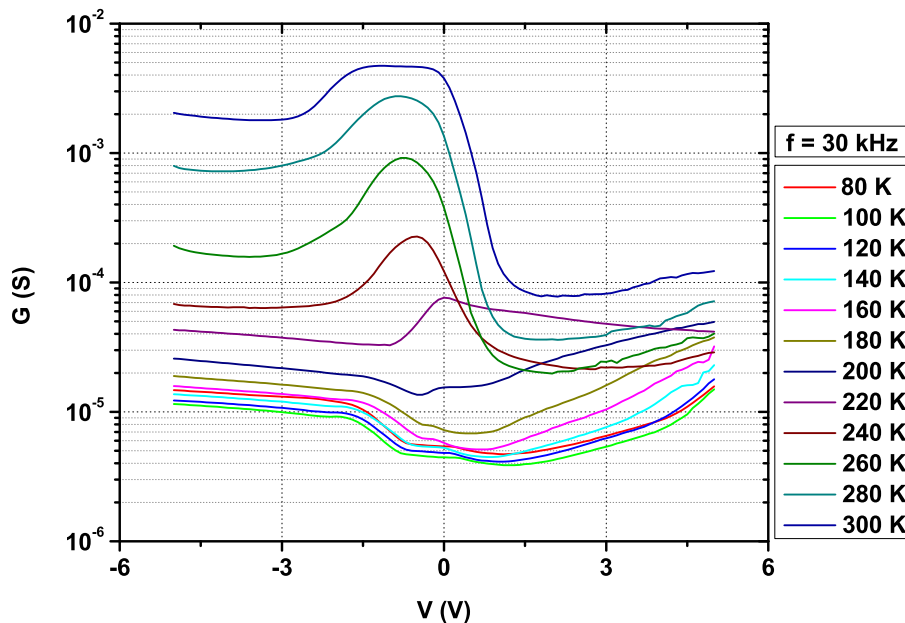
**Figura 5.3:** Características I-V de la muestra MC a diferentes temperaturas.

### Características C-V y G-V

Más útiles son aún las medidas de capacidad y conductancia frente a los valores de polarización en continua. El motivo es que, puesto que las técnicas de caracterización de defectos usadas se basan en medidas de estas magnitudes, el establecer para qué valores de tensión la muestra se comporta de la manera más adecuada nos ahorrará esfuerzos cuando llegue el momento de utilizar esas técnicas.



(a) Característica C-V con la capacidad en escala logarítmica.

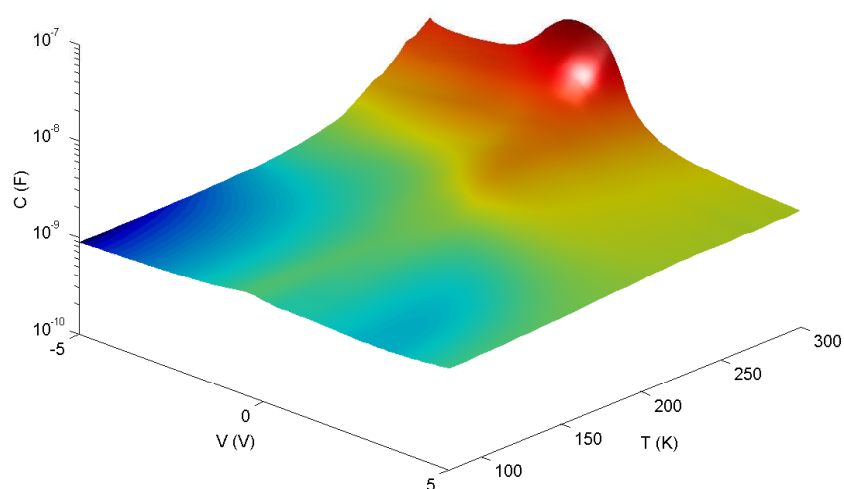


(b) Característica G-V con la conductancia en escala logarítmica.

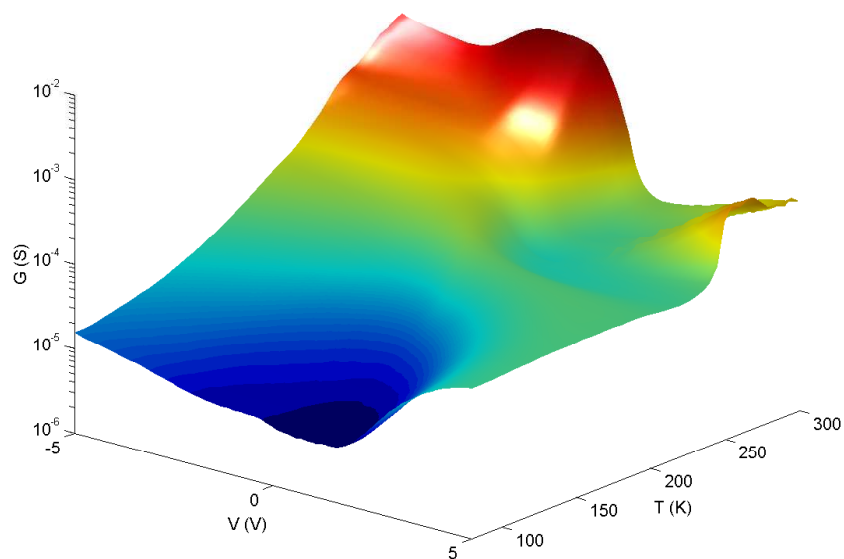
**Figura 5.4:** Características C-V y G-V de la muestra MC a diferentes temperaturas.

Todas y cada una de las muestras (y por tanto las tres destacadas) han sido sometidas a este proceso de medida con un barrido en temperatura entre 80 K y 300 K con un paso de 5 K y una polarización entre -5 y 5 V. La frecuencia utilizada como excitación alterna fue de 30 kHz que es un valor dentro del rango de funcionamiento de los equipos implicados en las técnicas de caracterización de defectos que utilizaremos.

Como ejemplo de estas medidas tenemos la Figura 5.4(a) que nos muestra las características C-V mientras que la Figura 5.4(b) nos muestra las G-V, en pasos de 20 K, para la muestra MC.



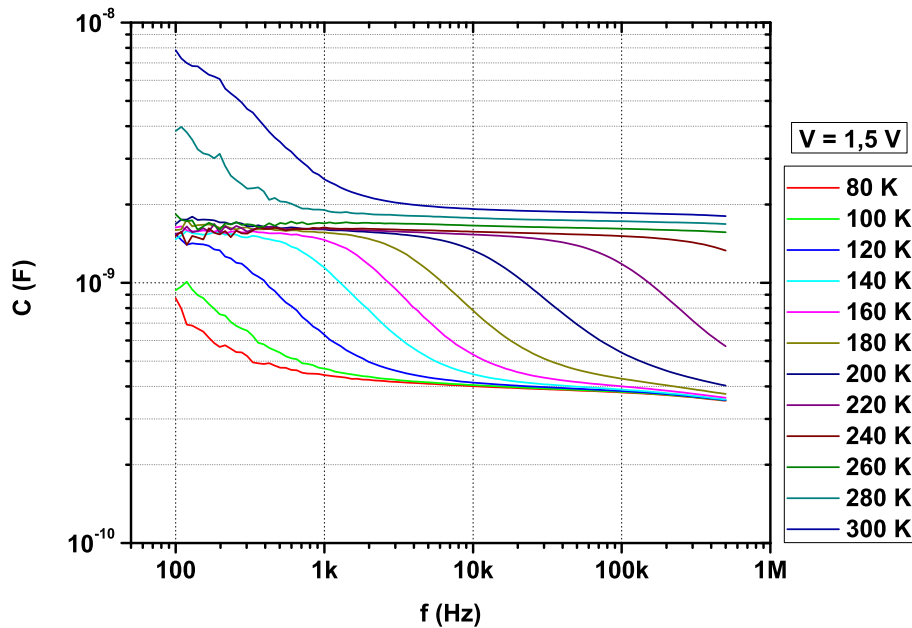
(a) Capacidad 3D en escala logarítmica.



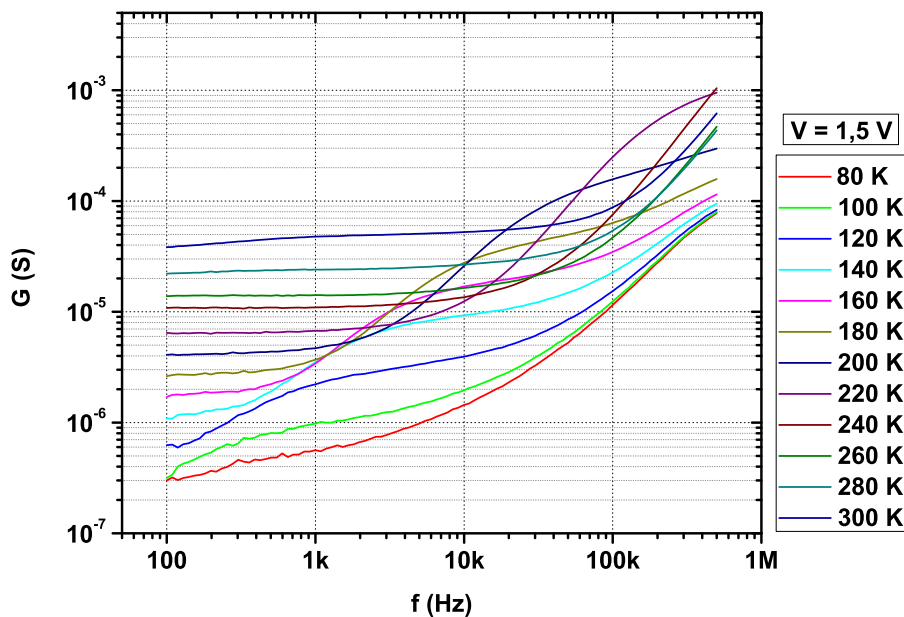
(b) Conductancia 3D en escala logarítmica.

**Figura 5.5:** Representación tridimensional de capacidad y conductancia frente a las magnitudes polarización y temperatura para la muestra MC.

Realmente estas medidas tienen su interés, como veremos más adelante, sin embargo, puede que no sean visualmente todo lo reveladoras que podrían llegar a ser con una representación más adecuada. Por ejemplo, utilizando una representación en 3D. Valiéndonos de la herramienta *GraphLab*, disponible en el laboratorio del GCME, estamos en disposición de realizar representaciones de este tipo. Las Figuras 5.5(a) y 5.5(b) dan fe de ello, representando capacidad y conductancia, respectivamente y en escala logarítmica, frente a polarización y temperatura.



(a) Característica C-f con la capacidad y la frecuencia en escala logarítmica.

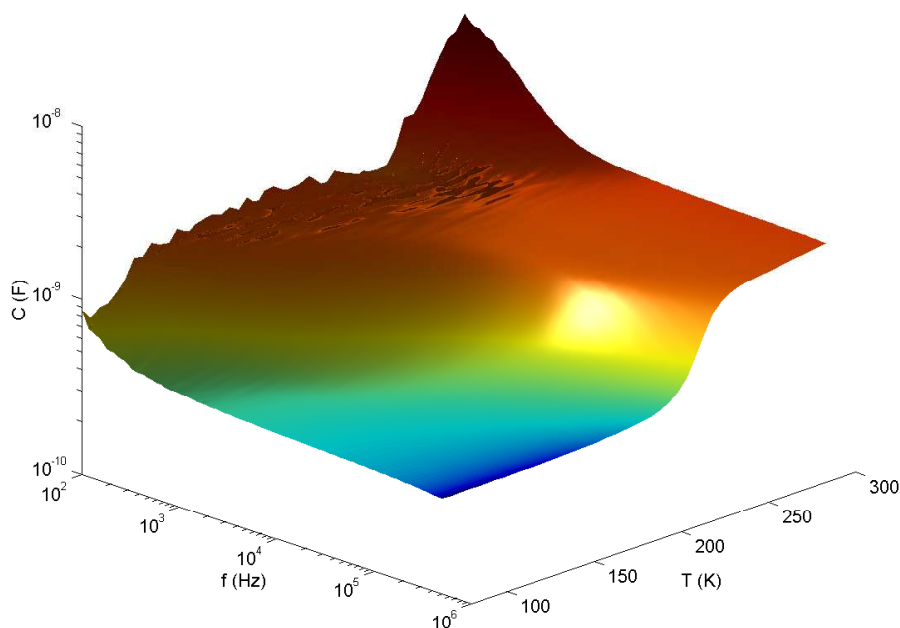


(b) Característica G-f con la conductancia y la frecuencia en escala logarítmica.

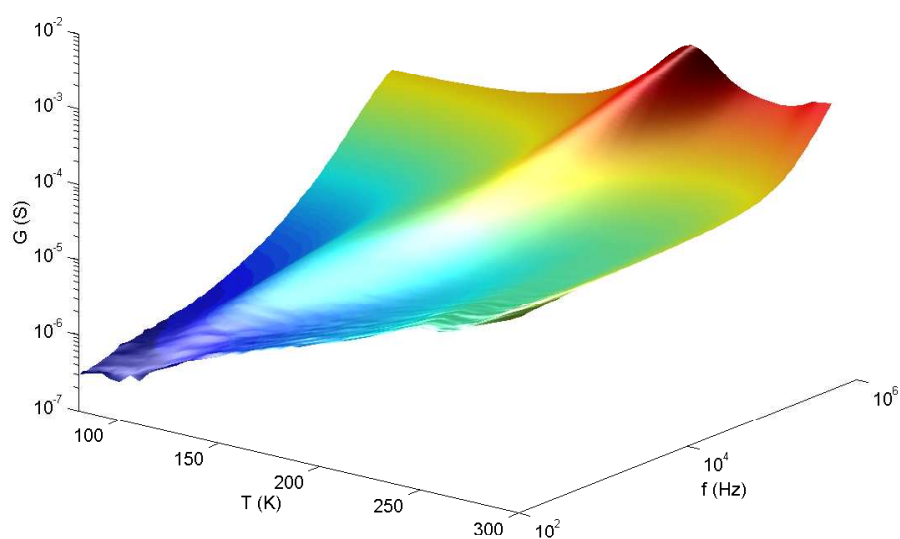
**Figura 5.6:** Características C-f y G-f de la muestra MC a diferentes temperaturas.

### Características C-f y G-f

Del mismo modo que las características mencionadas en la sección anterior, las curvas C-f y G-f nos serán útiles para establecer qué valores, en este caso de frecuencia de la señal alterna de excitación, nos ofrecerán una mejor respuesta de las muestras en las medidas de caracterización de defectos.



(a) Capacidad 3D en escala logarítmica.



(b) Conductancia 3D en escala logarítmica.

**Figura 5.7:** Representación tridimensional de capacidad y conductancia frente a las magnitudes frecuencia y temperatura para la muestra MC.

Nuevamente todas y cada una de las muestras han sido sometidas a estas medidas con un barrido en temperatura entre 80 K y 300 K con un paso de 5 K. En este caso la polarización en continua utilizada se tomó a partir de los resultados obtenidos de las medidas C-V y G-V. Es decir, utilizamos una polarización que damos por adecuada a partir de esas características. El rango de frecuencias para la señal alterna utilizado fue entre 100 Hz y 500 kHz.

Para ejemplificar nos centraremos de nuevo en la muestra MC, mostrando así pues la Figura 5.6 las características C-f y G-f, en pasos de 20 K, para una polarización de 1.5 V. Se toman ambos ejes como logarítmicos para una mejor visualización.

También en este caso la representación tridimensional nos puede dar una visión más completa de las características consideradas. Se muestran en la Figura 5.7.

### 5.2.2. Caracterización de defectos

En la Sección 3.1 ya se presentaron en detalle las técnicas más destacables en la caracterización de niveles profundos en materiales semiconductores. En esta ocasión nos centraremos en la técnica TAS, pese a presentar alguna desventaja frente a sus alternativas: DLTS y CVTT.

Esta elección obedece a que existen ciertas limitaciones en la aplicación de estas técnicas. Por un lado, según [5], la técnica DLTS requiere alta calidad en las uniones rectificadoras sobre las que se aplica, con corrientes de pérdidas bajas, ya que un valor excesivamente alto de estas corrientes puede influir en la ocupación de los estados en el gap afectando por ello al análisis llevado a cabo. Para que la corriente de fugas no distorsione el espectro DLTS, ésta debería ser menor a  $1 \mu\text{A}$ , condición que no somos capaces de satisfacer para todo el rango de interés de temperatura, como muestran las características I-V presentadas en la Sección 5.2.1. Por otro lado, tenemos que experimentalmente hemos comprobado la mala respuesta de las muestras trabajando a 1 MHz de frecuencia de la señal de excitación que es a la que trabaja el Capacímetro Analógico involucrado en esta técnica de medida. Por ambas razones la técnica DLTS fue descartada para su uso en estas muestras. La desestimación de la técnica CVTT se sustenta en argumentos análogos a los anteriormente presentados.

Debido a que la técnica TAS únicamente es capaz de caracterizar niveles en el gap en la mitad cercana a la banda de mayoritarios y a que nuestras muestras son p-Si, las Energías de Activación obtenidas ( $E_T$ ) estarán referidas a la BV. En la Tabla 5.2 se muestra un resumen de todos los resultados relevantes obtenidos para cada una de las muestras. A lo largo de esta sección iremos desgranando la importancia de cada uno de ellos.

En la técnica TAS fundamentalmente buscaremos la obtención de un máximo en la característica G-T y un punto de inflexión en la C-T. La pregunta es: ¿Qué polarización y qué rango de frecuencias para la señal alterna nos conviene utilizar? Para ello recurriremos a las características de la Sección 5.2.1.

Las características I-V nos instan a utilizar valores de polarización no demasiado elevados para que la corriente en continua de la muestra no sea excesivamente grande. Desde

Muestra	Polariz. (V)	Rango de f (Hz)	Rango de T (K)	$E_T$ (meV)	$\sigma_T$ (cm <sup>2</sup> )
MC	-3	770 - 77 k	160 - 193	344	$3.24 \cdot 10^{-12}$
	-2.5	1.1 k - 77 k	154 - 182	324	$2.45 \cdot 10^{-12}$
	-2.5*	33 - 110 k	137 - 196	251 y 342	$6.56 \cdot 10^{-15}$ y $2.54 \cdot 10^{-11}$
	-1	33 - 33 k	146 - 190	345	$2.14 \cdot 10^{-12}$
	-0.5	770 - 77 k	166 - 199	339	$1.29 \cdot 10^{-12}$
	0.5	33 - 33 k	159 - 212	355	$5.43 \cdot 10^{-13}$
	1	770 - 77 k	172 - 203	329	$1.85 \cdot 10^{-13}$
	1*	77 - 77 k	134 - 174	325	$1.62 \cdot 10^{-11}$
	1.5	77 - 77 k	161.5 - 220.5	334	$8.98 \cdot 10^{-14}$
1.5*	110 - 110 k	141.5 - 216	171 y 336	$3.98 \cdot 10^{-18}$ y $2.65 \cdot 10^{-13}$	
QM	-2*	55 - 110 k	137 - 210	373	$3.61 \cdot 10^{-12}$
	-1	77 - 77 k	152 - 211	291	$1.82 \cdot 10^{-14}$
	-0.5	77 - 77 k	167 - 243.5	271	$6.79 \cdot 10^{-16}$
ML	0.5	77 - 33 k	126.5 - 169	218	$4.34 \cdot 10^{-15}$
	2	330 - 77 k	139 - 180	224	$4.38 \cdot 10^{-15}$
	2*	110 - 110 k	113 - 167	213	$2.55 \cdot 10^{-14}$
	2.5	330 - 77 k	147 - 184	258	$2.53 \cdot 10^{-14}$
	3	330 - 77 k	131 - 167	224	$2.70 \cdot 10^{-14}$

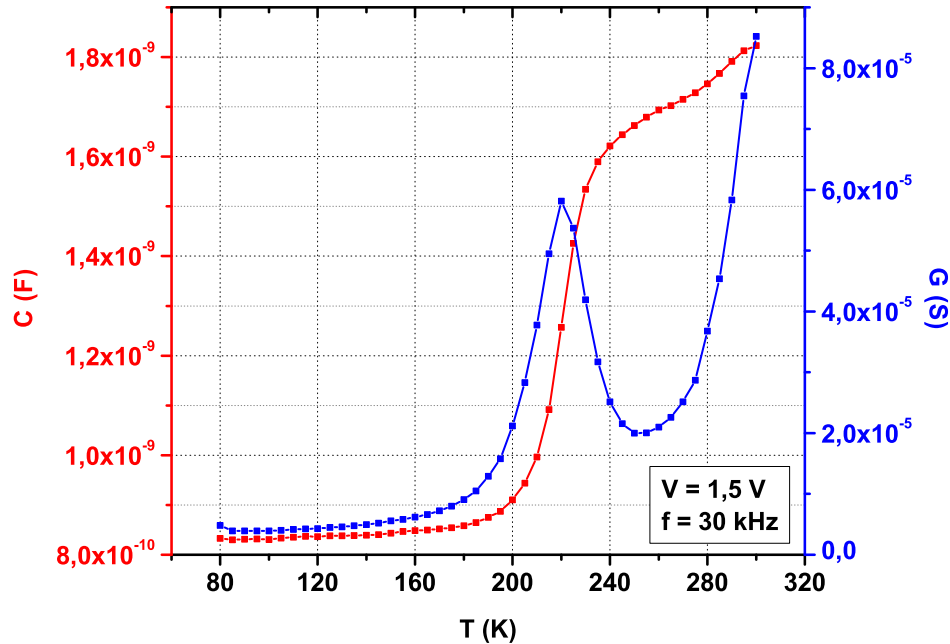
**Tabla 5.2:** Resultados más relevantes obtenidos sobre el conjunto de muestras con la técnica TAS: nombre de la muestra, rango de frecuencias para las que se han obtenido los máximos en G-T, rango de temperatura en el que han aparecido los máximos en G-T, Energía de Activación del defecto detectado y su Sección de Captura.

el punto de vista de las características G-V y C-V lo que nos interesa son valores de polarización en las que obtengamos efectivamente el máximo en G-T para cierta temperatura acompañado del punto de inflexión en C-T.

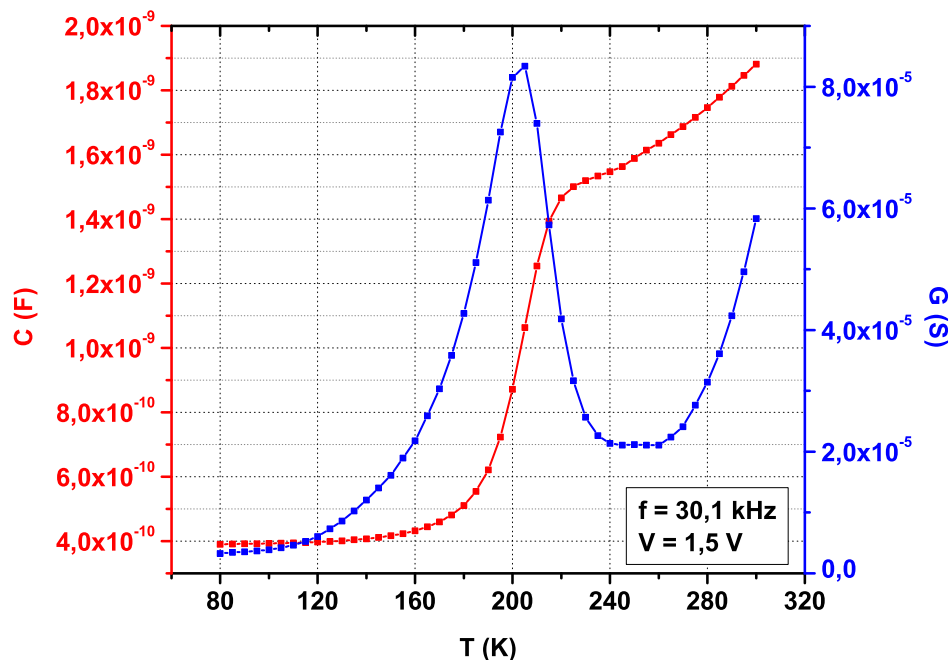
Este comportamiento es reconocible en la Figura 5.4 para tensiones de entre 0.5 y 5 V en torno a 220 K. En la Figura 5.8(a) se puede observar este hecho de manera más clara, ya que proporcionan las características C-T y G-T correspondientes a esta misma medida fijando una polarización de 1.5 V (con 30 kHz como frecuencia de excitación, recordemos). Centrándonos ahora en determinar el rango de frecuencias apropiado, podemos ver en la Figura 5.6 que para todo el rango utilizado obtenemos el comportamiento deseado en las características. De este modo, las limitaciones en alta frecuencia nos vendrán realmente dadas por el rango de trabajo del Amplificador Lock-in utilizado en esta técnica (0.5 Hz a 120 kHz). A baja frecuencia habrá que tener cuidado cuando bajemos de los 100 Hz. La Figura 5.8(b) nos muestra las características C-T y G-T obtenidas a partir de la misma medida de la que se obtuvo la Figura 5.6 centrándonos en la frecuencia 30.1 kHz (en la que se polarizó, recordemos, con 1.5 V).

Pese a la disponibilidad de las características deseadas a partir de estas medidas de caracterización preliminar, preferentemente utilizaremos las obtenidas con el montaje experimental de la TAS con el que en cada barrido en temperatura fijamos una única

polarización y una única frecuencia de la señal alterna. De este modo obtuvimos la primera familia de características G-T<sup>1</sup> y C-T para la muestra MC con una polarización de -1 V, que podemos ver en la Figura 5.9, y valores de entre 33 Hz y 33 kHz para la frecuencia de la señal alterna.



(a) Características obtenidas de las medidas C-V y G-V.

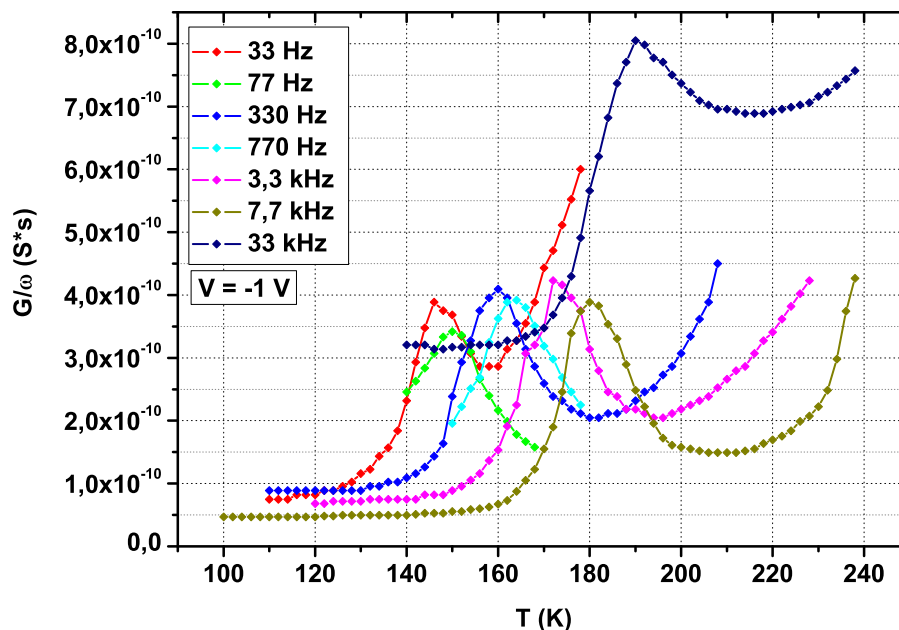


(b) Características obtenidas de las medidas C-f y G-f.

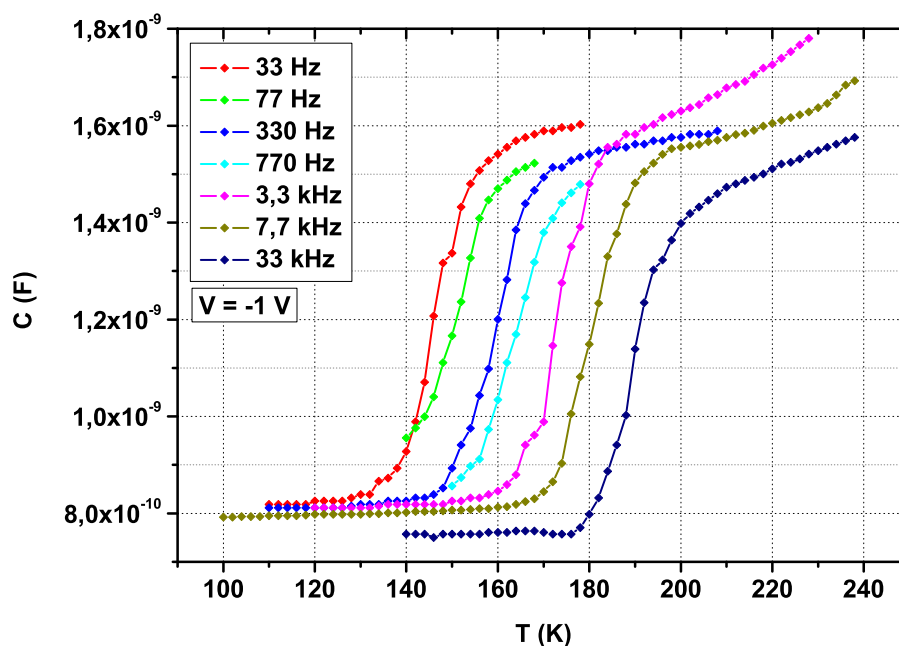
**Figura 5.8:** Características de capacidad y conductancia frente a temperatura para la muestra MC polarizada a 1.5 V y con una frecuencia de 30 kHz.

<sup>1</sup>En este tipo de representación se toma  $G/\omega$  y no G para situar estas curvas en una escala comparable.





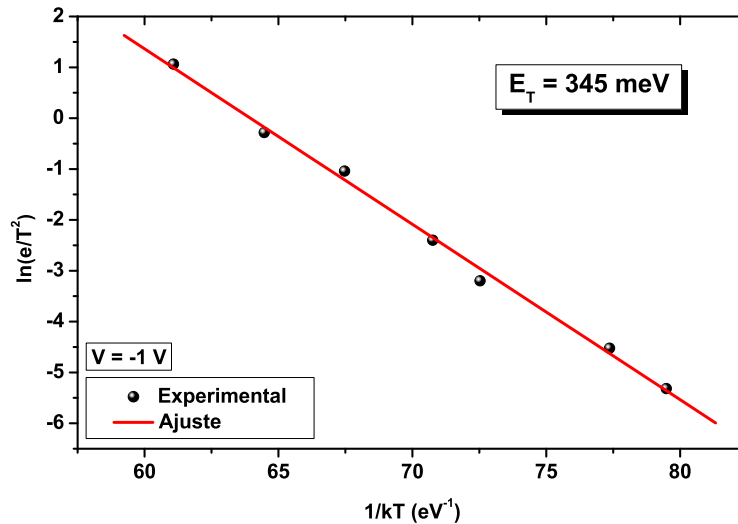
(a) Curvas de capacidad frente a temperatura.



(b) Curvas de conductancia frente a temperatura.

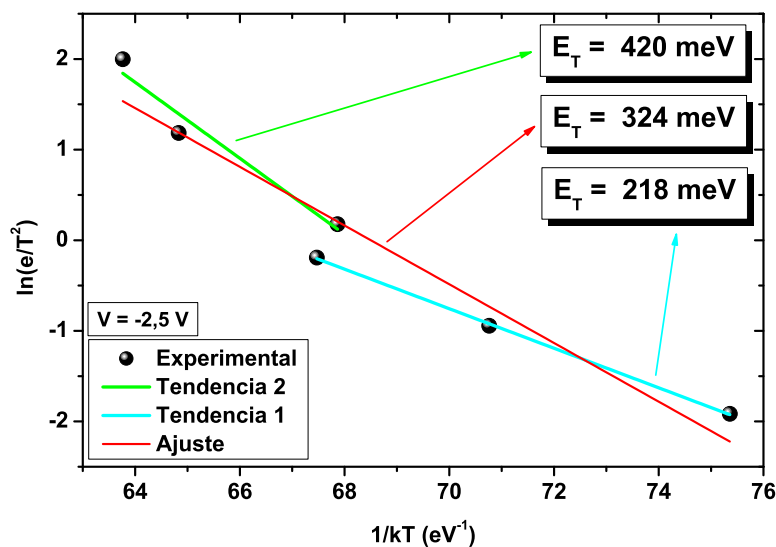
**Figura 5.9:** Familia de curvas de capacidad y conductancia frente a temperatura para MC con una polarización de  $-1$  V.

En principio, la obtención de un único máximo en cada una de las curvas  $G$ - $T$  significa la presencia de un único nivel profundo en el gap (realmente en la mitad inferior del gap). El rango de temperaturas en el que se obtuvieron estos va desde los  $146$  K hasta los  $190$  K. A partir de estas curvas, obteniendo las constantes de emisión, utilizando la Ecuación 3.1, y representando en plot de Arrhenius, se obtiene el ajuste de la Figura 5.10. De



**Figura 5.10:** Representación en plot de Arrhenius de las constantes de emisión del nivel profundo presente en MC para una polarización de -1 V.

esta recta, a partir de su pendiente, según la Ecuación 3.3, obtenemos una Energía de Activación de 345 meV. A partir de la ordenada en el origen, recurriendo de nuevo a la Ecuación 3.3, y tomando el valor  $\gamma = 1.78 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$  [1,6], llegamos a un valor de  $2.14 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$  para la Sección de Captura del defecto.

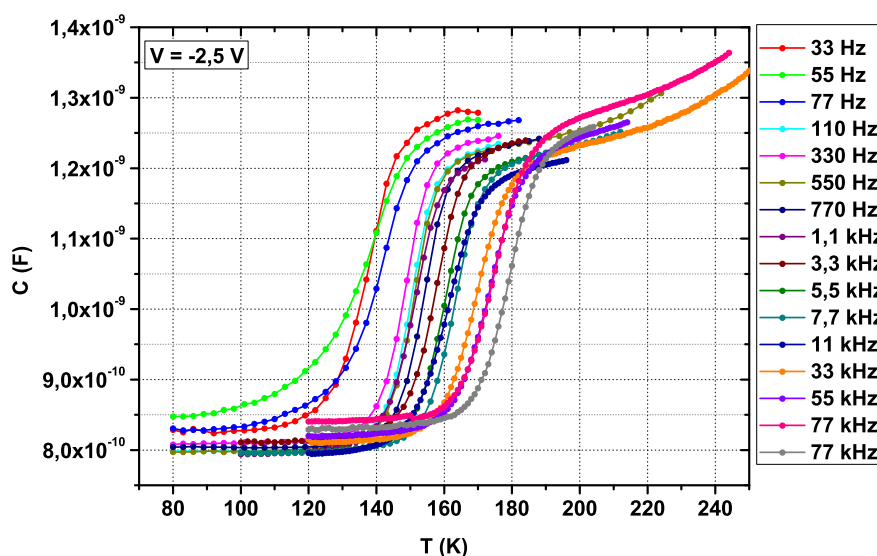


**Figura 5.11:** Obtención de una doble tendencia en el ajuste en plot de Arrhenius para una polarización de -2.5 V en la muestra MC.

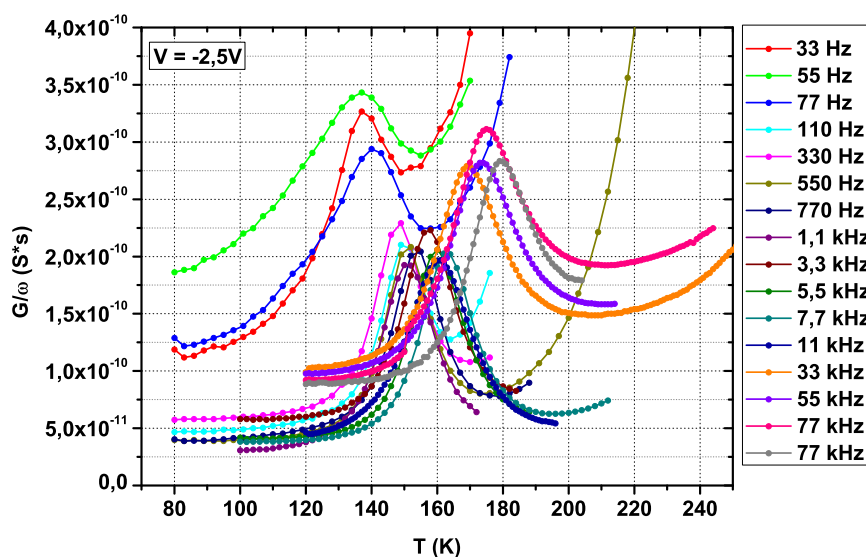
Obtenido este resultado se hicieron múltiples repeticiones del proceso de medida para MC con diferentes polarizaciones, como se puede observar en la Tabla 5.2 (polarizaciones no marcadas con \*). La repetitividad es evidente para la Energía de Activación dentro de unos márgenes de variación asumibles: 324 a 355 meV. Aparte de la obvia importancia de la repetitividad de estos valores, su independencia con la variación de la polarización lo que nos indica según [7] es que este nivel de energía no tiene su origen en los defectos

de interfaz que puedan existir y que efectivamente se debe a defectos/impurezas en el volumen del sustrato. También los valores de la Sección de Captura tienen su grado de repetitividad:  $8.98 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$  a  $3.24 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ .

En este proceso de búsqueda de repetitividad en las medidas, se observó en una de ellas un comportamiento cuanto menos sorprendente. En el ajuste en plot de Arrhenius de los valores de la constante de emisión del nivel profundo parecía posible llevar a cabo un doble ajuste lineal. Uno para los valores obtenidos a más alta temperatura, obteniendo un determinado valor de Energía de Activación (420 meV), y otro para los valores de más baja temperatura, obteniendo un valor de energía diferente (218 meV). Este hecho se puede vislumbrar en la Figura 5.11 correspondiente a una polarización de -2.5 V.



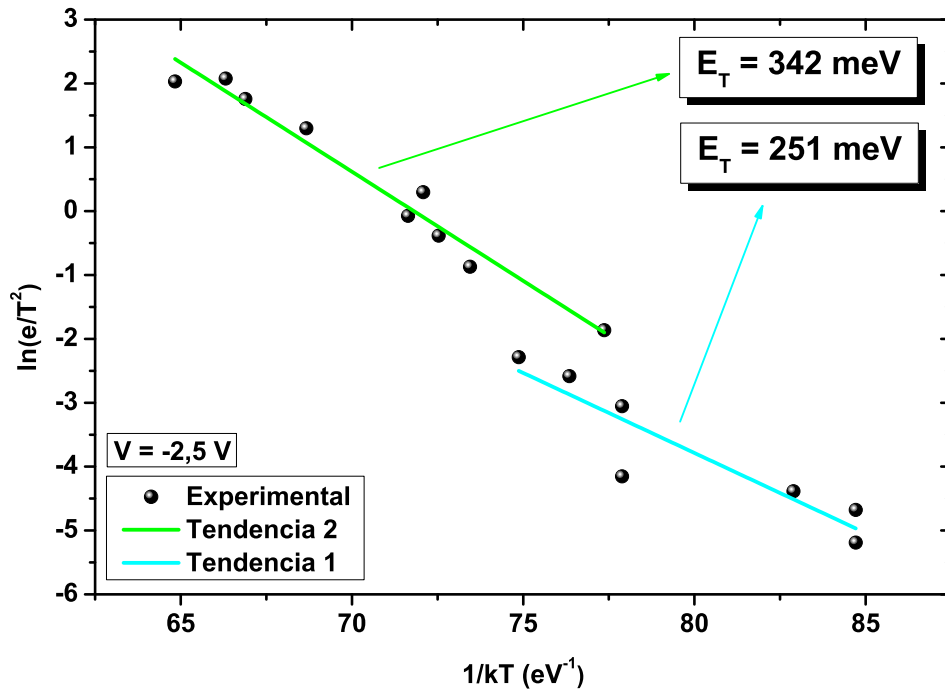
(a) Curvas de capacidad frente a temperatura.



(b) Curvas de conductancia frente a temperatura.

**Figura 5.12:** Familia “completa” de curvas de capacidad y conductancia frente a temperatura para MC con una polarización de -2.5 V.

Sin embargo, el que estos ajustes se realicen con únicamente tres puntos hace que no sean excesivamente fiables. De modo que se llevó a cabo un conjunto de barridos en temperatura para un número grande de frecuencias, comprendidas entre 33 Hz y 77 kHz, de modo que los dos posibles ajustes se pudieran hacer para un número aceptable de puntos y así asegurar la existencia de esa doble tendencia. De este modo se repitió la medida para la polarización de -2.5 V pero en las condiciones indicadas<sup>2</sup>. La familia de curvas obtenidas se puede apreciar en la Figura 5.12.

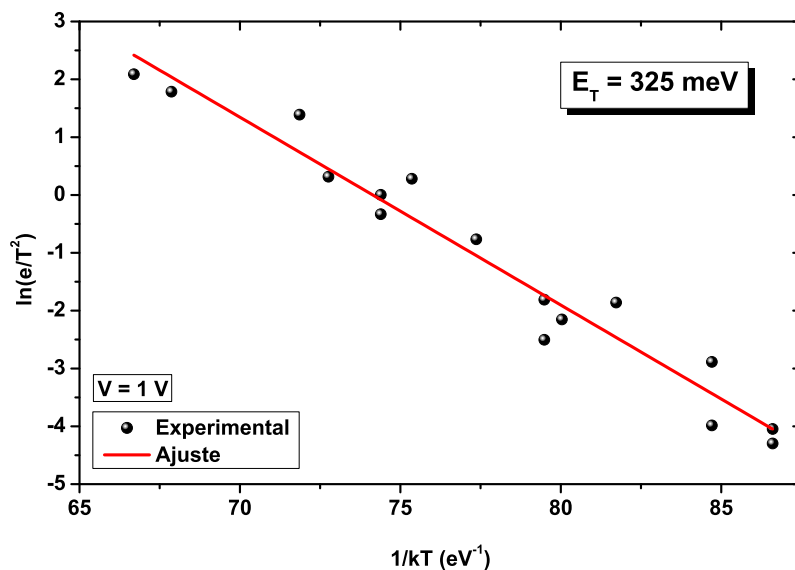


**Figura 5.13:** Confiración de la doble tendencia en el ajuste en plot de Arrhenius para la polarización de -2.5 V en la muestra MC.

La representación en plot de Arrhenius y su doble ajuste, que confirman las dos tendencias mencionadas, se pueden ver en la Figura 5.13. La designada como Tendencia 1 correspondería a valores de frecuencia bajos (por debajo de en torno a 1 kHz) resultando en un valor para la Energía de Activación de 251 meV y de  $6.56 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  para la Sección de Captura. La designada como Tendencia 2 corresponde a frecuencias altas (por encima de 1 kHz) a la que se asocia un valor de energía de 342 meV, similar a los obtenidos inicialmente para MC, y de Sección de Captura de  $2.54 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$ .

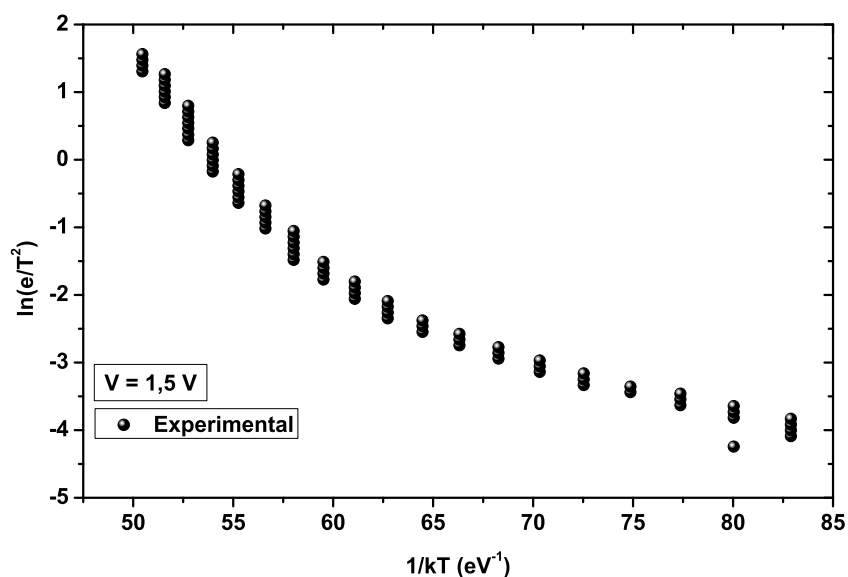
Pero esto no siempre es así. Bajo ciertas condiciones de polarización este resultado se replica: para 1.5 V se obtienen 171 meV ( $3.98 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ ) para la Tendencia 1 y 336 meV ( $2.65 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ ) para la Tendencia 2. Mientras que para otras únicamente pervive la Tendencia 2: para 1 V se obtiene únicamente el valor 325 meV ( $1.62 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$ ), como nos muestra la Figura 5.14.

<sup>2</sup>Las medidas de TAS realizadas en estas condiciones aparecen marcadas por \* en la Tabla 5.2



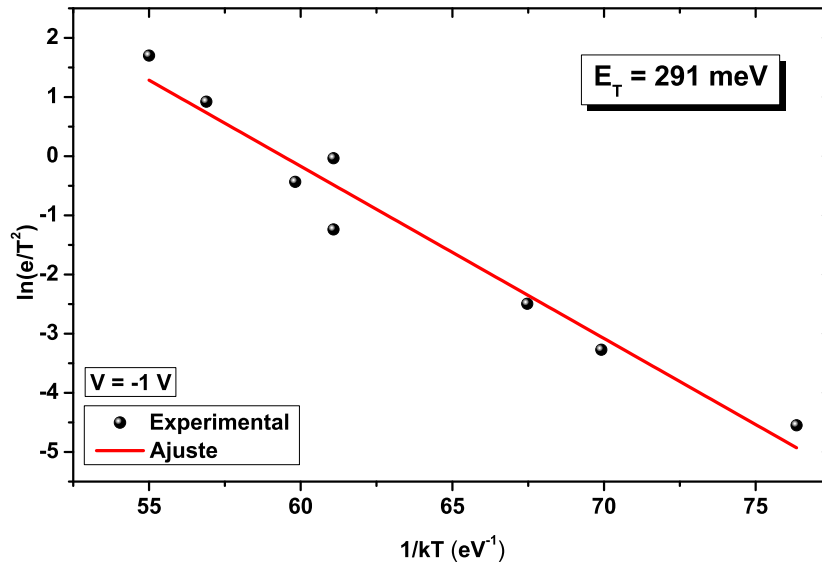
**Figura 5.14:** Para una polarización de 1 V la muestra MC presenta una única tendencia, la Tendencia 2.

Sin embargo, en un intento por mostrar de una manera clara la existencia de esta doble tendencia, se tomó la decisión de, a partir de las características G-f de la caracterización preliminar para una polarización de 1.5 V, calcular la constante de emisión a partir de los máximos en la conductancia obtenidos para cada frecuencia y hacer su representación en plot de Arrhenius. Esto dio lugar a la representación de la Figura 5.15 en la que parece bastante clara la variación de la pendiente del ajuste lineal con la variación de la temperatura, pese a que los valores que pueda ofrecer ese ajuste hayamos decidido no tomarlos en consideración por ser obtenido a partir de este tipo de medidas.



**Figura 5.15:** Para una polarización de 1.5 V a partir de las características G-f de la caracterización preliminar en la muestra MC observamos claramente el cambio de tendencia con la variación de temperatura.

Resumiendo, para las muestras mc-Si, de las que MC es representante, concluimos que se obtiene un único conjunto de máximos en G-T comprendidos entre las temperaturas 141.5 K y 220.5 K que dan cuenta de un nivel de energía en la mitad inferior del gap con una energía comprendida entre 324 y 355 meV que obtendríamos en todos los casos. A mayores, por lo general aunque no siempre, aparecería un segundo nivel de energía con una variabilidad mayor, entre 171 meV y 251 meV, variabilidad que probablemente podría asociarse a una mayor cantidad de ruido en las medidas (bajas frecuencias de excitación).

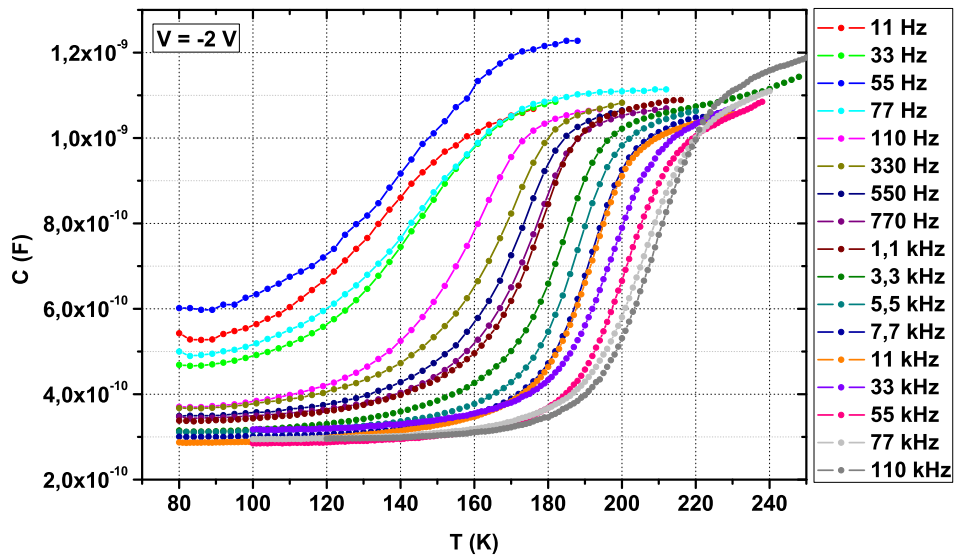


**Figura 5.16:** Representación en plot de Arrhenius de las constantes de emisión del nivel profundo presente en QM para una polarización de -1 V.

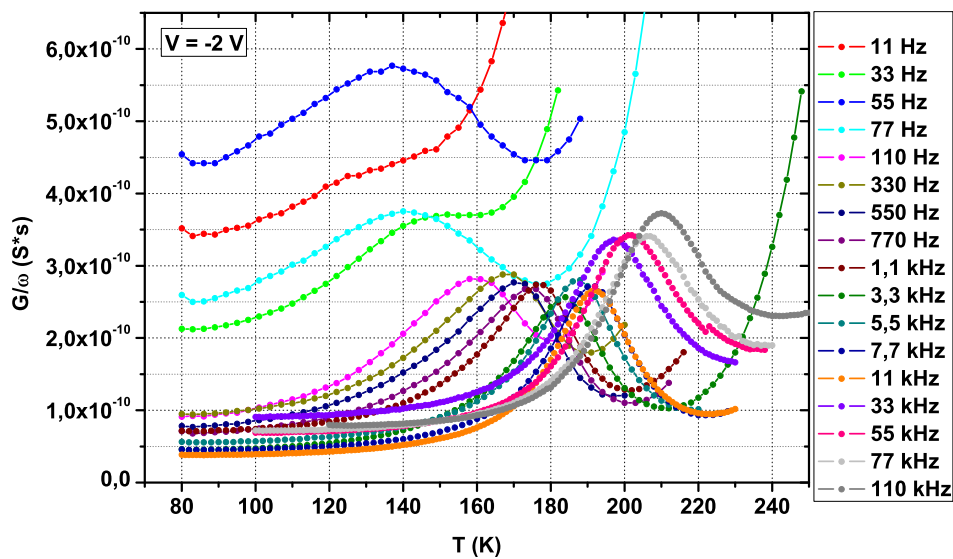
Tocaría el turno ahora a las muestras qm-Si de entre las que hemos seleccionado a la denominada QM en la Tabla 5.2. También en este caso partimos de un primer conjunto de barridos en temperatura para el rango de frecuencias de entre 77 Hz y 77 kHz y una polarización de -1 V. Obtenemos así, como se puede ver en la Figura 5.16, un valor de energía de 291 meV, ligeramente distante de los valores antes mostrados, procedente de un conjunto de máximos en G-T situados entre 152 K y 211 K, en consonancia con los resultados de MC. En lo referente a la Sección de Captura el valor que nos proporciona esta medida es de  $1.82 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>, también ligeramente distante de los obtenidos para MC.

En la búsqueda de repetitividad se hicieron nuevas medidas, una de ellas recurriendo a la estrategia ya usada en muestras mc-Si de utilizar un muy amplio conjunto de frecuencias que permita un ajuste lo más exacto posible. De esta medida se obtuvieron las curvas de la Figura 5.17 para una polarización de -2 V. Éstas nos proporcionan el plot de Arrhenius de la Figura 5.18 con una única tendencia y un valor de energía de 238 meV. Este valor estaría dentro de lo esperado para QM. Sin embargo, el ajuste no es demasiado bueno, por lo que se procedió a la eliminación de puntos en el plot que pudieran no ser demasiado fiables (55 Hz y 77 Hz). De este modo se obtuvo el valor de 373 meV, similar a los valores de la Tendencia 2 de las muestras mc-Si, en consonancia con la similitud en el rango de temperaturas en que los máximos de G-T aparecen. La Sección de Captura en este caso

sería de  $3.61 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$  también coherente con los valores de la Tendencia 2 para MC.



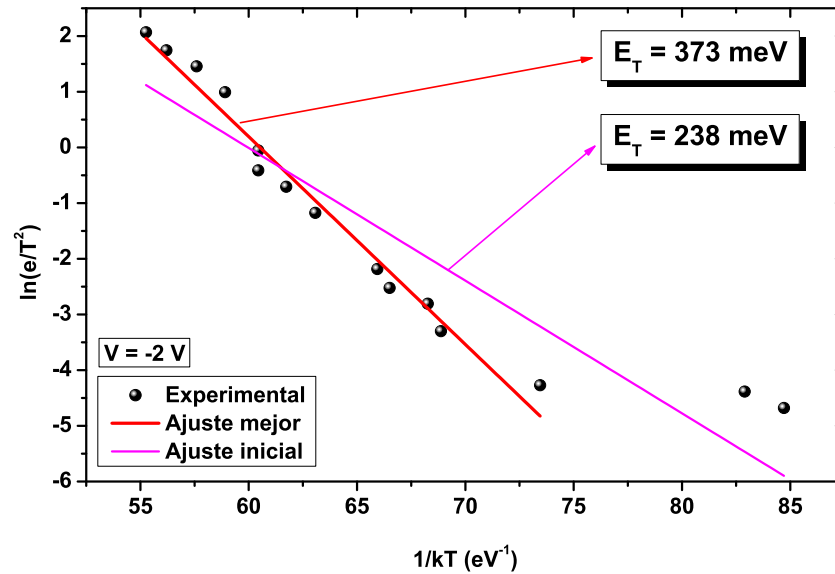
(a) Curvas de capacidad frente a temperatura.



(b) Curvas de conductancia frente a temperatura.

**Figura 5.17:** Familia “completa” de curvas de capacidad y conductancia frente a temperatura para QM con una polarización de -2 V.

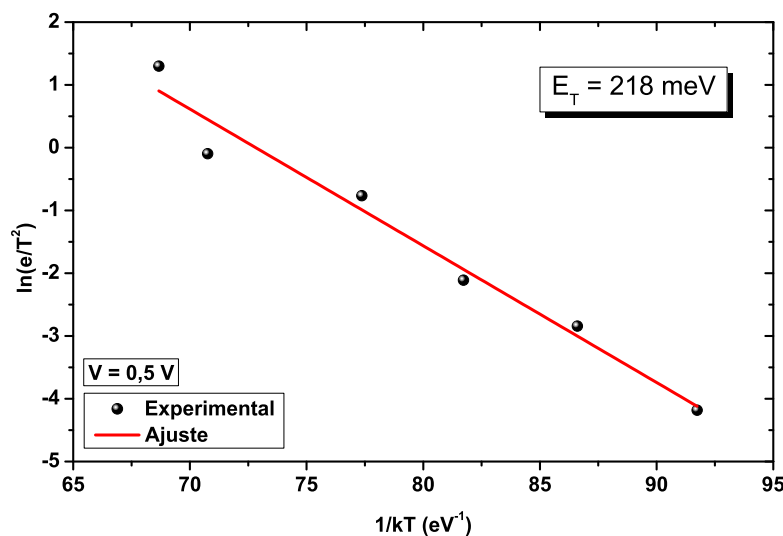
Para terminar con las muestras qm-Si podemos concluir que presentan una única tendencia que en unos casos se asemeja a la Tendencia 2 de las muestras mc-Si, mientras que en otros sigue un comportamiento novedoso hasta ahora, tanto en Energía de Activación como en Sección de Captura. Como ya dijimos, las muestras qm-Si no son más que un efecto colateral en la fabricación de muestras ml-Si. Es probable que el análisis que a continuación presentamos sobre estas últimas arroje algo de luz sobre el comportamiento encontrado en las primeras.



**Figura 5.18:** Representación en plot de Arrhenius de las constantes de emisión del nivel presente en QM con una polarización de -2 V. Se muestra un ajuste inicial y un posterior ajuste mejorado obtenido eliminando puntos poco fiables.

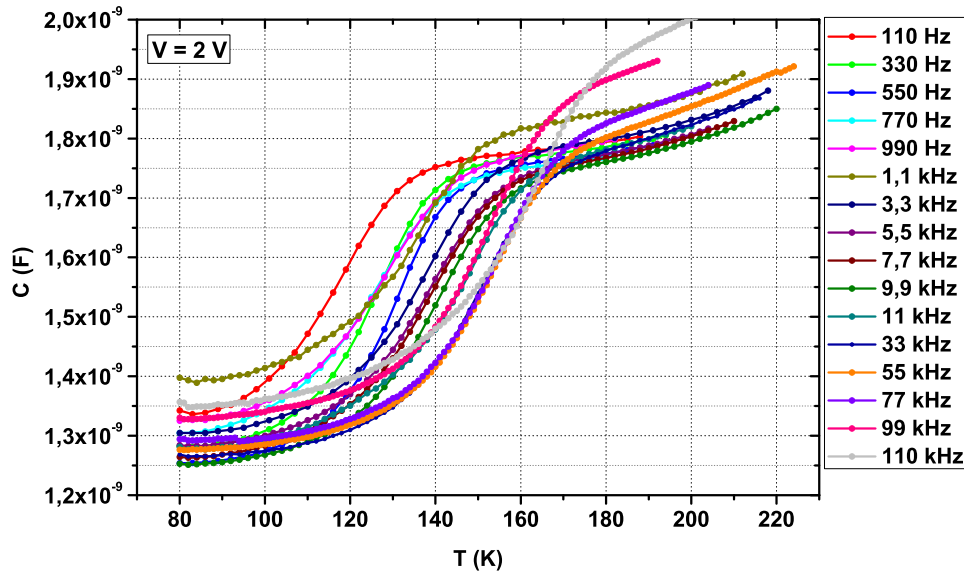
Por tanto le toca el turno a la muestra ML, correspondiente al último tipo de los tres considerados: ml-Si. El procedimiento a seguir en su caracterización no presentará diferencias sustanciales con respecto a las otras dos muestras.

En primer lugar se realizarán una serie de barridos en temperatura asociados a la técnica TAS, con una polarización de 0.5 V, y valores de frecuencia entre 77 Hz y 33 kHz, que nos proporcionan el plot de Arrhenius de la Figura 5.19. De él se obtiene una Energía de Activación de 224 meV y una Sección de Captura de  $4.34 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ .

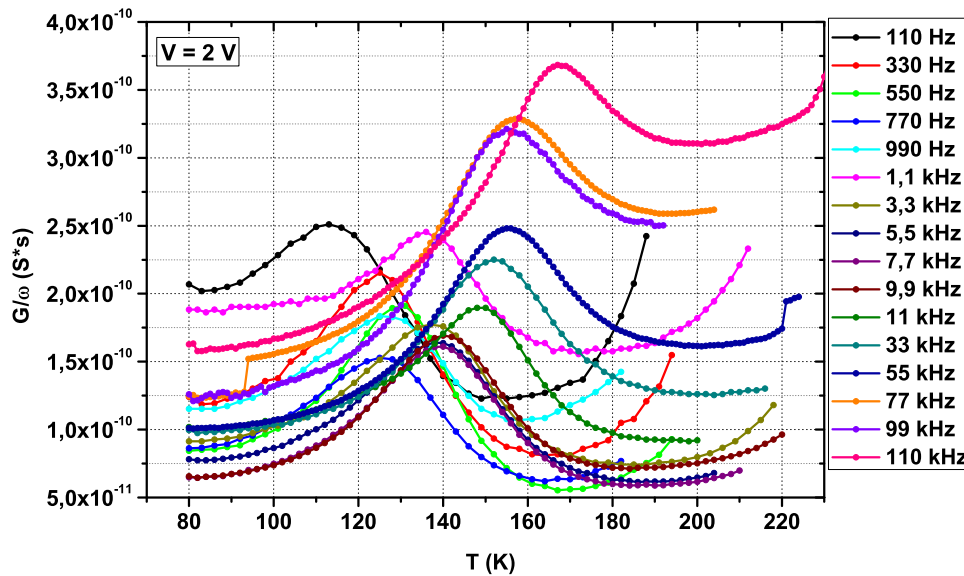


**Figura 5.19:** Representación en plot de Arrhenius de las constantes de emisión del nivel profundo presente en ML para una polarización de 0.5 V.





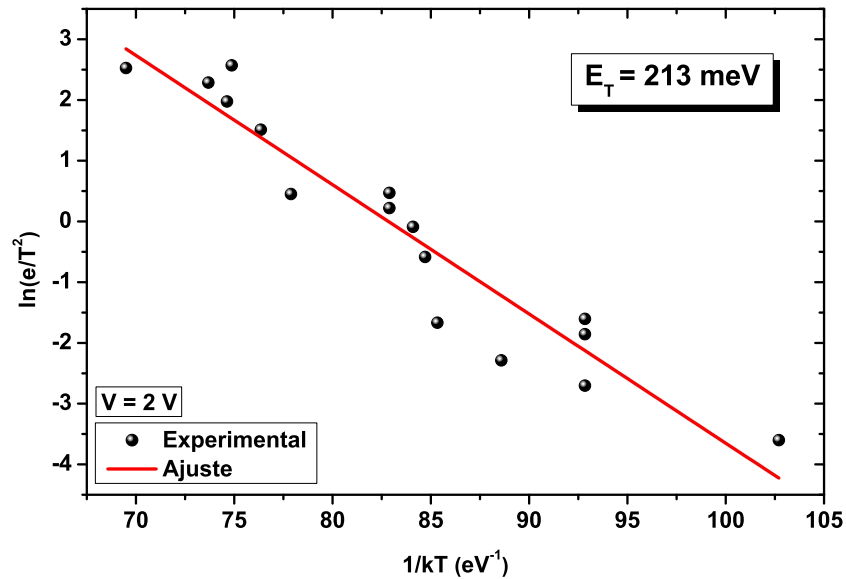
(a) Curvas de capacidad frente a temperatura.



(b) Curvas de conductancia frente a temperatura.

**Figura 5.20:** Familia “completa” de curvas de capacidad y conductancia frente a temperatura para ML con una polarización de 2 V.

La repetición de la medida para diferentes polarizaciones arroja resultados en el mismo sentido que la primera de ellas. Una única tendencia con Energías de Activación entre 218 meV y 258 meV, y valores para la Sección de Captura entre  $4.34 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  y  $2.70 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Estos valores son tales que efectivamente podemos ver el paralelismo con los obtenidos para aquel comportamiento novedoso que nos proporcionaba QM en algunos casos. Sin embargo, para estas muestras es importante no olvidar el rango de temperaturas en el que se sitúan los máximos de las características G-T: 113 K a 184 K; que es ligeramente inferior que para la muestra MC e incluso la QM. La colección completa de resultados con sus correspondientes polarizaciones aparecen detallados en la Tabla 5.2.



**Figura 5.21:** Representación en plot de Arrhenius de las constantes de emisión del nivel profundo presente en ML para una polarización de 2 V.

Finalmente, volvemos a usar la estrategia de realizar una medida TAS con un elevado número de valores de frecuencia de señal alterna. La polarización elegida en este caso fue de 2 V. Esto nos da las características que podemos ver en la Figura 5.20, que tomando los máximos de las curvas G-T, convirtiéndolos a valores para la constante de emisión y representándolos en plot de Arrhenius desembocan en la Figura 5.21. Queda así confirmada la presencia de una única tendencia, algo que ya sugerían las medidas anteriores. La Energía de Activación asociada a esta única tendencia sería de 213 meV, en la línea de los valores obtenidos hasta ahora, mientras que para la Sección de Captura el valor es de  $2.55 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ , también en esa línea.

Por lo tanto, para concluir con las muestras ml-Si, diremos que muestran un comportamiento propio (diferente al de las muestras mc-Si) tanto en rango de temperatura, Energía de Activación, así como Sección de Captura. Siendo el de las qm-Si, en cierto modo, mixto entre el de éstas y el de las mc-Si. También podríamos decir que existen similitudes entre los resultados obtenidos para estas muestras y los obtenidos para la Tendencia 1 de las muestras mc-Si, tanto en valores de energía como en Sección de Captura. Incluso el ruido en las medidas les es común.

Hasta ahora no hemos mencionado nada sobre otra característica importante de los defectos/impurezas que pudieran existir en las muestras: su Concentración. Valiéndonos de la Ecuación 3.4, y fijándonos en este caso en las características C-T, más concretamente en el salto de capacidad entre baja y alta temperatura, concluimos que la Concentración será del orden de entre 0.8 y 3.2 veces el dopado. Fijándonos en los valores de dopado comentados en la Sección 5.1 nos moveríamos en unas Concentraciones de entre  $3.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  y  $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Valores ciertamente elevados<sup>3</sup> pero cuyo análisis posponemos para más adelante.

<sup>3</sup>Hay que hacer notar que la estructura doble *Schottky* podría estar sobredimensionando el valor de esta concentración. Tanto por el hecho de estar caracterizando en dos ZCEs al mismo tiempo, como por que la tensión utilizada para los cálculos realmente se esté repartiendo entre éstas.

Presentados los resultados experimentales más importantes de esta línea de investigación, abundaremos en la sección siguiente en la interpretación que se les pueda dar a éstos.

## 5.3. Discusión

Con los resultados experimentales en la mano es momento ahora de indagar sobre la naturaleza u origen de los niveles profundos detectados. Genéricamente hablando, tendremos que determinar qué defectos presentes en el sustrato son los responsables de la aparición de dichos niveles. Esta tarea puede abordarse considerando por separado los dos grandes grupos de defectos en que, a grandes rasgos, podemos clasificarlos: impurezas/defectos puntuales y defectos estructurales extensos. Será la puesta en común de ambos lo que culmine esta discusión y sirva como antesala a las conclusiones finales.

### 5.3.1. Defectos e impurezas puntuales

Existen infinidad de defectos e impurezas puntuales que podríamos encontrar en los sustratos de nuestras muestras. Sin embargo, de acuerdo a la bibliografía existente relativa a este tema, el conjunto de defectos puntuales e impurezas que podremos encontrar en sustratos de esta naturaleza, dado su proceso de fabricación, serían: átomos de hierro [8,9], átomos de carbono y de oxígeno [10,11], átomos de boro [12,13] (por ser sustratos p-Si dopados con boro), vacantes en diferentes configuraciones y los complejos que puedan resultar de la combinación de éstos [6,14].

#### Impurezas de hierro

El proceso de fabricación de las muestras hace inevitable que éstas queden contaminadas con hierro procedente del propio crisol donde se realiza el crecimiento de los lingotes [15]. En principio pueden aparecer en dos configuraciones: en posiciones sustitucionales de la red atómica ( $Fe_s$ ) o como intersticial ( $Fe_i$ ).

A la primera configuración algunos trabajos le asocian Energías de Activación de  $E_c - 0.41$  eV [16] y  $E_c - 0.35$  eV [1]. Niveles fuera de nuestro alcance de detección. Además, según [14] para esta configuración no existe evidencia experimental. Por lo tanto no vamos a considerarlo como candidato a responsable de los resultados obtenidos experimentalmente.

La segunda configuración, por contra, sí va a ser un candidato factible, ya que presenta algunos valores acordes con nuestros resultados experimentales. Por ejemplo, tenemos que [17] asigna al  $Fe_i$  un nivel de energía de  $E_v + 0.380$  eV, similar a ciertos valores experimentales. Sin embargo, la Sección de Captura que le asigna es de tan solo  $7 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>. Bastante conforme con esto estaría [9] con una energía de  $E_v + 0.375$  eV y una Sección de Captura de  $2 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>. También [16,18] estarían de acuerdo con este nivel de energía proporcionándonos el valor de  $E_v + 0.370$  eV. El valor  $E_v + 0.375$  eV vuelve a ser mencionado en [14] junto con valores para la Sección de Captura de entre  $10^{-17}$  y

$10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. Finalmente [1] introduce unos valores un poco diferentes,  $E_v + 0.300$  eV y  $E_v + 0.230$  eV con una Sección de Captura de  $5 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>.

En conclusión, mucha de la bibliografía confirma la presencia de un nivel profundo en torno a 375 meV respecto de la BV, debido a átomos de Fe<sub>i</sub>, que se aproxima bastante a los valores obtenidos para la Tendencia 2 de MC, pero cuyos valores para la Sección de Captura difieren bastante. Sin embargo, [1] proporciona un valor de energía (230 meV) y una Sección de Captura ( $5 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>) que se ajustan muy bien a los obtenidos para ML. Para nuestro caso el Fe<sub>s</sub> parece que puede ser descartado.

### Complejo hierro intersticial con boro sustitucional

Debido a la presencia del hierro contaminante y del boro dopante, el complejo de impurezas que primero se nos viene a la cabeza es el que podrían formar un átomo de hierro con uno de boro (FeB). De acuerdo con [14] los átomos de hierro intersticiales (descarta la existencia de hierro sustitucional) pueden existir en dos configuraciones: una neutra (Fe<sub>i</sub><sup>0</sup>) y otra ionizado positivamente (Fe<sub>i</sub><sup>+</sup>). Cuando el Nivel de Fermi se encuentra por debajo de  $E_v + 0.360$  eV la configuración que domina es la Fe<sub>i</sub><sup>+</sup>. Para nuestras muestras, el Nivel de Fermi, con los dopados especificados, no superará el valor  $E_v + 0.250$  eV (en el peor de los casos), de modo que para el hierro intersticial podemos suponer el estado Fe<sub>i</sub><sup>+</sup>. Teniendo en cuenta la ionización del boro negativamente, por su condición de dopante aceptador, estos iones sustitucionales son capaces de atrapar iones de hierro intersticial, debido a las interacciones coulombianas surgidas, y formar el complejo Fe<sub>i</sub><sup>+</sup>-B<sub>s</sub><sup>-</sup> [13].

Este complejo está bastante bien documentado y establece dos niveles de energía en el gap del silicio. Uno de ellos en  $E_v + 0.100$  eV, avalado por [1, 13, 14, 18–20], mientras que el segundo se sitúa entre  $E_c - 0.230$  eV y  $E_c - 0.290$  eV [14, 17, 20].

Pero pese a ser tan evidente su posible presencia en nuestras muestras, nos vemos obligados a descartarlo. La razón: la incapacidad de nuestra técnica de medida de detectar los niveles de energía a los que da lugar este complejo. La técnica TAS está restringida en su detección a posiciones en el gap situadas entre la mitad de éste y la posición del Nivel de Fermi. Puesto que  $E_c - 0.290$  eV estaría por encima de la mitad del gap nuestra técnica sería incapaz de detectarlo. Para el caso de  $E_v + 0.100$  eV el problema es que el Nivel de Fermi se situaría (en el mejor de los casos) en torno a este valor quedando excluido el nivel de la zona de detección.

### Complejos de hierro, carbono y oxígeno

Al parecer, además del hierro, la presencia de átomos de carbono y oxígeno en las obleas de silicio es inherente al proceso de fabricación. Para el oxígeno podemos encontrar concentraciones de entre  $3 \cdot 10^{16}$  y  $7.8 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, mientras que para el carbono entre  $5 \cdot 10^{16}$  y  $1 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> [11, 14, 21]. Además, atendiendo a la documentación existente, su presencia en forma de niveles permitidos dentro del gap se da cuando forman complejos de algún tipo. A continuación detallamos los más comunes.

Por un lado tenemos el complejo que un átomo de hierro puede formar con uno de

oxígeno (FeO). Ciertamente no hay demasiada información sobre él, y la que hay es contradictoria. Según dicen [14, 19], el FeO introduce un nivel en  $E_v + 0.330$  eV. Sin embargo, en [16, 18] se niega esta posibilidad. Por tanto, pese a que el nivel de energía se encuentra dentro del rango de valores obtenido experimentalmente, la falta de resultados sólidos hace que no tengamos en consideración este tipo de defecto.

Por otro lado tenemos el complejo que pueden formar un átomo de hierro y uno de carbono (FeC). Cuyas consideraciones no distan demasiado de las hechas para el FeO. En [14] no se infiere asociación alguna del hierro con el carbono (pese a las Concentraciones presentes de ambos en las muestras). Tampoco obtiene tales resultados [16] para el hierro intersticial con carbono sustitucional, aunque sí determina los niveles profundos en  $E_v + 0.670$  eV y  $E_c - 0.440$  eV para el hierro intersticial en conjugación con el carbono intersticial, que en cualquier caso quedarían fuera del alcance de nuestra técnica. Así que, por motivos similares al caso del FeO no tendremos en cuenta este complejo.

Restan múltiples combinaciones de estos elementos como las de carbono con carbono o carbono con oxígeno [10, 11], entre otras, que tampoco tendremos en consideración por la ausencia de información fiable y contrastada sobre sus propiedades electrónicas.

Resumiendo, pese a la clara presencia que suelen tener en las muestras el carbono y el oxígeno, determinamos que los complejos que forman no parece que sean los responsables de los niveles que detectamos en nuestras medidas.

### Complejos de hierro con vacantes

Otra posibilidad de asociación de los átomos de hierro es con defectos estructurales puntuales como son las vacantes (FeV). Por ejemplo, para el nivel asociado al hierro intersticial en [9] ( $E_v + 0.375$  eV) esta misma referencia abre la posibilidad a que se deba a este tipo de complejos. Por su parte [12] apoya esta conclusión incluyendo la atracción entre el  $Fe_i^+$  cargado positivamente y las vacantes cargadas negativamente como argumento para la defensa de la existencia de este tipo de defecto. También [14] se suma a postular a FeV como un candidato real a defecto complejo dentro de los sustratos de silicio. En este último caso la deducción de su existencia surge de un intento por buscar complejos de hierro con carbono, intento que resulta infructuoso como ya se comentó anteriormente.

Por su parte [16] calcula para este defecto una energía de  $E_v + 0.350$  eV que estaría dentro del conjunto de valores experimentales. También [13] asocia un valor de  $E_v + 0.330$  eV para la Energía de Activación y  $3 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup> para la Sección de Captura a un defecto relacionado con átomos hierro que, finalmente, vincula al FeV.

Una alternativa es que el hierro se asocie no con una vacante sino con una vacante doble, es decir, una divacante (FeV<sub>2</sub>). En [16] se contempla esta posibilidad que avala con resultados experimentales (DLTS), que le asignan un nivel de energía de  $E_v + 0.184$  eV, y resultados teóricos, siendo en este caso el valor  $E_v + 0.250$  eV. Configuración que también contempla [13].

A estas alturas parece más o menos claro que la asociación de los átomos de hierro con vacantes presentes en la estructura cristalina de las muestras es una posibilidad a tener en cuenta para nuestros resultados. Establecen niveles de energía acordes y la Sección de

Captura se encuentra entre algunos de los valores obtenidos. Abundaremos más en ello en las conclusiones finales.

## Complejos de boro y boro con oxígeno

Finalmente, vamos a tratar un conjunto de posibles complejos, asociados al boro, que podemos considerar relevantes. Por un lado, complejos que átomos de boro forman con otros átomos de boro. Por otro, complejos que el boro forma con el siempre presente oxígeno (BO).

Los complejos BO introducen uno de los centros de recombinación más efectivos, según [21], y que [6] sitúa en la energía  $E_v + 0.330$  eV con una Sección de Captura de  $1.65 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. En el caso de [10] vemos que es más partidario de una asociación tipo  $BO_n$  (con n del orden de 5), es decir, un complejo más pesado, pero para el que no es capaz de acotar suficientemente su Energía de Activación. Por último, [22] se decanta más por un complejo de boro sustitucional con dos átomos de oxígeno intersticial, cuya energía de activación sería  $E_c - 0.410$  eV [23], fuera de nuestro alcance. En [24] se trata este complejo en profundidad y se le responsabiliza de la Degradación Inducida por Luz (*Light-Induced Degradation*, LID) [2].

Respecto a los complejos que el boro forma consigo mismo, en [25] se apuesta por una configuración boro intersticial con boro sustitucional ( $B_iB_s$ ) que introduce un nivel profundo en  $E_v + 0.320$  eV.

Dado lo heterogéneo de los resultados para BO y de lo escaso de éstos para  $B_iB_s$  desestimaremos como candidatos para explicar nuestros resultados a este tipo de complejos.

### 5.3.2. Defectos estructurales extensos

Nos adentramos aquí en un mundo complejo en el que podemos encontrar infinidad de formas en las que se puede romper la periodicidad de una red cristalina de átomos, como nos muestra [26]. Para nuestros intereses nos vamos a quedar un paso por detrás y distinguiremos únicamente entre dos grandes grupos de defectos extensos: fronteras de grano (FGs) y dislocaciones (que usualmente son las consideradas como responsables de los denominados defectos intragrano<sup>4</sup> [28]).

Centrándonos en las dislocaciones, el análisis que nos interesa de éstas es su modelización eléctrica. Según nos dice [29] la ruptura de la periodicidad de la red da lugar a la aparición de enlaces sin saturar (*dangling bonds*) a lo largo de ésta. Estos enlaces sin saturar crean en p-Si niveles donadores en el gap que capturan huecos. Tal acumulación de carga positiva curva las bandas de modo que en el entorno de la dislocación aparece una ZCE cargada negativamente debida a los iones de los dopantes.

Por su parte, el análisis que podemos hacer sobre las FGs es doble. Según [26], estas estructuras no son más que una colección de dislocaciones a lo largo de la región en la que se produce el cambio de una orientación cristalina a otra. En este caso tendríamos, a

---

<sup>4</sup>Otro tipo de estos defectos intragrano serían las fronteras de subgrano [27] para las que no entraremos en detalle.

lo largo de la FG, un solapamiento de las ZCEs de las diferentes dislocaciones. Por otra parte, para [30] lo que tenemos en la región de la FG es un continuo de niveles de energía en el gap, tanto aceptadores como donadores, que para p-Si abundan en su configuración neutra y con carga positiva, respectivamente. Esto resulta en que la acumulación de carga positiva, nuevamente, curva la bandas dando lugar a una ZCE en el entorno de la FG. Es decir, cualquiera de las dos modelizaciones conducen a un mismo resultado: en el entorno de la FG aparece una ZCE cargada negativamente.

Por lo tanto, a grandes rasgos y visto lo visto, tanto las dislocaciones como las FGs tienen un comportamiento electrónico esencialmente igual.

Como ya vimos, el estudio de la producción de sustratos ml-Si (que lleva añadida la producción de qm-Si) busca la reducción drástica de este tipo de defectos mejorando así la estructura cristalográfica de las muestras frente a los mc-Si. Más adelante veremos si este objetivo se cumple y qué implicaciones tiene esta forma de intentar producir obleas de silicio cristalino.

### 5.3.3. Puesta en común de los dos tipos de defectos

Tenemos de una parte el análisis de los defectos o impurezas puntuales que pueden estar presentes en nuestras muestras, de la otra los dos tipos más importantes de defectos extensos que nos podemos encontrar en una red cristalina de silicio. La pregunta ahora es: ¿existe entre estos dos grandes tipos de defectos alguna relación que pueda dar una explicación plausible a los resultados obtenidos experimentalmente? Veamos.

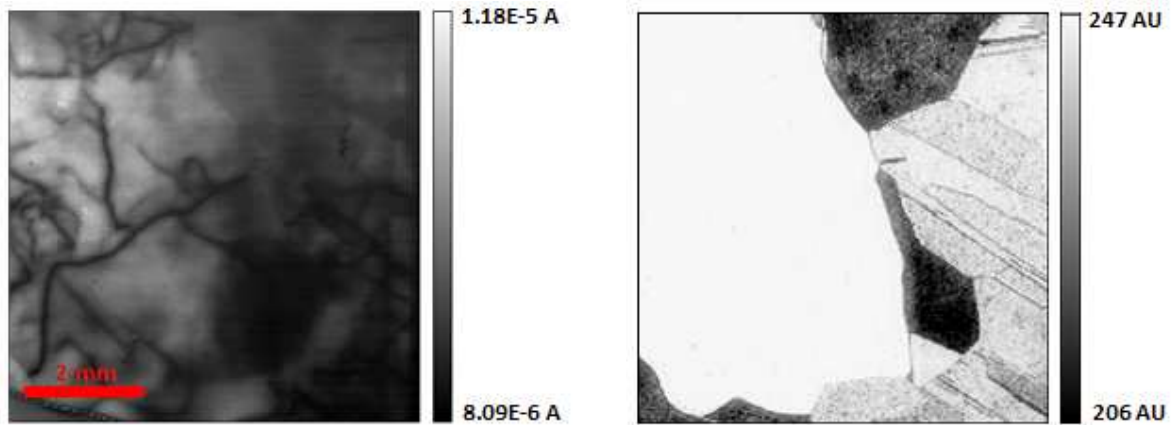
En la bibliografía parece dominar un concepto: la decoración de los defectos extensos con impurezas [11, 31], y más concretamente con impurezas de hierro [8, 32]. Es decir, los átomos de hierro presentes en el sustrato tienen tendencia a segregarse y precipitar en estas regiones, lo cual da lugar a la aparición de atmósferas de impurezas en torno al defecto [28, 29, 33]. Según [26, 34, 35] es este hecho el que hace activos, recombinatoriamente hablando, a los defectos extensos. Dependiendo tanto de la decoración como de la propia estructura del defecto esta actividad será mayor o menor [31, 36]. Luego parece que las conclusiones que obtengamos van a involucrar a ambos tipos de defectos así como sus interacciones.

Dicho esto, podemos servirnos de los mapas LBIC y de luz reflejada<sup>5</sup> (utilizando para la excitación un láser de  $\lambda = 830$  nm y 40 mW de potencia óptica) para determinar qué tipos de defectos extensos existen en las muestras, en qué cantidad y cuál es su actividad recombinatoria.

Para la muestra MC tendríamos los mapas LBIC y de luz reflejada de las Figuras 5.22(a) y 5.22(b), respectivamente. Lo primero que podemos observar es que las líneas oscuras en el mapa LBIC (regiones de alta recombinación) no coinciden necesariamente con las FGs reveladas en el mapa de luz reflejada. Esto indica que tendremos algunas FGs eléctricamente activas, y por tanto con alta actividad recombinadora, mientras que otras no lo serán. También aparecen líneas oscuras en el mapa LBIC que no coinciden con FGs. Corresponderían a defectos intragano, como las dislocaciones, eléctricamente activos [3, 37, 38].

---

<sup>5</sup>Cedidos por el Dr. Benito Moralejo del grupo GdSoptronlab.

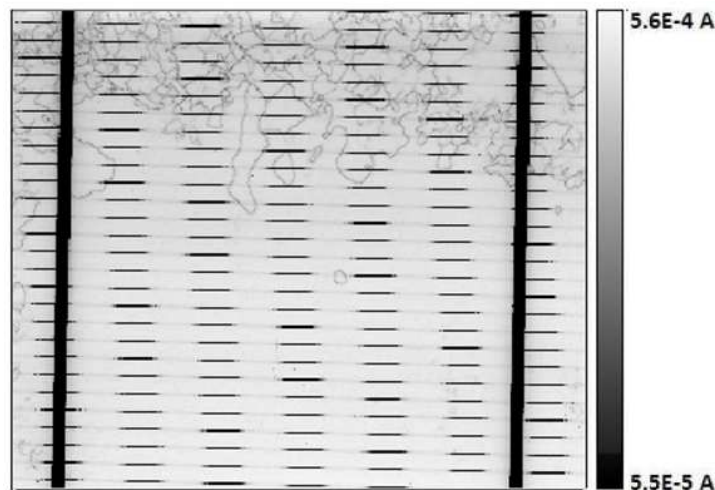


(a) Mapa LBIC.

(b) Mapa de luz reflejada.

**Figura 5.22:** Mapas LBIC y de luz reflejada para la muestra MC.

Para el caso de la muestra ML tendríamos el mapa LBIC de la Figura 5.23 (no se incluye el mapa de luz reflejada ya que no mostraría ninguna información interesante por la ausencia de FGs en este tipo de sustratos). Esperaríamos para estas muestras un mejor comportamiento, que mostrara una estructura cristalina de mayor calidad, que para las mc-Si, desde el punto de vista que son una mejora de éstas. Sin embargo, pese a que la ausencia de FGs es un hecho, la presencia de defectos intragrano activos es considerable, mostrándonos una calidad cristalográfica inferior a lo esperado, que da lugar a regiones de alta actividad recombinatoria [3, 39].

**Figura 5.23:** Mapa LBIC para la muestra ML.

Esta actividad, en todo caso, vendrá determinada, como ya comentamos anteriormente, tanto por la estructura del defecto extenso en cuestión como por su grado de decoración.

Para finalizar esta sección destacaremos el hecho de que tanto las muestras mc-Si como las ml-Si adolecen de la presencia de defectos extensos activos que pone de manifiesto



su estado decorado. Esto motiva que las conclusiones giren en torno a la idea de que los resultados experimentales obtenidos tienen su justificación en la forma en que estos defectos extensos se relacionan con las impurezas puntuales.

## 5.4. Conclusiones

Presentado todo lo anterior, trataremos de extraer unas conclusiones que den un sentido a todo el trabajo desarrollado en esta línea de investigación.

Por una parte. La muestra MC tiene asociado un nivel profundo entre 324 y 355 meV. La muestra QM, para una polarización de -2 V, lo tendría en 373 meV. Estos valores parecen ajustarse a los de los defectos  $Fe_i$  y  $FeV$ . Sus Secciones de Captura se encontrarían en los órdenes de entre<sup>6</sup>  $10^{-13}$  y  $10^{-11}$   $cm^2$ , muy grandes para los defectos propuestos. Sin embargo, si consideramos que los defectos puntuales pudieran haber precipitado hacia los defectos extensos (el  $Fe_i$  con su ya presentada configuración con carga positiva podría sentirse atraído hacia la ZCE negativamente cargada de una FG o una dislocación) este valor de la Sección de Captura puede estar representando que estos últimos dotarían de esta capacidad de atrapamiento de portadores dejando, en principio, inalterada su particular Energía de Activación. Es más, teniendo en cuenta las bajas concentraciones de  $Fe_i$  (dada su baja solubilidad sólida en silicio) que afirman [9,17,40–42] (entre  $10^{11}$  y  $6 \cdot 10^{14}$   $cm^{-3}$ ) frente a nuestros valores experimentales, podría esperarse que se debiera a que con nuestra técnica estuviéramos detectando todo el hierro presente en la muestra, incluso el que ha precipitado. La idea de que en estos estudios únicamente se esté cuantificando el hierro intersticial proviene de [40–42], en los que se menciona expresamente que cuando el hierro precipita la concentración detectada para éste decrece. En definitiva, el hierro precipitado en defectos extensos parece la mejor opción para este nivel.

Por otra parte. La muestra ML presenta su nivel profundo entre 218 y 258 meV. La muestra QM tiene asociados los valores 271 y 291 meV. También la Tendencia 1 de MC ajusta los valores 251 meV y 171 meV (más alejado quizás por tener un ajuste peor). Estos valores son coherentes con los presentados por [1] para el hierro intersticial. Incluso el valor que esta referencia propone para la Sección de Captura ( $5 \cdot 10^{-15}$   $cm^2$ ) es similar a los obtenidos experimentalmente para estos casos (en el orden de entre  $10^{-15}$  y  $10^{-14}$   $cm^2$ ). Concretamente para ML y polarizaciones de 0.5 V y 2 V, los valores son prácticamente idénticos. También serían coherentes, con estos valores de energía, los presentados para el complejo  $FeV_2$ . Podría parecer que aun con todo nos fallarían los valores de concentración medidos, ya que en este caso no parece que el hierro precipitado sea el responsable de estos resultados. Sin embargo, no es descabellado pensar, a la vista de las medidas LBIC, que el hierro precipitado siga existiendo, sólo que predomina su versión intersticial o apareada con una divacante. De este modo la concentración daría cuenta de todo el hierro presente en la muestra, mientras que las propiedades que destacarían (Energía de Activación y Sección de Captura) serían las del hierro como contaminante puntual.

Quedarían aquí un par de ideas en el aire. Una de ellas es la presencia de la muestra

---

<sup>6</sup>Esta variación en dos órdenes de magnitud se podrían deber a las dificultades presentadas por [1] para el cálculo de la Sección de Captura por la presencia en la expresión para la constante de emisión de factores degenerados y términos de entropía.

QM en ambas familias de resultados. Dado que las muestras qm-Si son muestras ml-Si con propiedades cristalográfica propias de muestras mc-Si, puede tener sentido que al variar la polarización, y por tanto la región explorada con nuestra técnica, veríe la respuesta de la muestra y en consecuencia los resultados. La otra idea es el hecho de que en la muestra MC un único máximo en las curvas G-T conduzca a dos niveles profundos. Una interpretación alternativa podría ser que la precipitación del hierro en los defectos extensos distorsionara la Sección de Captura de tal modo que no fuera constante sino que variara con la temperatura, en determinado rango de esta magnitud, como sugieren [1,13]. De este modo tendríamos un único nivel profundo con esta interesante propiedad. Aunque la obtención, para una polarización de 1 V, de una única tendencia (Tendencia 2) nos puede hacer pensar más en un nivel que domina para el rango bajo de temperaturas y el otro para el rango alto, pudiendo el primero (Tendencia 1) aparecer o no según la polarización, en la misma línea que lo defendido para QM.

Para concluir, restaría hacer mención al efecto de estos resultados sobre la eficiencia. A priori las células solares basadas en sustratos ml-Si obtendrían eficiencias de hasta el 17.3 % [2], e incluso del 18.28 % [42], que establecería la mejora de eficiencia respecto a mc-Si en un 1.0-1.5 %. Lo cual podría considerarse una mejora moderada. Sin embargo este resultado tiene un pequeño matiz. De acuerdo con [2], las obleas de tipo ml-Si admiten un tipo de ataque superficial alcalino que reduce su reflectancia (respecto al de tipo ácido), ataque que sobre las obleas mc-Si, por su naturaleza cristalográfica, no puede aplicarse. Por tanto, en igualdad de condiciones, este estudio sitúa la mejora de eficiencia en tan solo un 0.25-0.3 %. La mejora podría deberse a que en las muestras mc-Si tenemos un nivel más profundo que no se manifiesta en las ml-Si, siendo éste un centro con mayor capacidad recombinadora. El que esta mejora sea tan pequeña lo atribuiríamos a que aun así la cantidad de hierro en el ml-Si que está provocando esta recombinación no dista demasiado del que lo hace en el mc-Si.

# Bibliografía

- [1] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization. Second edition.* John Wiley & Sons, 1998.
- [2] X. Gu, X. Yu, K. Guo, L. Chen, D. Wang, and D. Yang. Seed-assisted cast quasi-single crystalline silicon for photovoltaic application: Towards high efficiency and low cost silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101:95–101, 2012.
- [3] B. Moralejo. *Desarrollo y optimización de sistemas de corrientes inducidas ópticamente e imagen de luminiscencia para la caracterización de células fotovoltaicas.* PhD thesis, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2013.
- [4] J. Domínguez, J. Mass, B. Moralejo, O. Martínez, J. Jiménez, A.M. Ardila, and V. Parra. Influence of different surface treatments on multicrystalline silicon wafers for defect characterization by LBIC. *Journal of Materials Science*, 47:5470–5476, 2012.
- [5] H.S. Reehal, M.P. Lesniak, and A.E. Hughes. Application of DLTS to silicon solar cell processing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29:934–938, 1996.
- [6] A. Ali, T. Gouevas, M.A. Hasan, S.H. Zaidi, and M. Asghar. Influence of deep level defects on the performance of crystalline silicon solar cells: Experimental and simulation study. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95:2805–2810, 2011.
- [7] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, and H.W. Schock. Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 80(8):4411–4420, 1996.
- [8] A.A. Istratov, H. Hieslmair, and E.R. Weber. Iron contamination in silicon technology. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 70:489–534, 2000.
- [9] H. Hamadeh and R. Darwich. DLTS properties of iron defects in crystalline silicon used in solar cells. *Materials Science and Engineering B*, 113:166–169, 2004.
- [10] M. Asghar, M. Zafar Iqbal, and N. Zafar. Study of alpha-radiation-induced deep levels in p-type silicon. *Journal of Applied Physics*, 73:4240–4247, 1993.
- [11] I. Capan, V. Borjanovic, and B. Pivac. Dislocation-related deep levels in carbon rich p-type polycrystalline silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91:931–937, 2007.
- [12] B.D. Choi, D.K. Schroder, S. Kovesnikov, and S. Mahajan. Latent iron in silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40:L915–L917, 2001.

- 
- [13] D. Abdelbarey, V. Kveder, W. Schröter, and M. Seibt. Light-induced point defect reactions of residual iron in crystalline silicon after aluminum gettering. *Journal of Applied Physics*, 108:043519–043524, 2010.
- [14] A.A. Istratov, H. Hieslmair, and E.R. Weber. Iron and its complexes in silicon. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69:13–44, 1999.
- [15] L.J. Geerligs and Daniel Macdonald. Dynamics of light-induced FeB pair dissociation in crystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 85(22):5227–5229, 2004.
- [16] S.K. Estreicher, M. Sanati, and N. Gonzalez Szwacki. Iron in silicon: Interactions with radiation defects, carbon, and oxygen. *Physical Review B*, 77:125214, 2008.
- [17] D.H. Macdonald, L.J. Geerligs, and A. Azzizi. Iron detection in crystalline silicon by carrier lifetime measurements for arbitrary injection and doping. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1021–1028, 2004.
- [18] S.D. Brotherton, P. Bradley, and A. Gill. Iron and the iron-boron complex in silicon. *Journal of Applied Physics*, 57:1941–1943, 1985.
- [19] K. Wunstel and P. Wagner. Iron-related deep levels in silicon. *Solid State Communications*, 40:797–799, 1981.
- [20] M. Sanati, N. Gonzalez Szwacki, and S.K. Estreicher. Interstitial Fe in Si and its interactions with hydrogen and shallow dopants. *Physical Review B*, 76:125204, 2007.
- [21] J. Schmidt and A. Cuevas. Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon. *Journal of Applied Physics*, 86(6):3175–3180, 1999.
- [22] J. Adey, R. Jones, D.W. Palmer, P.R. Briddon, and S. Öberg. Degradation of boron-doped Czochralski-grown silicon solar cells. *Physical Review Letters*, 93(5):055504, 2004.
- [23] S. Rein and S.W. Glunz. Electronic properties of the metastable defect in boron-doped Czochralski silicon: Unambiguous determination by advanced lifetime spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 82(7):1054–1056, 2003.
- [24] J. Schmidt and K. Bothe. Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon. *Physical Review B*, 69:024107, 2004.
- [25] A.G.M. Das, C. Nyamhere, F.D. Auret, and M. Hayes. A comparative study of electronic properties of the defects introduced in p-Si: (i) during electron beam deposition of Ti/Mo, (ii) by proton irradiation, and (iii) by electron irradiation. *Surface & Coatings Technology*, 203:2628–2631, 2009.
- [26] W. Seifert, G. Morgenstern, and M. Kittler. Influence of dislocation density on recombination at grain boundaries in multicrystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 8:1687–1691, 1993.

- [27] A. Jouini, D. Ponthenier, H. Lignier, N. Enjalbert, B. Marie, B. Drevet, E. Pihan, C. Cayron, T. Lafford, and D. Camel. Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20:735–746, 2012.
- [28] H. Sugimoto, M. Inoue, M. Tajima, A. Ogura, and Y. Ohshita. Analysis of intragrain defects in multicrystalline silicon wafers by photoluminescence mapping and spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(25):L641–L643, 2006.
- [29] R.H. Glaenger and A.G. Jordan. The electrical properties of dislocations in silicon I. The effects on carrier lifetime. *Solid-State Electronics*, 12:247–258, 1969.
- [30] J. Werner and M. Peisl. Exponential band tails in polycrystalline semiconductor films. *Physical Review B*, 31(10):6881–6883, 1985.
- [31] N. Chen, S. Qiu, B. Liu, G. Du, G. Liu, and W. Sun. An optical microscopy study of dislocations in multicrystalline silicon grown by directional solidification method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13:276–280, 2010.
- [32] L.C. Kimberling and J.L. Benton. Electronically controlled reactions of interstitial iron in silicon. *Physica B & C*, 116:297–300, 1983.
- [33] P. Krenckel, P. Saring, M.A. Falkenberg, V. Kveder, and M. Seibt. Interaction of iron with extended defects in multicrystalline silicon studied by local gettering. *Energy Procedia*, 38:582–588, 2013.
- [34] K. Yang, G.H. Schwuttke, and T.F. Cizek. Structural and electrical characterization of crystallographic defects in silicon ribbons. *Journal of Crystal Growth*, 50:301–310, 1980.
- [35] V. Kveder, M. Kittler, and W. Schröter. Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior. *Physical Review B*, 63:115208, 2001.
- [36] J. Chen and T. Sekiguchi. Carrier recombination activity and structural properties of small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(10A):6489–6497, 2007.
- [37] B. Moralejo, M.A. González, J. Jiménez, S. Ponce, and V. Parra. Intragrain defects vs. grain boundaries in mc-Si solar cells: A reflectivity-coupled LBIC study. In *Proceedings of 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia (Spain)*, pages 2019–2023, 2010.
- [38] B. Moralejo, V. Hortelano, M.A. González, O. Martínez, J. Jiménez, S. Ponce-Alcántara, and V. Parra. Study of the crystal features of mc-Si PV cells by laser beam induced current (LBIC). *Physica Status Solidi C*, 8:1330–1333, 2011.
- [39] B. Moralejo, A. Tejero, V. Hortelano, O. Martínez, J. Jiménez, and V. Parra. Electrical and optical characterization of extended defects in silicon mono-cast material. *Physica Status Solidi C*, 9(10-11):2158–2163, 2012.

- 
- [40] J. Tan, A. Cuevas, D. Macdonald, T. Trupke, R. Bardos, and K. Roth. On the electronic improvement of multi-crystalline silicon via gettering and hydrogenation. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16:129–134, 2008.
- [41] R. Krain, S. Herlufsen, and J. Schmidt. Internal gettering of iron in multicrystalline silicon at low temperature. *Applied Physics Letters*, 93:152108, 2008.
- [42] I. Guerrero, V. Parra, T. Carballo, A. Black, M. Miranda, D. Cancillo, B. Moralejo, J. Jiménez, J.F. Lelièvre, and C. del Cañizo. About the origin of low wafer performance and crystal defect generation on seed-cast growth of industrial mono-like silicon ingots. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, DOI: 10.1002/pip.2344, 2012.

# Capítulo 6

## Caracterización de sustratos con Banda Intermedia

*El experimento es el único juez de la verdad científica.  
«Richard P. Feynman»*

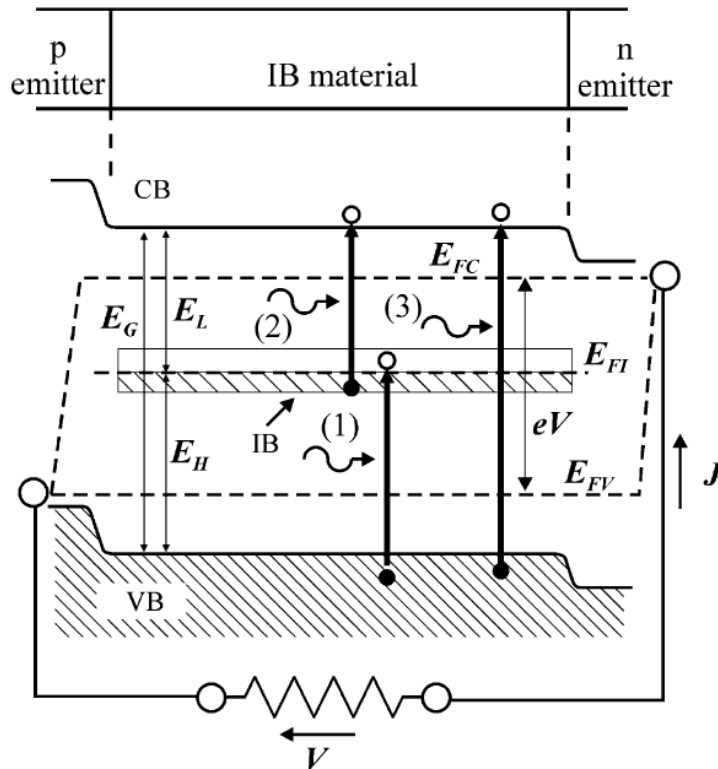
Como ya se expuso en el Capítulo 2, en el estado del arte de los dispositivos fotovoltaicos basados en semiconductores tiene una gran presencia el desarrollo de la Tercera Generación de células solares. Muchos son los caminos que toma esta Tercera Generación en la búsqueda de estructuras que rompan las limitaciones en eficiencia establecidas por Shockley y Queisser para células solares de unión pn [1]. Uno de ellos es el desarrollo de dispositivos basados en materiales con Banda Intermedia. Aprovechando una vez más la trayectoria en la caracterización eléctrica de semiconductores del GCME se inició esta tercera línea de investigación en pos de realizar una aportación en la consecución del objetivo de desarrollar dispositivos de esta naturaleza. A continuación se exponen todos los detalles.

### 6.1. Fundamento teórico

En el Capítulo 5 nos centramos en el estudio de los defectos presentes en sustratos destinados a la fabricación de células solares, debido a que es una de las causas más importantes de pérdida de eficiencia en este tipo de dispositivos. Otra de las causas es el desaprovechamiento del espectro solar debido a la no absorción de fotones con energías por debajo del ancho del gap del semiconductor que las sustenta. Será esta segunda causa en la que nos centraremos en el desarrollo de este capítulo.

De este modo, para paliar este tipo de pérdidas en eficiencia, Luque *et al.* [2] introdujeron la idea de crear una célula solar basada en un material semiconductor en el que se ha creado una banda de energía dentro de su gap, también conocida como Banda Intermedia (BI). De este modo, en este material con BI van a ser posibles hasta tres transiciones por parte de los electrones a la hora de absorber fotones. Como podemos ver en la Figura 6.1 tendríamos la convencional transición de un electrón de la BV a la BC y que involucraría

fotones con energías mayores que las del gap (3). Sin embargo, ahora tendríamos dos transiciones más: de la BV a la BI (1) y de la BI a la BC (2) [3]. Éstas, como queda de manifiesto en la figura, requieren de la absorción de fotones cuya energía será inferior al ancho del gap, por lo que también se conocen como transiciones sub-gap. Esto permite extender el rango de energías del espectro solar que la célula solar será capaz de absorber, del modo que ya mostramos en la Figura 2.16.



**Figura 6.1:** Estructura de bandas de una célula solar basada en un material con BI. (Figura tomada de [3])

Si bien Shockley y Queisser [1] establecen un límite superior en la eficiencia, para una célula de unión pn basada en un material semiconductor con  $\sim 1.1$  eV de gap (el silicio, por ejemplo), del 40.7% [2,4], para este tipo de células ascendería hasta el 63.1% para un material con un gap de 1.93 eV y la BI situada a 0.71 eV respecto de la BC [2]. Podemos ver pues que el incremento sería más que sustancial. Incluso se situaría por encima del límite hallado para células tándem de doble unión (55.9%) [5].

Dado este contexto ya se adelantó en la Sección 2.2.3 que existen múltiples posibilidades para la obtención de materiales con BI [6]. Por un lado tendríamos los materiales con puntos cuánticos (*quantum dots*) [7–9]. Por otro, aleaciones altamente desajustadas, para las que tendríamos algunos ejemplos como el GaNAsP [10,11], el ZnTeO [12,13] y el GaInNAs [14]. También tendríamos la opción de utilizar materiales implantados con altas dosis de dopantes como puede ser el  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado con nitrógeno [15]. Finalmente cabe la posibilidad de utilizar materiales implantados con altas dosis de impurezas profundas, como el silicio implantado con titanio [16], que como ya veremos será el caso de estudio de este capítulo.



Ya se mencionó que al parecer el escenario óptimo para los materiales con BI es cuando su gap es de 1.93 eV situando la BI a 0.71 eV de la BC. Es por ello que muchas de las opciones existentes, desde el punto de vista de la eficiencia teórica que se podría alcanzar con ellas, son preferibles frente al silicio. Sin embargo, huelga decir que, pese a este menor rendimiento teórico máximo, la solución basada en silicio siempre será preferible. Esto se debe a la mayor experiencia que se tiene en los procesos tecnológicos con silicio necesarios para la consecución de un dispositivo con absorción sub-gap<sup>1</sup> [17–19].

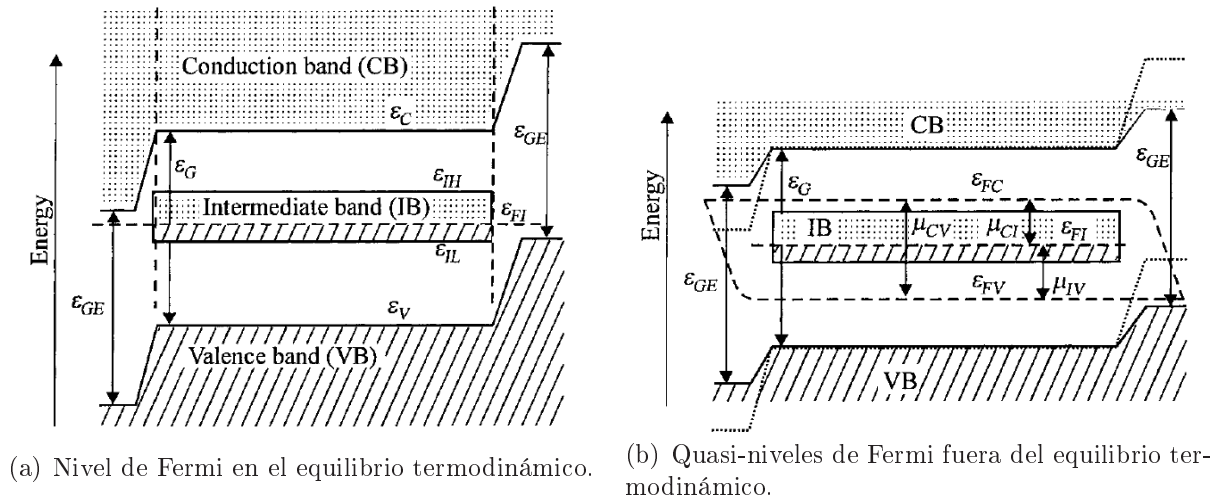
Con el objetivo en mente de obtener un material con absorción sub-gap, o material con BI, que permita fabricar una célula solar más eficiente, nos centraremos en su implementación sobre sustratos de silicio, por la razón antes expuesta. El problema radicaría ahora en la manera en cómo se puede crear esta banda dentro del gap del silicio. Es aquí donde entra en juego el llamado Límite de Mott [20]. Este límite establece un valor para la concentración de impurezas introducidas en un material de modo que pasan de manifestarse como niveles energéticos discretos en el gap y localizados, a formar una banda con estados de energía deslocalizados [21]. El valor que se da para esta concentración no es fácil de calcular, ya que la transición a que da lugar no es un proceso abrupto sino más bien una transición suave [6]. Sin embargo, tomaremos como referencia el valor  $N_T = 5.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [21].

Existen principalmente dos alternativas a la hora de introducir impurezas en silicio para obtener la BI. Por una parte podríamos introducir dopantes del grupo III o V. La ventaja que nos proporcionan es que su solubilidad sólida suele ser bastante alta, lo que facilita la introducción de la tan alta cantidad de átomos que requiere superar el Límite de Mott. Sin embargo, tiene como desventaja que la banda resultante solo se comportaría como tal a bajas temperaturas. A temperatura ambiente esta banda se fusionaría con una de las otras dos (dependiendo de si la impureza introducida es donadora o aceptadora) dando lugar al comportamiento típico de un semiconductor degenerado [16]. Por otra parte, podemos introducir átomos de elementos metálicos de transición *3d*. Estos elementos en condiciones normales introducen niveles profundos en el gap [22] que actuarían como centros de recombinación SRH [23, 24] y en consecuencia como reductores del tiempo de vida de los portadores. Esto implicaría pérdidas importantes de eficiencia en células basadas en silicio de estas características [25]. Sin embargo, al traspasar la concentración de estas impurezas el Límite de Mott, los niveles de energía introducidos dejan de comportarse como centros SRH y pasan a formar una banda, la BI [3, 21]. Como ventaja les otorgamos su capacidad de formar esta banda incluso a temperatura ambiente. Como principal desventaja tienen su reducido valor de solubilidad sólida en silicio [16], lo cual va a complicar el proceso de incorporación de las altas concentraciones de átomos mencionadas.

En nuestro caso se ha optado por el titanio como metal de transición para ser introducido como impureza profunda en el silicio [25]. Su posición en la red cristalina es intersticial [27, 28], conclusión que es avalada tanto por medidas experimentales [16], como por estudios teóricos [29], que también lo confirman como buen candidato para formar la BI. Esta BI deberá tener un carácter metálico de modo que esté semillena y haga posible las transiciones electrónicas comentadas al principio de la sección [30]. En efecto, la im-

---

<sup>1</sup>La absorción del silicio para energías por debajo de su gap no solo tiene interés desde la perspectiva del desarrollo de células solares más eficientes sino también en el desarrollo de detectores de infrarojos más baratos y fáciles de integrar [17, 18].



**Figura 6.2:** El Nivel de Fermi para el equilibrio termodinámico se divide en tres Quasi-niveles fuera de éste. (Figuras tomadas de [26])

plantación con titanio de un sustrato de silicio da lugar, cuando se sobrepasa el Límite de Mott, a una banda semillena y por tanto a un material semimetálico [26]. De este modo, su Nivel de Fermi estará “anclado” en la BI, de manera semejante a lo que ocurre en un metal (Ver Figura 6.2(a)). En condiciones fuera del equilibrio termodinámico el Nivel de Fermi se dividirá en tres Quasi-niveles (que podemos ver en las Figuras 6.1 y 6.2(b)): uno asociado a los electrones de la BC ( $E_{FC}$ ), otro a los huecos de la BV ( $E_{FV}$ ) y un tercero fijo en la BI ( $E_{FI}$ ) [3, 26, 30].

Nos quedaría ahora mostrar cómo a partir de este material con BI se podría fabricar una célula solar [31] que aproveche sus características en pos de un incremento sustancial en la eficiencia. La idea sería emparejar este material entre dos semiconductores, uno de tipo p y otro de tipo n (Ver de nuevo la Figura 6.1), que aíslen eléctricamente la BI de los contactos metálicos de modo que los electrones solo puedan ser extraídos del dispositivo tras realizar la transición completa desde la BV hasta la BC, ya sea en un solo paso o de dos veces. Este hecho es crítico en el funcionamiento de la célula, ya que si no se cumple lo que tendríamos sería una célula solar en la que al semiconductor se le ha reducido el ancho del gap sin más. De este modo tendremos que la barrera de potencial entre los terminales del dispositivo es la misma que para el caso en que el material con BI no estuviera presente. Sin embargo, se habrá incrementado la cantidad de fotones absorbidos por la célula, de modo que se incrementa la fotocorriente, y la potencia a la salida será mayor para una misma iluminación, lo cual nos da la idea de que efectivamente tendremos un dispositivo más eficiente.

## 6.2. Características físicas de las muestras

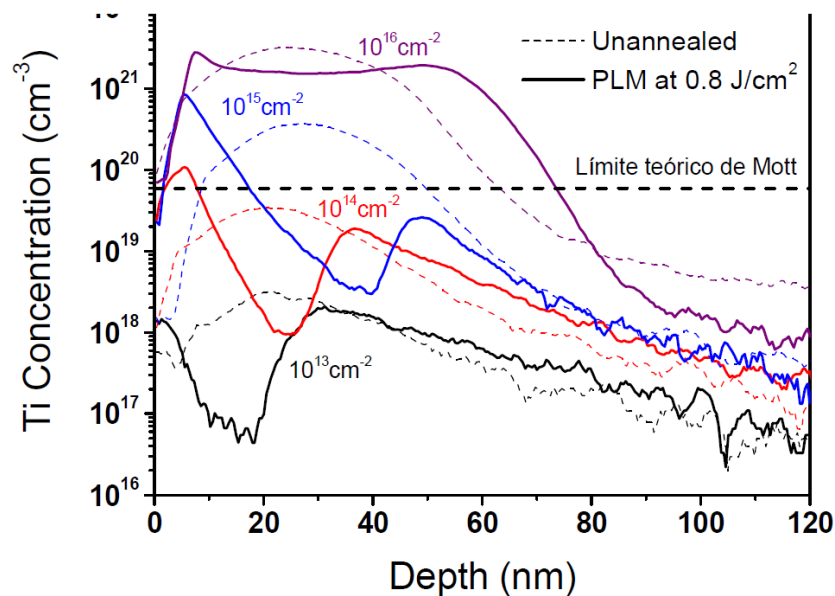
En esta ocasión las muestras utilizadas fueron cedidas por el grupo de investigación GLDM [32]. El conjunto de muestras en su totalidad parten de sustratos monocristalinos n-Si  $\langle 111 \rangle$  de 300  $\mu\text{m}$  de grosor y  $1 \times 1 \text{ cm}$  de superficie. Para estos sustratos se determinó experimentalmente que su movilidad y concentración de portadores mayoritarios a 300 K es de  $\mu_n = 1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y  $n = 2.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente.

Muestra	Dosis ( $\text{cm}^{-2}$ )
TS	-
BM1	$10^{13}$
BM2	$10^{14}$
SM1	$10^{15}$
SM2	$10^{16}$

**Tabla 6.1:** Denominación de las muestras junto con su dosis de implantación.

Para la implantación de titanio hecha sobre cada muestra el grupo GLDM utilizó el equipo *VARIAN CF3000 Ion Implanter* reformado por *Ion Beam Services* (Francia). En nuestro conjunto de muestras contaremos con una testigo que no estará implantada y con otras cuatro cuya dosis de implantación, con una energía de 30 keV, será la que viene indicada en la Tabla 6.1.

Después de la implantación es necesario realizar un recocido sobre las muestras para eliminar el daño introducido en la estructura del sustrato, debido a este proceso, de modo que recritalice [33]. El método utilizado es el *Pulsed Laser Melting* (PLM) durante 20 ns con una densidad de energía de  $0.8 \text{ J/cm}^2$ . Este proceso fue llevado a cabo por *J.P. Sercel Associates Inc.* (New Hampshire, EEUU). La elección de esta técnica en concreto se debe a la necesidad de un proceso de recristalización fuera del equilibrio que permita que el silicio sea capaz de admitir la enorme cantidad de átomos de titanio introducidos (concentraciones incluso por encima de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) siendo su solubilidad sólida en este tipo de sustratos tan baja ( $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) [16, 25, 27, 34].

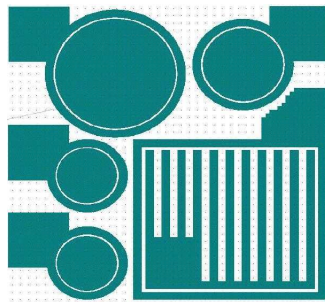


**Figura 6.3:** Perfiles de concentración de impurezas, en función de la profundidad, para cada una de las muestras. En trazo discontinuo se muestran los perfiles antes del recocido, mientras que en trazo continuo se muestran los perfiles tras este proceso. (Figura tomada de [32])

Tras estos dos procesos tecnológicos, utilizando la técnica *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy* (ToF-SIMS), podemos mostrar en la Figura 6.3 los perfiles de impurezas, en función de la profundidad, resultantes antes y después del recocido. Se ve bastante claro que las muestras con menor dosis de implantación, BM1 y BM2, no superan en ningún punto el Límite de Mott<sup>2</sup>, mientras que las de mayor dosis, SM1 y SM2, lo superan hasta una profundidad de aproximadamente 20 nm y 80 nm, respectivamente.

A la hora de realizar medidas eléctricas sobre estas muestras para su caracterización sería conveniente que se las dotara de un buen contacto óhmico en ambas caras<sup>3</sup> [32]. Para ello se siguen una serie de pasos tecnológicos que a continuación detallamos.

En el caso del contacto de la cara posterior, en primer lugar se realiza una implantación de fósforo, a través de esa misma cara, con una dosis de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  y una energía de 80 keV. Esta implantación convierte al semiconductor en las cercanías de la superficie en  $n^+$  de modo que se asegura que el contacto sea de tipo óhmico y no rectificador. Para activar estos dopantes introducidos se aplica un recocido *Rapid Thermal Annealing* (RTA) a 900 °C durante 20 s. Finalmente se deposita el metal del contacto, en este caso aluminio, mediante evaporación por cañón de electrones a baja presión.



**Figura 6.4:** Mascara utilizada para el depósito del contacto de la cara anterior de las muestras. (Figura tomada de [32])

Para el contacto de la cara anterior el primer paso es depositar la película de metal (también de aluminio) que lo formará. En este caso utilizando la máscara de la Figura 6.4 que hace accesible la muestra desde cuatro contactos de diferentes diámetros: uno de 3 mm, otro de 2 mm y dos de 1.5 mm. Tras este depósito los procesos a aplicar varían en función de la muestra que estemos considerando. En el caso de las muestras implantadas con titanio la alta concentración de este elemento cerca de la superficie anterior debería bastar para la formación de un buen contacto óhmico. Para el caso de la muestra testigo, TS, se realiza un aleado, calentando la muestra por encima de los 200 °C, lo que permite al aluminio del contacto difundirse hacia el interior del sustrato atravesando la capa de óxido que pudiera haberse formado en la superficie del silicio y dopándolo. Este proceso debería asegurar la formación de un contacto óhmico en esta cara. La razón de no aplicarlo a las muestras con titanio es que el proceso térmico que involucra podría afectar a las características estructurales y eléctricas de la capa implantada [35].

<sup>2</sup>Realmente en BM2 sí se supera ligeramente cerca de la superficie a lo largo de menos de 10 nm. Sin embargo, al ser tan al límite podría deberse al margen de error de la propia técnica de caracterización [16].

<sup>3</sup>En realidad, para nuestras técnicas, con que lo sea el contacto posterior bastaría. El anterior, sin embargo, debería ser rectificador.

Una vez las muestras están preparadas, como ya pasaba con las del Capítulo 5, es necesaria su colocación en sustratos de cobre que permitan la conexión de éstas de manera cómoda a los diferentes montajes experimentales utilizados. Podemos ver la estructura final de una de las muestras en la Figura 6.5.



**Figura 6.5:** Ejemplo de muestra colocada en el sustrato de cobre, lista para conectarse al montaje experimental deseado.

## 6.3. Resultados experimentales

Sobre el conjunto de muestras disponible aplicaremos nuestras técnicas de caracterización eléctrica tratando de desentrañar, a partir de su respuesta, a qué estructuras ha dado lugar realmente el intento de crear la BI en sustratos de silicio mediante la implantación de titanio.

Como ya se hiciera en el Capítulo 5, dividiremos los resultados en dos subconjuntos. Los obtenidos con técnicas que nos aportan una primera caracterización con curvas más “convencionales”, y los obtenidos con técnicas específicas de caracterización de defectos que tendrán mayor capacidad de darnos información sobre las configuraciones electrónicas que se han establecido en las muestras.

Los detalles de las técnicas utilizadas están desarrollados a lo largo de la Sección 3.1.

### 6.3.1. Caracterización preliminar

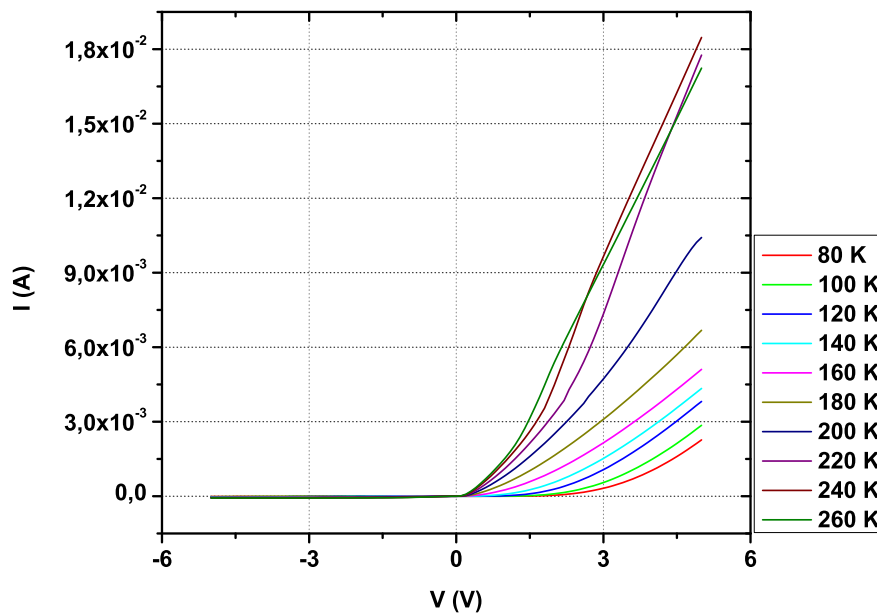
Como ya hicimos en las otras dos líneas de investigación, el primer paso para la caracterización de un conjunto de muestras fue obtener sus curvas características “convencionales”. De este modo nos haremos una idea de cuál es su comportamiento y de cuáles son los valores más adecuados para las magnitudes eléctricas a aplicar en su caracterización con técnicas más específicas. También nos darán una primera visión de las diferencias que puedan existir entre las distintas muestras por el hecho de haber sido implantadas con dosis diferentes, superándose en unas el Límite de Mott (SM1 y SM2),

quedándose por debajo en otras (BM1 y BM2) y no habiendo implantación alguna en la muestra testigo (TS).

Las características obtenidas para todas y cada una de las muestras, y que detallaremos en esta sección, son: I-V, C-V, G-V, C-f, G-f y C-V a una frecuencia de señal alterna de 1 MHz con el Capacímetro Analógico *Boonton 72B*, todas ellas para un barrido en temperatura; y adicionalmente C-V para una frecuencia de señal alterna de 10 kHz a 80 K y a temperatura ambiente.

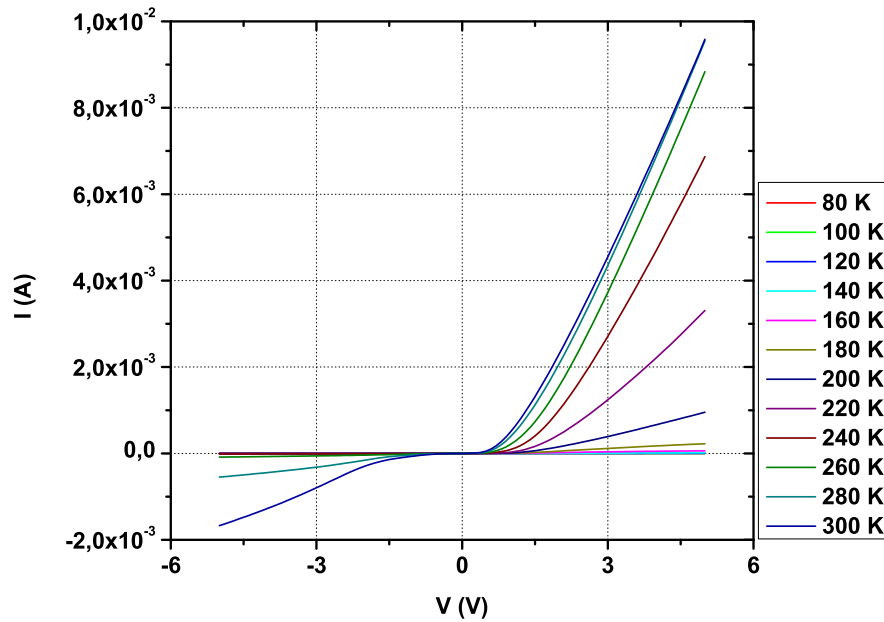
### Características I-V

En esta ocasión la obtención de estas curvas tiene un triple interés: determinar las características de conducción de la estructura resultante en cada una de las muestras; establecer, a partir de ellas, cuáles serán los mejores valores de polarización para aplicar en las técnicas de caracterización de defectos; y, finalmente, ser nexo de unión entre el trabajo de Irigoyen [32] y el nuestro, confirmando que obtenemos iguales resultados.

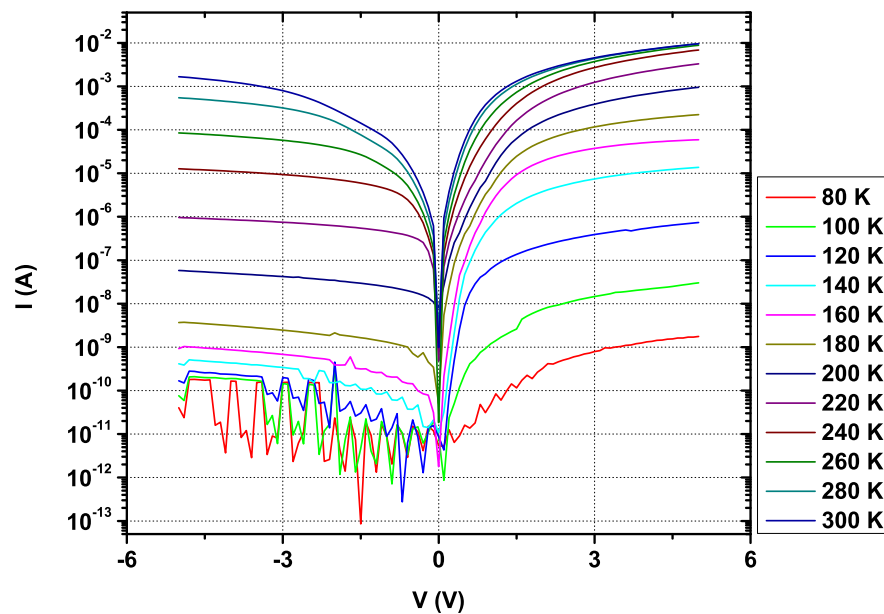


**Figura 6.6:** Características I-V de la muestra TS a diferentes temperaturas.

Empezaremos con la característica I-V de la muestra TS obtenida para un barrido en temperatura entre 80 K y 260 K con paso de 10 K y con una polarización entre -5 y 5 V (como para el resto de muestras). Tomando las medidas hechas cada 20 K podemos mostrar este resultado en la Figura 6.6. Lo primero que observamos es cómo el intento, a través del aleado, de conseguir un contacto óhmico en la cara anterior de la muestra ha sido infructuoso. Su comportamiento es claramente rectificador, debido, casi con toda seguridad, a la unión aluminio-silicio. Decimos con casi toda seguridad porque la introducción de aluminio en el interior del sustrato de silicio pudiera haber creado una región de tipo p que estaría formando una unión pn en las proximidades de la superficie. En lo que respecta al contacto posterior, vistas estas características, podemos afirmar que se comporta como un contacto óhmico de buena calidad.



(a) Corriente en escala lineal.



(b) Corriente en escala logarítmica.

**Figura 6.7:** Características I-V de la muestra BM2 a diferentes temperaturas.

Como ejemplo de característica I-V para las muestras que no superan el Límite de Mott tomaremos la de BM2, obtenida durante un barrido en temperatura entre 80 K y 300 K con paso de 10 K. La Figura 6.7 nos muestra esta característica cada 20 K. Nuevamente la presunción de haber obtenido un contacto óhmico en la cara anterior, en este caso por la alta concentración de titanio presente en las inmediaciones de ésta, ha resultado ser errónea, viéndose un claro comportamiento rectificador. Realmente la conducción en directa está por debajo de lo que se esperaría de una unión *Schottky*, pero aun así es claramente rectificadora. El contacto trasero nuevamente vuelve a resultar óhmico de buena calidad. La principal diferencia que podríamos destacar de las caracte-

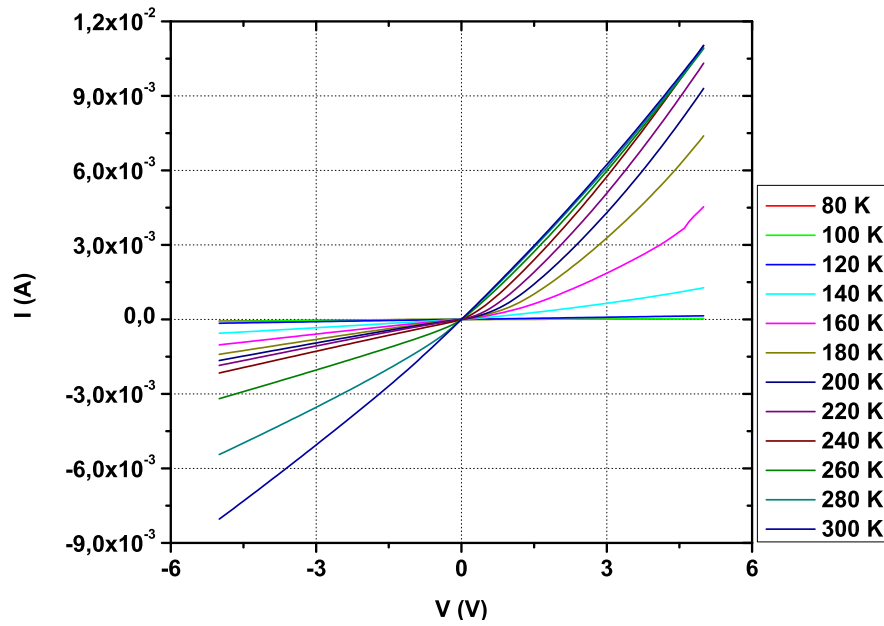


Figura 6.8: Características I-V de la muestra SM1 a diferentes temperaturas.

rísticas obtenidas para BM1 respecto a las mostradas para BM2 es la presencia de unas corrientes inversas, para la primera, de valor significativamente menor, siendo en directa prácticamente iguales.

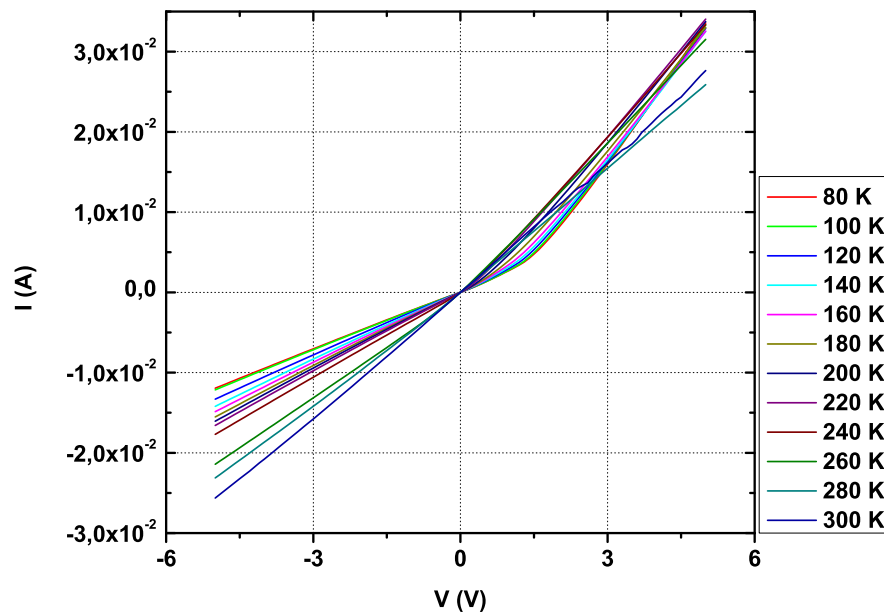


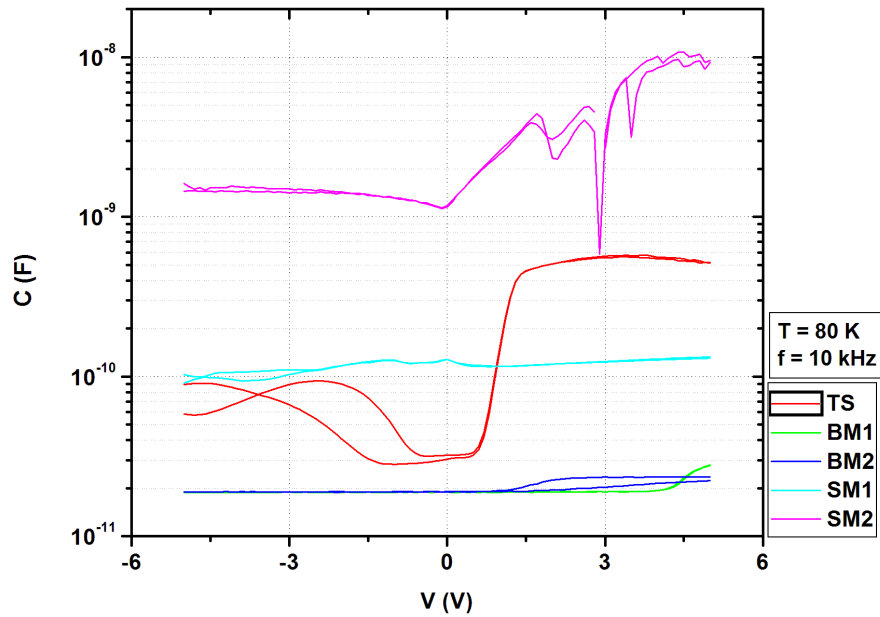
Figura 6.9: Características I-V de la muestra SM2 a diferentes temperaturas.

Si pasamos ahora a las muestras que superan el Límite de Mott (para las que el barrido en temperatura fue entre 80 K y 300 K en pasos de 10 K) nos centraremos en cada una de ellas por separado. En el caso de SM1, que es la que tiene menor dosis de implantación, podemos ver, en la Figura 6.8 en pasos de 20 K, cómo el comportamiento es prácticamente lineal a lo largo de todo el rango de temperatura, lo cual nos da la idea de que superar el Límite de Mott en una muestra supone, cuanto menos, un cambio en las características

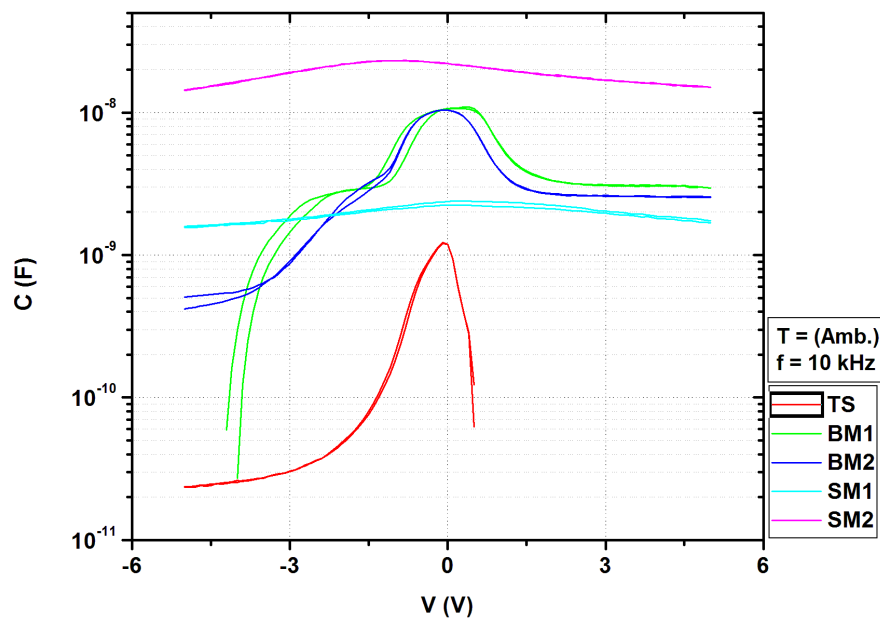


de corriente. Para el caso de SM2 (en las mismas condiciones de medida) podemos ver en la Figura 6.9 cómo este comportamiento lineal se mantiene, con valores de corriente más altos, pero solo para temperaturas relativamente altas (por encima de unos 200 K). Por debajo de este valor se aprecia una especie de comportamiento rectificador. Los detalles de estos comportamientos se valorarán más adelante. Los resultados obtenidos, una vez más, abogan por un contacto posterior de calidad óhmica.

Obtenidas estas características y comprobada su correspondencia con las expuestas en [32] continuaremos con nuestra tarea de caracterización.



(a) Curvas de capacidad a 80 K.

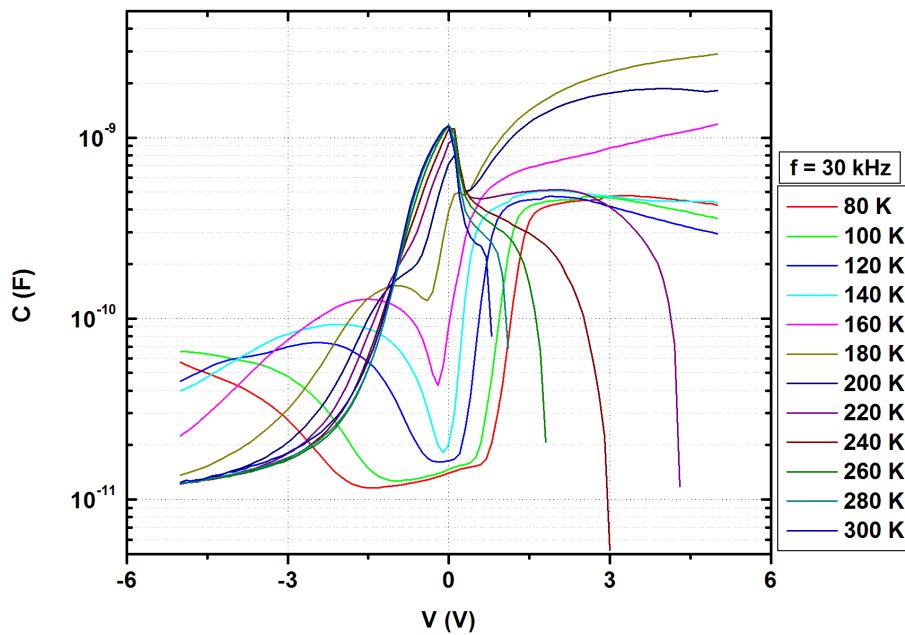


(b) Curvas de capacidad a temperatura ambiente.

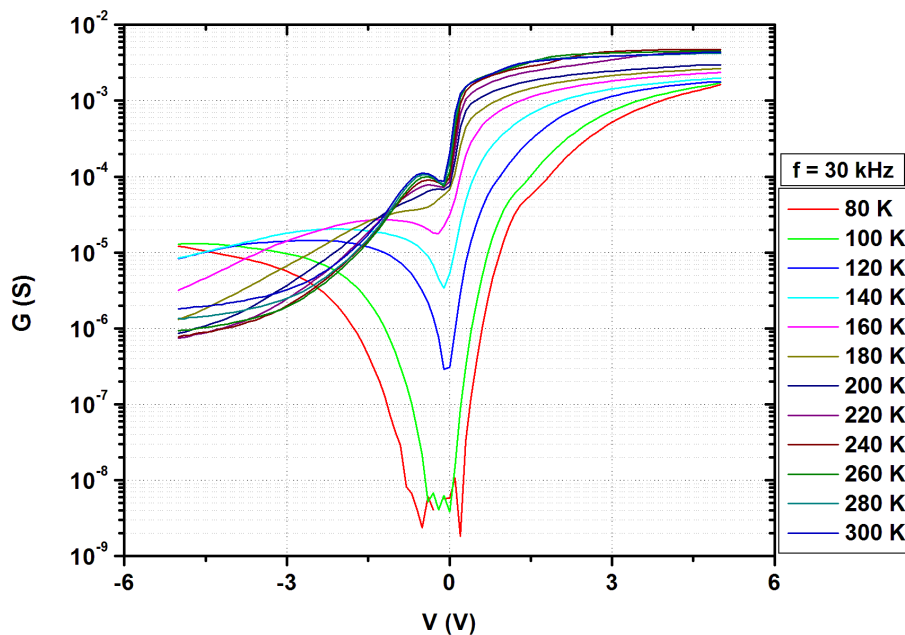
**Figura 6.10:** Características C-V de todas la muestras, en escala logarítmica, a 10 kHz de frecuencia de la señal alterna, a las temperaturas de 80 K y ambiente.

### Características C-V y G-V

En un primer acercamiento a las características de capacidad de las muestras se llevaron a cabo una serie de medidas sencillas que nos proporcionaron las curvas C-V que podemos ver en la Figura 6.10, para las que se utilizó una frecuencia de la señal de excitación de 10 kHz, fijándose las temperaturas 80 K y ambiente. Como particularidad de estas medidas comentar que el barrido en tensión (entre -5 y 5 V) se realizó tanto en sentido creciente como en sentido decreciente, apreciándose cierta histéresis en algunos casos.



(a) Característica C-V con la capacidad en escala logarítmica.

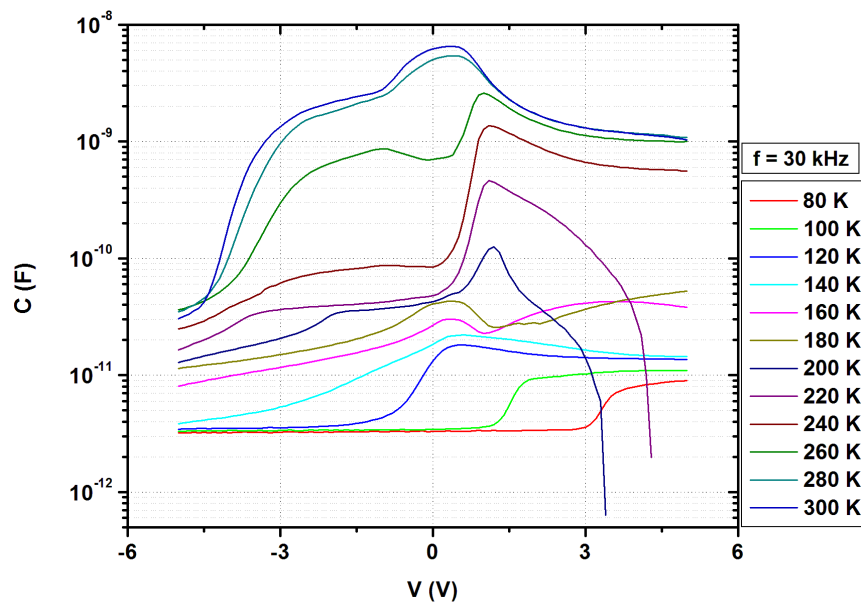


(b) Característica G-V con la conductancia en escala logarítmica.

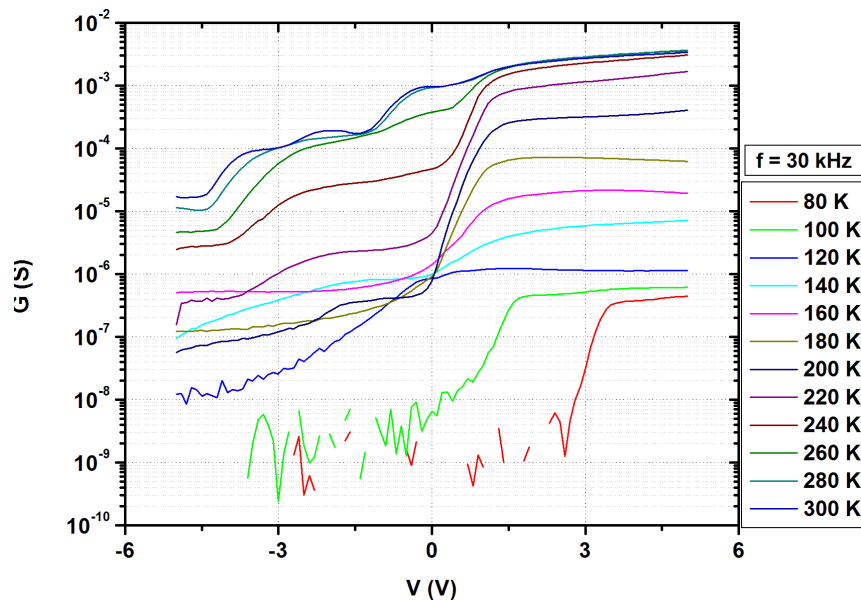
**Figura 6.11:** Características C-V y G-V de la muestra TS a diferentes temperaturas.

Posteriormente, se abordó un análisis más exhaustivo de estas magnitudes a fin de tener una idea más clara sobre su comportamiento y, principalmente, sobre cuáles valores de polarización serán los más convenientes para aplicar en las técnicas de caracterización de defectos. En todos los casos se llevó a cabo un barrido en temperatura entre 80 K y 300 K para el que cada 5 K se midieron las características C-V y G-V, entre -5 y 5 V, con una frecuencia de la señal de excitación de 30 kHz.

Comenzando por la muestra sin implantar, TS, tenemos las características de la Figura 6.11 tomando pasos de 20 K. Aunque los detalles serán comentados con posterioridad sí que se puede destacar el hecho de que corresponden al comportamiento de una unión rectificadora (principalmente a más altas temperaturas: a partir de  $\sim 200$  K).



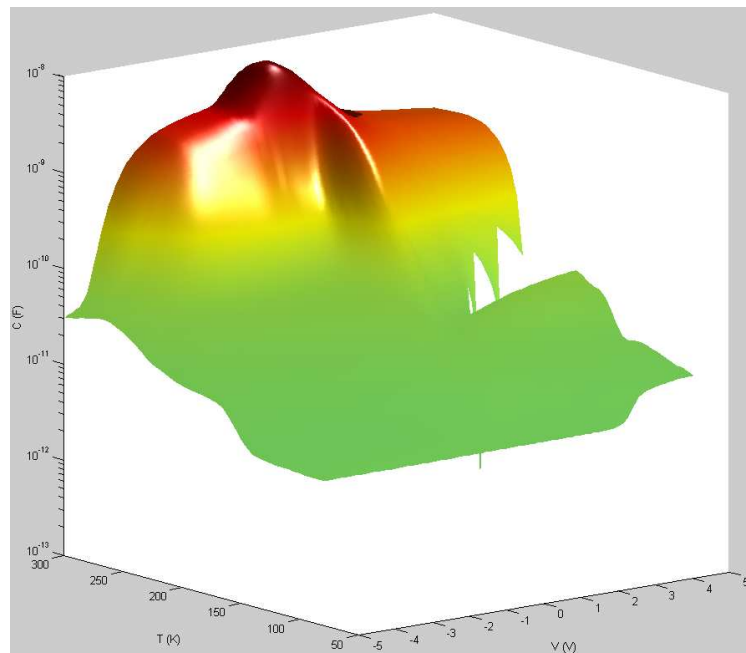
(a) Característica C-V con la capacidad en escala logarítmica.



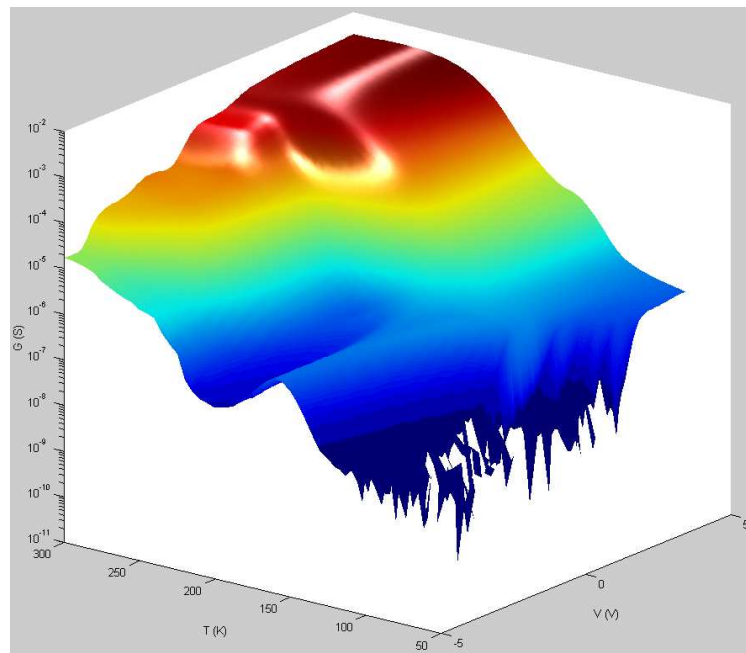
(b) Característica G-V con la conductancia en escala logarítmica.

**Figura 6.12:** Características C-V y G-V de la muestra BM1 a diferentes temperaturas.

Para el caso de las muestras bajo el Límite de Mott los resultados no distan mucho entre los de una y los de la otra. Presentaremos por ello los correspondientes a la muestra BM1 en la Figura 6.12 como representante de ambas, en pasos de 20 K. Su representación en forma tridimensional, recurriendo de nuevo a la herramienta *GraphLab*, la podemos ver en la Figura 6.13. En este caso resulta mucho más complicado distinguir una forma reconocible, lo que nos indica que la introducción de titanio en grandes cantidades está, efectivamente, cambiando la respuesta capacitiva y conductiva de las muestras.



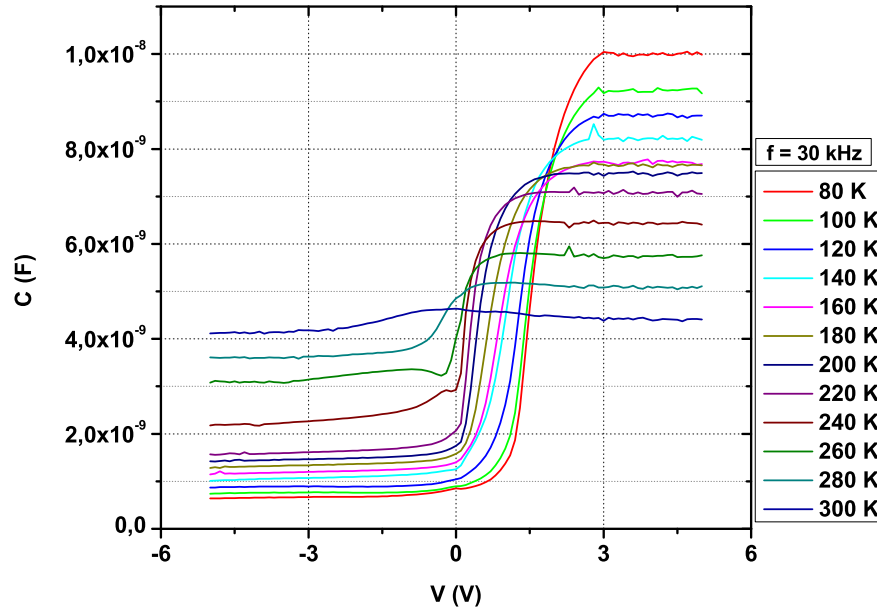
(a) Capacidad 3D en escala logarítmica.



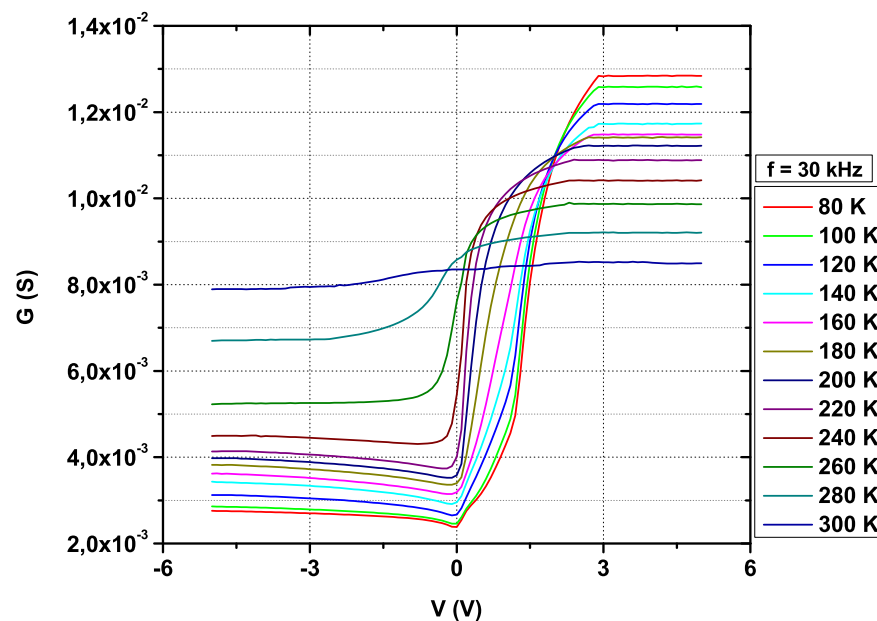
(b) Conductancia 3D en escala logarítmica.

**Figura 6.13:** Representación tridimensional de capacidad y conductancia frente a las magnitudes polarización y temperatura para la muestra BM1.

Esto se hace completamente patente en las características obtenidas para las muestras por encima del Límite de Mott. Tomando como ejemplo la muestra SM2, en la Figura 6.14, para pasos de 20 K, vemos cómo no tienen nada que ver con las obtenidas para la muestra TS ni tampoco para las BM1 y BM2.



(a) Característica C-V con la capacidad en escala lineal.

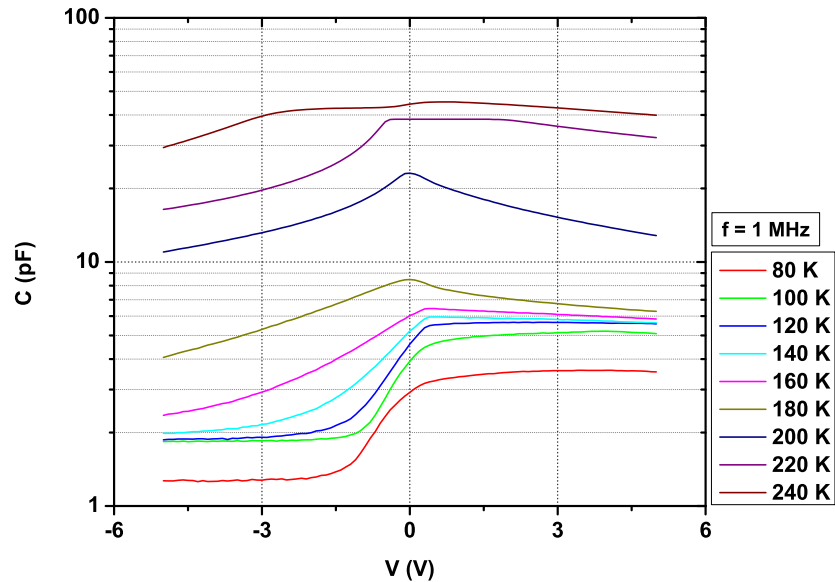


(b) Característica G-V con la conductancia en escala lineal.

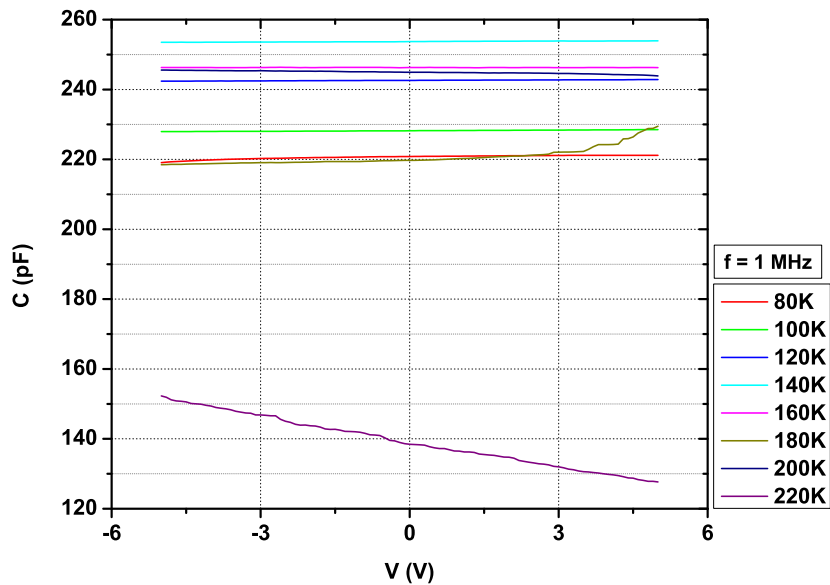
**Figura 6.14:** Características C-V y G-V de la muestra SM2 a diferentes temperaturas.

Para terminar con las características que involucran medidas de capacidad frente a variación de la tensión de polarización, presentaremos los resultados obtenidos a 1 MHz de frecuencia con el Capacímetro Analógico, que resultan de interés con vista a la aplicación de las técnicas de caracterización de defectos que lo incluyen en su montaje experimental.

La Figura 6.15(a) refleja estas características para la muestra BM2 en un barrido en temperatura entre 80 K y 240 K, mientras que la Figura 6.15(b) lo hace para el caso de SM2 en un barrido entre 80 K y 220 K, ambos dos con pasos de 10 K, mostrándose solo para cada 20 K, y una polarización entre -5 y 5 V.



(a) Característica C-V de BM2 con la capacidad en escala logarítmica.



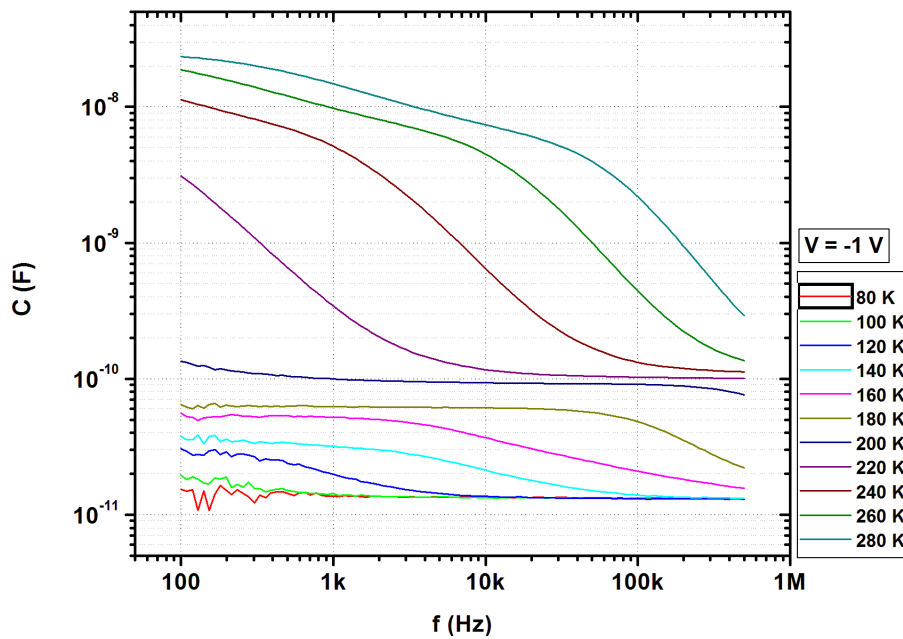
(b) Característica C-V de SM2 con la capacidad en escala lineal.

**Figura 6.15:** Características C-V a 1 MHz de frecuencia de la señal alterna para BM2 y SM2 a diferentes temperaturas.

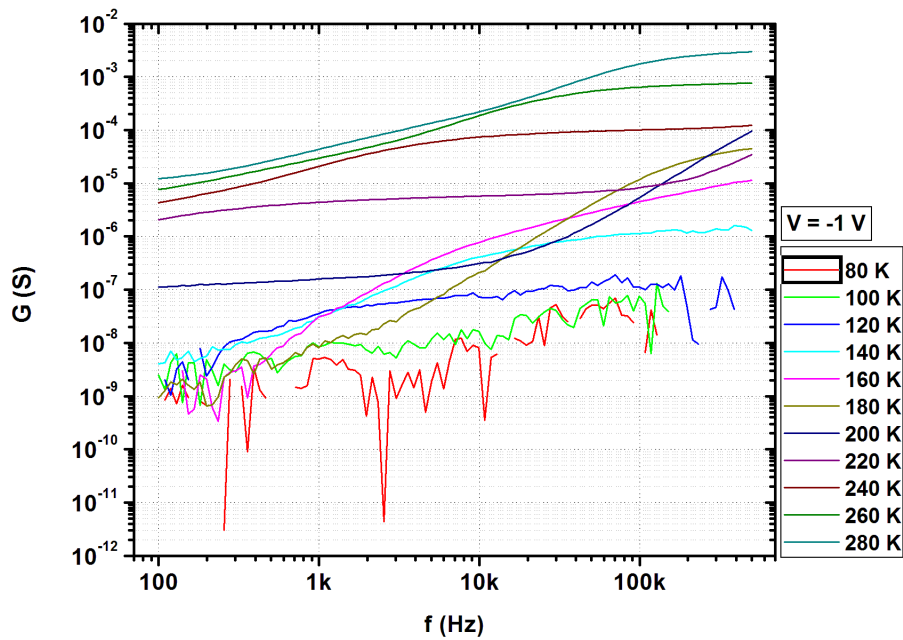
### Características C-f y G-f

Del mismo modo que las características C-V y G-V nos serán útiles en las técnicas de caracterización de defectos para establecer los valores de polarización, las características

C-f y G-f nos darán información en este sentido pero desde la perspectiva de cuál será el rango de valores más adecuado para la frecuencia de la señal de excitación.



(a) Característica C-f con la capacidad en escala logarítmica.



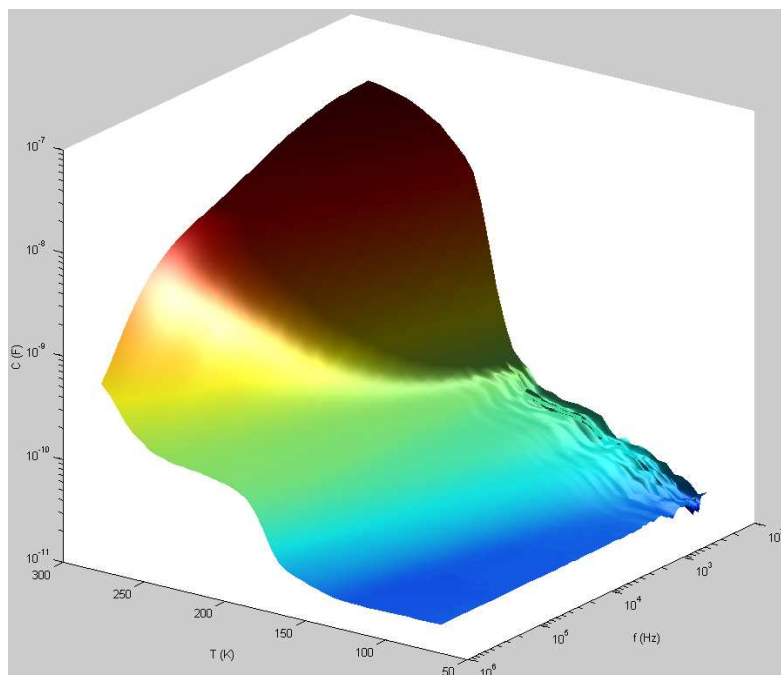
(b) Característica G-f con la conductancia en escala logarítmica.

**Figura 6.16:** Características C-f y G-f de la muestra BM1 a diferentes temperaturas.

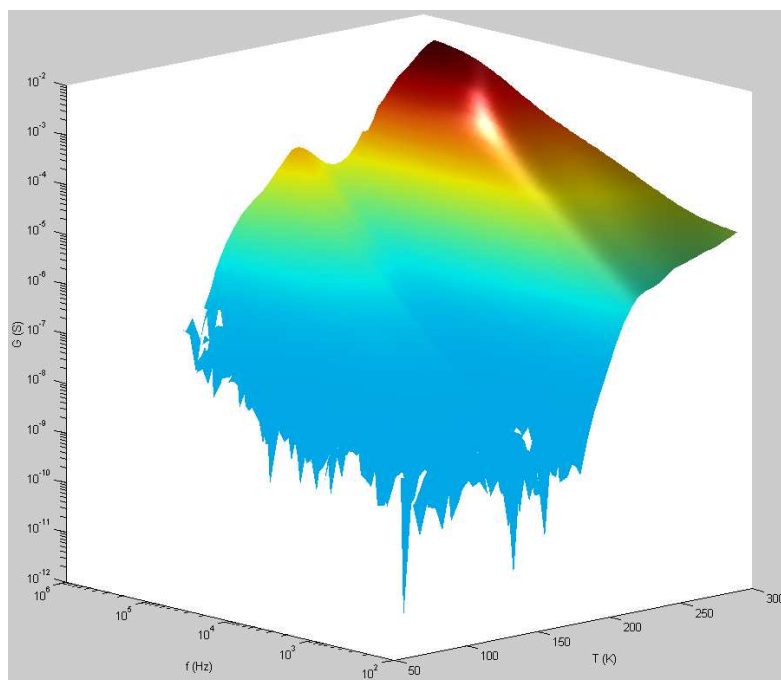
Todas y cada una de las muestras fueron caracterizadas en este sentido con un barrido en temperatura que vuelve a estar entre 80 K y 300 K con paso de 5 K. Sin embargo, como veremos en su momento, para las muestras que más interés van a tener estas medidas serán para las que están por debajo del Límite de Mott. Y dado que las diferencias entre ambas no van a ser determinantes presentaremos únicamente las obtenidas para BM1 en

la Figura 6.16, en pasos de 20 K. La polarización elegida es un valor que las características C-V y G-V nos muestran como adecuado, éste es -1 V. El rango de frecuencias para la señal de excitación se establece entre 100 Hz y 500 kHz.

También aquí se decidió llevar a cabo la representación tridimensional de las características anteriores. Podemos verlas en la Figura 6.17.



(a) Capacidad 3D en escala logarítmica.



(b) Conductancia 3D en escala logarítmica.

**Figura 6.17:** Representación tridimensional de capacidad y conductancia frente a las magnitudes polarización y frecuencia de la señal alterna para la muestra BM1.



### 6.3.2. Caracterización de defectos

En esta ocasión nuestras técnicas de caracterización de defectos, más que tratar de identificar cuáles están presentes en los sustratos de las muestras, se centrarán en determinar a qué niveles energéticos dará lugar el titanio implantado en altísimas concentraciones (mucho mayores que su límite de solubilidad sólida en el silicio), sus características y si existe variación alguna con la dosis de implantación. En vista de los buenos resultados proporcionados por la técnica TAS en el Capítulo 5, se tomó la decisión de seguir adelante con ella para la consecución de este propósito. También, considerando las características C-V a 1 MHz de la sección anterior, se vió la posibilidad de explotar las capacidades de la técnica de medida CVTT. Finalmente, y ante la posibilidad de que la respuesta de las estructuras resultantes, en algún caso, pudieran asemejarse a una tipo MIS, se decidió aplicar la técnica GTT destinada a la caracterización de estructuras de este tipo.

De la mano de estas tres técnicas de medida procederemos ahora a revisar los resultados obtenidos con cada una de ellas por separado.

#### Resultados con la técnica TAS

Por su limitación en la detección de niveles de energía en la mitad del gap cercana a la banda de mayoritarios y puesto que nuestras muestras parten de sustratos n-Si, las Energías de Activación que obtengamos ( $E_T$ ) estarán siempre referidas a la BC.

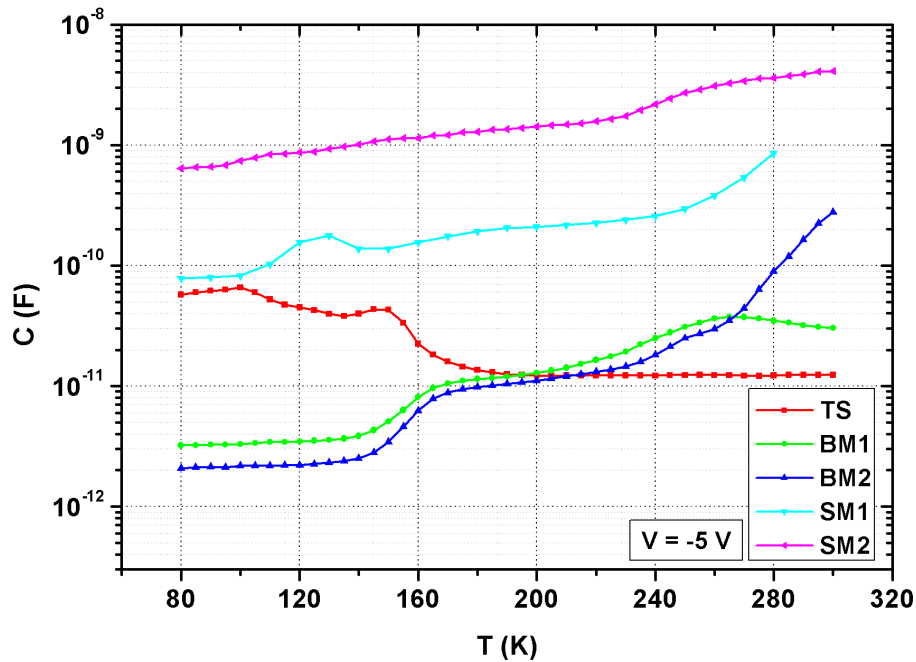
Recordemos que, básicamente, lo que busca esta técnica de medida son máximos en las características G-T y puntos de inflexión en las C-T ya que son los comportamientos que alertan de la presencia de un nivel de energía en el gap.

A la hora de determinar los valores de polarización más adecuados para obtener estas características recurriremos primeramente a las curvas I-V. Según éstas determinamos que el rango de polarización aplicable va desde los 0 V hasta los -5 V (e incluso más allá), que son para los que la muestra se encuentra bajo polarización inversa (en las muestras con comportamiento rectificador) proporcionando valores de corriente bajos y permitiendo la modulación del ancho de la ZCE.

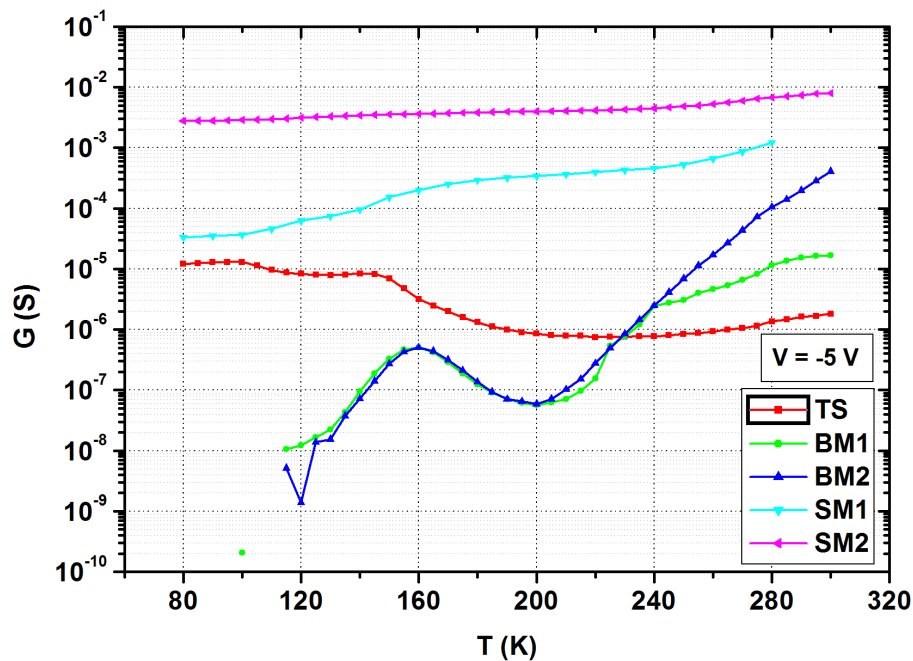
En segundo lugar recurriremos a las características C-V y G-V obtenidas a 30 kHz de frecuencia de la señal de excitación. Desde esta perspectiva cabe destacar que al representar las características C-T y G-T de todas las muestras, obtenidas a partir de los resultados C-V y G-V antes mencionados, para una polarización de, por ejemplo, -5 V, obtenemos las curvas que aparecen en la Figura 6.18. Este resultado lo que nos muestra es que no detectaremos niveles profundos en la muestra TS, lo cual parece lógico, ni en las muestras por encima del Límite Mott. Por contra, para las muestras por debajo de este límite encontramos un máximo en G-T y un punto de inflexión en C-T para una temperatura de unos 160 K. Volviendo entonces a las curvas C-V y G-V originales veríamos que para estas últimas los valores de polarización adecuados para la técnica TAS refrendan los que establecían las curvas I-V, como podemos ver en la Figura 6.12 para el caso de BM1.

En vista de la ausencia de resultados para las muestras TS, SM1 y SM2, el análisis de los valores de frecuencia de la señal alterna más adecuados para realizar las medidas con

esta técnica queda restringido a las muestras BM1 y BM2. Si tomamos la Figura 6.16(b) vemos que los máximos en G-T se obtendrán en todo el rango de frecuencias de la señal alterna, lo cual nos indica que la limitación en alta frecuencia vendrá dada únicamente por la frecuencia de trabajo del Amplificador Lock-in (0.5 Hz a 120 kHz). El límite a baja frecuencia nos será de momento desconocido (al menos 100 Hz, eso sí) dándonoslo la práctica cuando llevemos a cabo las medidas.



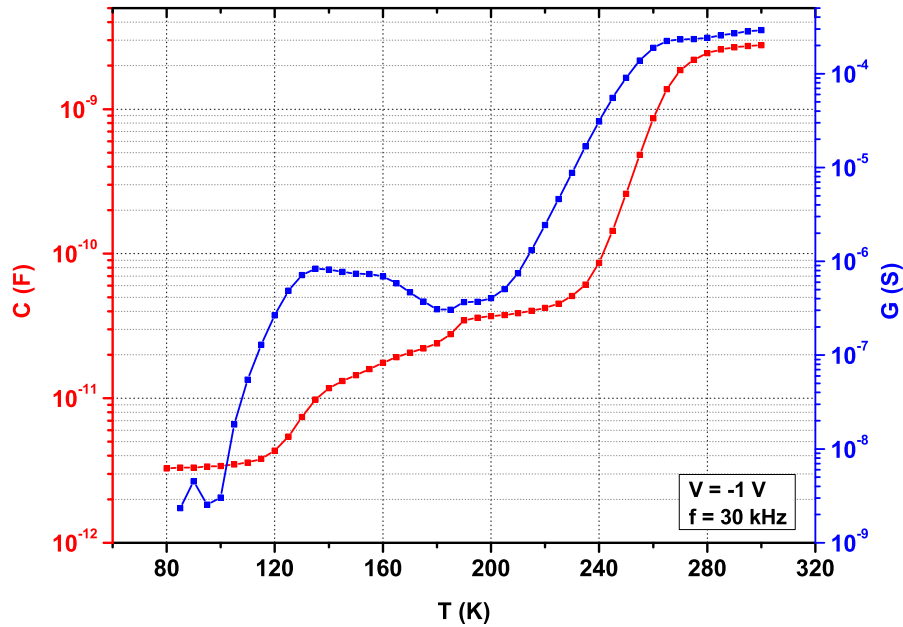
(a) Características C-T en escala logarítmica.



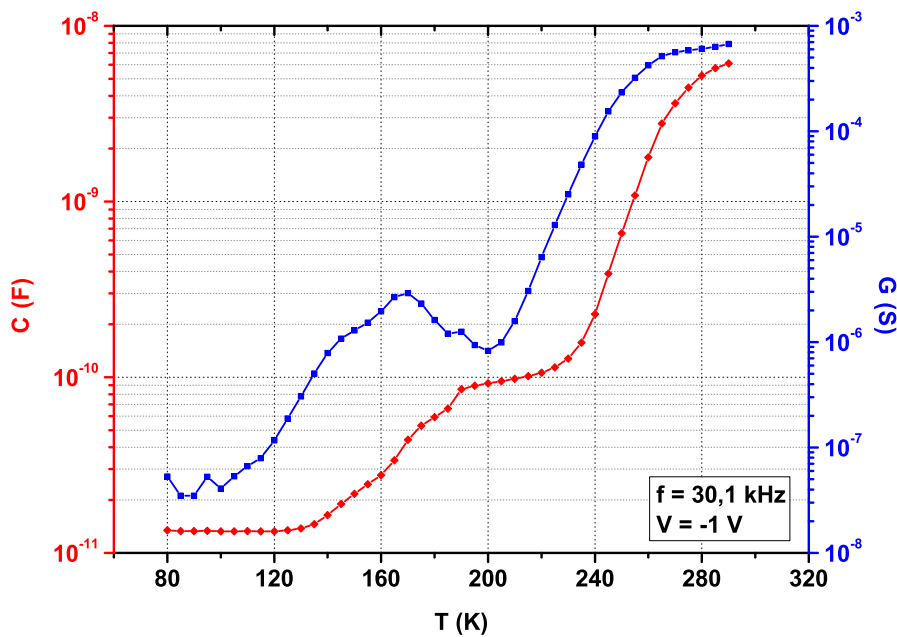
(b) Características G-T en escala logarítmica.

Figura 6.18: Características C-T y G-T de todas las muestras para -5 V de polarización.

Las Figuras 6.19(a) y 6.19(b) ponen en contraste las curvas G-T y C-T (de BM1) para una polarización de -1 V y una frecuencia de la señal alterna de 30 kHz obtenidas a partir de las características G-V y C-V y de las G-f y C-f, respectivamente.



(a) Características obtenidas de las medidas C-V y G-V.

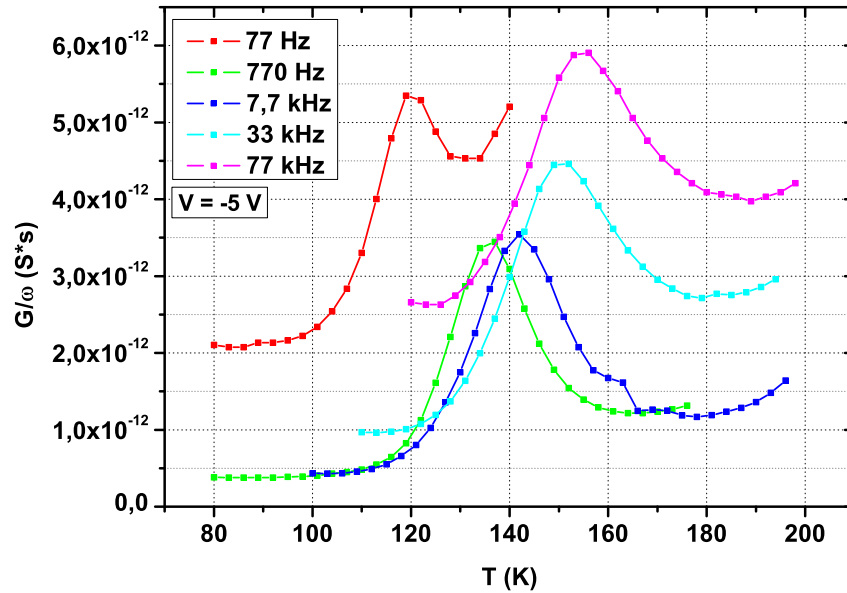


(b) Características obtenidas de las medidas C-f y G-f.

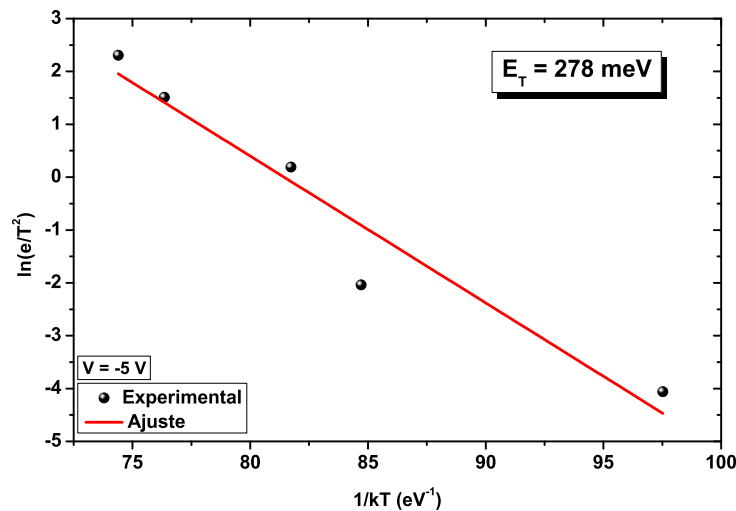
**Figura 6.19:** Características de capacidad y conductancia frente a temperatura para la muestra BM1 polarizada a -1 V y con una frecuencia para la señal alterna de 30 kHz.

De nuevo rechazaremos las características del tipo de las de la Figura 6.19, pese a ser las que necesitamos, en favor de las obtenidas con el montaje experimental específico de

la TAS. De este modo obtuvimos la primera familia de curvas G-T<sup>4</sup> para las muestras por debajo del Límite de Mott para una polarización de -5 V y valores de la frecuencia de la señal alterna entre 77 Hz y 77 kHz. Esta familia, para la muestra BM2, junto con el plot de Arrhenius a que da lugar pueden verse en las Figuras 6.20(a) y 6.20(b), respectivamente.



(a) Curvas de conductancia frente a la temperatura.



(b) Plot de Arrhenius.

**Figura 6.20:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM2 con una polarización de -5 V junto al plot de Arrhenius resultante al representar las constantes de emisión del nivel profundo presente en ella.

<sup>4</sup>En la Sección 3.1 establecimos que el cálculo de las tasas de emisión con la técnica TAS resultaba análogo ya fuera a través de la posición del máximo en G-T o de la del punto de inflexión en C-T, lo cual hace prescindible uno de estos resultados. La localización de un máximo es sustancialmente más sencilla que la de un punto de inflexión, de ahí que se recurriera a los primeros para este fin. Sin embargo, la Ecuación 3.5 se sirve, por comodidad, de los valores del escalón de capacidad. Puesto que en este capítulo el cálculo de la Concentración no va a ser de excesivo interés prescindiremos de presentar los resultados para C-T y nos centraremos en los de G-T.

Muestra	Polariz. (V)	Rango de f (Hz)	Rango de T (K)	$E_T$ (meV)	$\sigma_T$ (cm <sup>2</sup> )
BM1	-7.5	330 - 77 k	149 - 175	454	$8.71 \cdot 10^{-8}$
	-5	330 - 77 k	140 - 171	307	$5.50 \cdot 10^{-12}$
	-4	770 - 77 k	140 - 169	290	$2.94 \cdot 10^{-12}$
	-3	330 - 11 k	128 - 149	233	$1.09 \cdot 10^{-13}$
		330 - 7.7 k	146 - 158	501	$9.47 \cdot 10^{-6}$
		11 k - 77 k	156 - 171	269	$6.62 \cdot 10^{-13}$
	-2	330 - 11 k	119 - 142	173	$2.39 \cdot 10^{-15}$
		330 - 77 k	146 - 170	460	$4.08 \cdot 10^{-7}$
-1	770 - 11 k	102 - 134.5	88	$3.85 \cdot 10^{-18}$	
	330 - 77 k	149 - 177	427	$1.65 \cdot 10^{-8}$	
0	330 - 77 k	146 - 176	391	$1.23 \cdot 10^{-9}$	
BM2	-7.5	330 - 77 k	146 - 172	365	$2.88 \cdot 10^{-10}$
	-5	330 - 77 k	140 - 169	335	$6.91 \cdot 10^{-11}$
	-4	330 - 77 k	134 - 167	303	$8.46 \cdot 10^{-12}$
	-3	330 - 77 k	128 - 166.5	238	$1.11 \cdot 10^{-13}$
	-2	330 - 77 k	119 - 160.5	193	$8.13 \cdot 10^{-15}$
	-1.25	330 - 11 k	101 - 134.5	129	$1.19 \cdot 10^{-16}$
		330 - 111 k	128 - 166	277	$3.20 \cdot 10^{-12}$
	-1	330 - 33 k	84.5 - 147	86	$3.92 \cdot 10^{-18}$
		330 - 33 k	131 - 161	264	$7.70 \cdot 10^{-13}$
	-0.75	1.1 k - 33 k	92 - 135	66	$1.44 \cdot 10^{-18}$
330 - 111 k		131 - 166	274	$2.40 \cdot 10^{-12}$	
0	330 - 77 k	134 - 168	287	$3.07 \cdot 10^{-12}$	

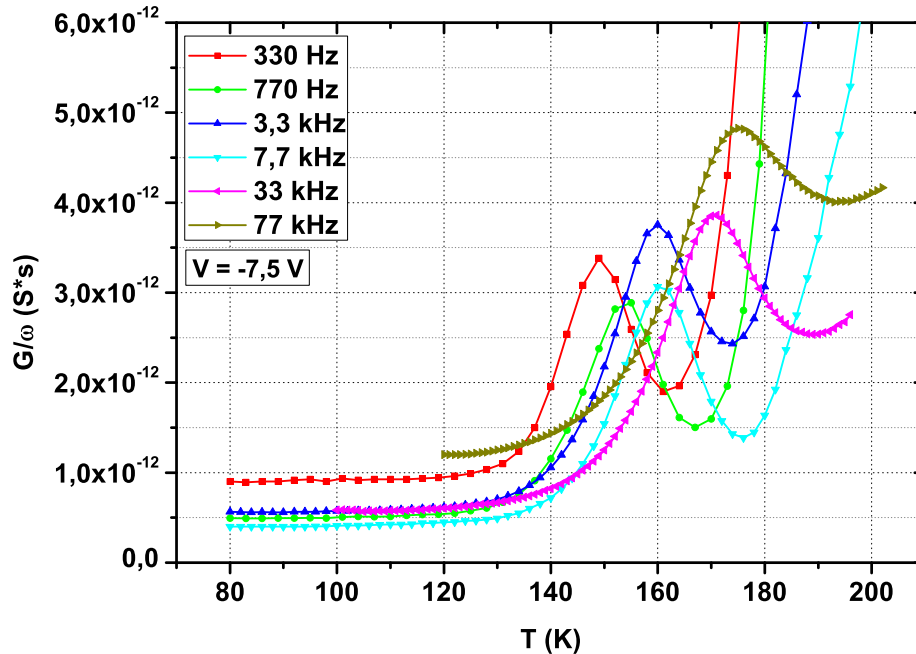
**Tabla 6.2:** Resultados más relevantes obtenidos sobre el conjunto de muestras BI con la técnica TAS: nombre de la muestra, rango de frecuencias para las que se han obtenido los máximos en G-T, rango de temperatura en el que han aparecido los máximos en G-T, Energía de Activación del defecto detectado y su Sección de Captura.

La presencia de un único máximo en cada una de las características G-T nos indica la existencia de un único nivel de energía en el gap para esta polarización. Estos máximos se sitúan entre los valores de temperatura 119 K y 156 K. Del plot de Arrhenius obtenemos su Energía de Activación así como su Sección de Captura (tomando el valor  $\gamma = 1.07 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$  [36, 37]): 278 meV y  $6.25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ , respectivamente. De manera similar para la muestra BM1, la técnica sitúa los máximos de la familia de curvas G-T entre 122 K y 170.5 K, su Energía de Activación en 205 meV y su Sección de Captura en  $1.06 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ .

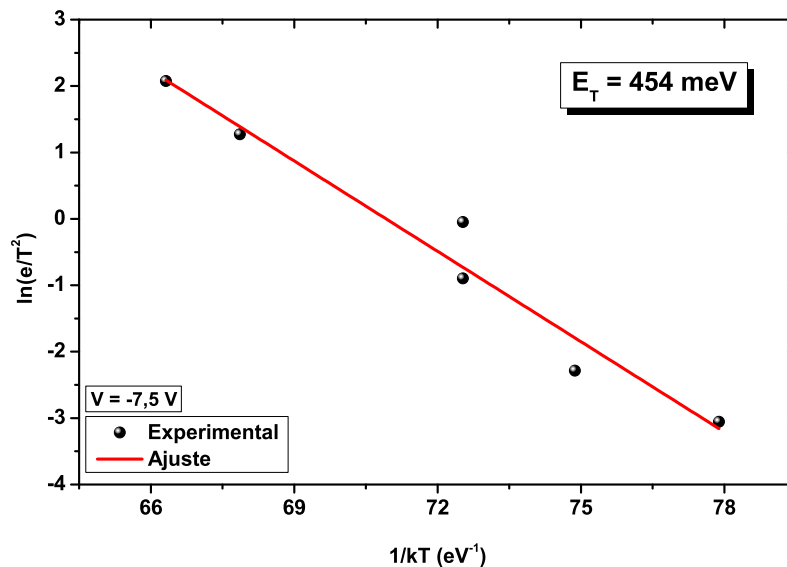
Obtenidos los primeros resultados de la técnica TAS aplicada sobre las muestras BI (en conjunción con la caracterización C-V y G-V a 30 kHz de frecuencia de la señal alterna) se nos está proporcionando ya bastante información de relevancia. Se detecta un nivel de energía en las muestras implantadas por debajo del Límite de Mott que no aparece en la no implantada (algo que es de esperar) y que desaparece cuando esta implantación

supera el Límite de Mott. Además, los valores de la Energía de Activación y de la Sección de Captura parecen tener dependencia con la dosis de implantación.

Posteriormente se llevó a cabo un estudio más exhaustivo. En la Tabla 6.2 mostramos este análisis detallando, para cada muestra por debajo del Límite de Mott, los resultados con cada polarización utilizada.



(a) Curvas de conductancia frente a temperatura.

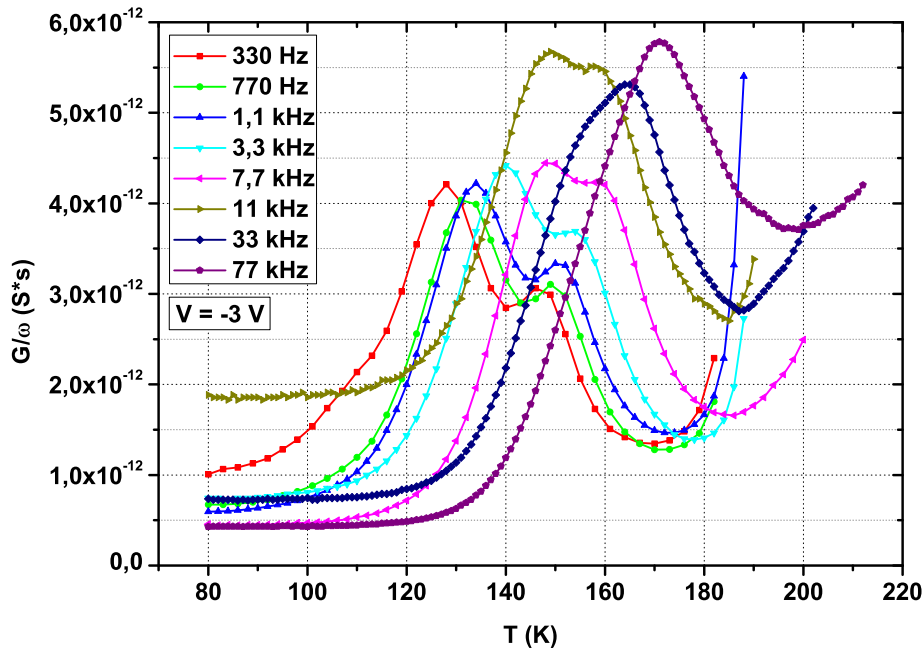


(b) Plot de Arrhenius.

**Figura 6.21:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM1 con una polarización de  $-7.5$  V junto al plot de Arrhenius resultante al representar las constantes de emisión del nivel profundo presente en ella.

Antes de nada, destacaremos el uso de una polarización de  $-7.5$  V, más allá del límite

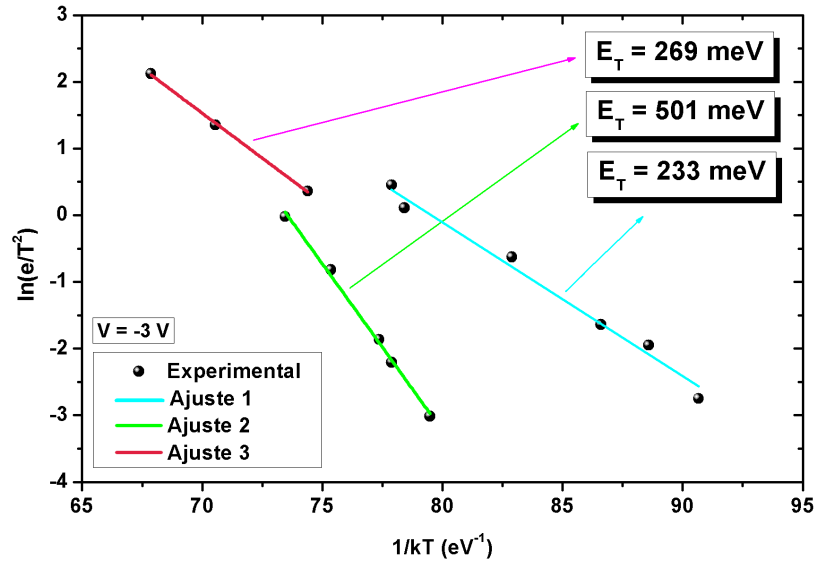
indicado de  $-5$  V. La razón es que esta limitación únicamente vino dada por el hecho de que las curvas C-V y G-V en la caracterización preliminar se midieron hasta ese valor, pero nada nos impide ir más allá cuando utilicemos la técnica TAS. El ejemplo más claro es el hecho de haber sobrepasado este límite habiendo obtenido resultados de utilidad. De hecho podemos ver la familia de curvas G-T medidas en BM1, para esta polarización, en la Figura 6.21(a) y el plot, asociado al único conjunto de máximos (entre 149 K y 175 K) que aparecen en ellas, en la Figura 6.21(b). La Energía de Activación y Sección de Captura resultantes son: 454 meV y  $8.71 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>, respectivamente.



**Figura 6.22:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM1 con una polarización de  $-3$  V.

Ya que hemos comenzado hablando de resultados para la muestra BM1 continuaremos de momento con ella. Las frecuencias de señal alterna utilizadas para su análisis se encuentran entre 330 Hz y 77 kHz (salvo alguna excepción puntual). Podemos ver en la Tabla 6.2 cómo la obtención de un único nivel de energía para las polarizaciones hasta  $-4$  V es norma. Sin embargo, ya para  $-3$  V algo cambia. Podemos ver en la Figura 6.22 cómo aparecen claramente dos máximos en las curvas G-T para los valores de frecuencia de la señal alterna más bajos, quedando fusionados en uno para los valores más altos.

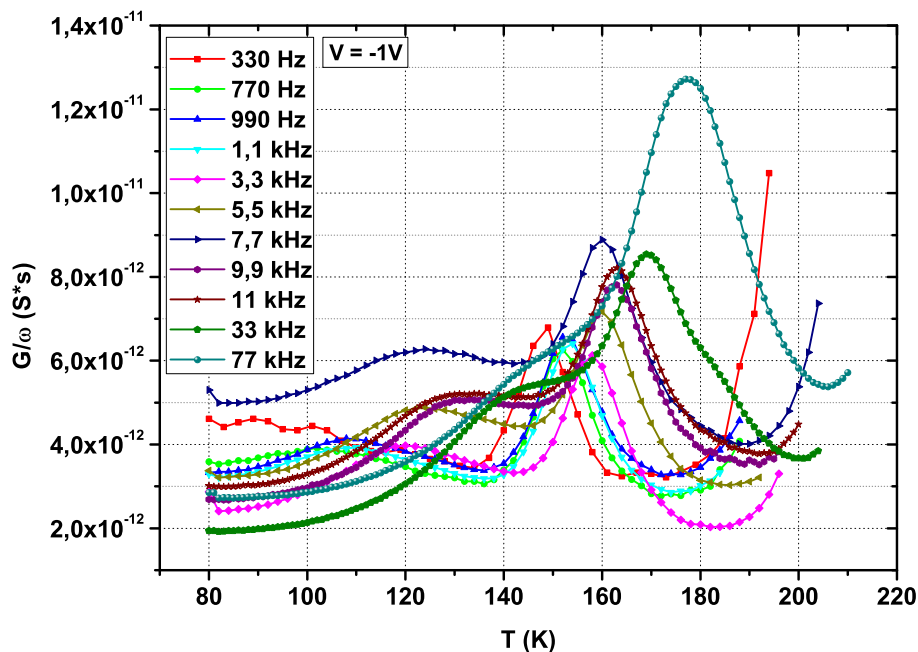
Este comportamiento de las curvas G-T se ve reflejado en el plot de Arrhenius de la Figura 6.23. Podemos ver en él un ajuste (Ajuste 1) para los máximos de baja temperatura (entre 128 K y 149 K) al que le corresponde una Energía de Activación de 233 meV y una Sección de Captura de  $1.09 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>. También tenemos el ajuste (Ajuste 2) para los máximos de más alta temperatura (entre 146 K y 158 K) con una Energía de Activación de 501 meV y una Sección de Captura de  $9.47 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>. Y finalmente tenemos un tercer ajuste (Ajuste 3), correspondiente a los máximos de las curvas a las frecuencias de la señal alterna para las que solo aparece un máximo (33 kHz y 77 kHz) y al máximo de alta temperatura de la frecuencia 11 kHz, que tiene asociada una Energía de Activación



**Figura 6.23:** Plot de Arrhenius para BM1 con una polarización de -3 V resultante al representar las constantes de emisión de los niveles profundos presentes en ella.

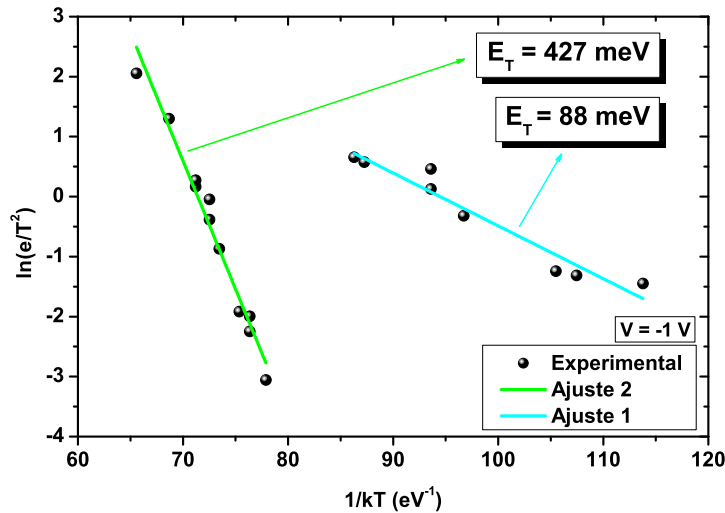
de 269 meV y una Sección de Captura de  $6.62 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ .

Si englobáramos todos los máximos de alta temperatura en un único ajuste, lo cual parecería bastante sensato, obtendríamos uno que refleja un nivel en el gap con una Energía de Activación de 451 meV y una Sección de Captura de  $2.23 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ . En definitiva, para una polarización de -3 V detectaríamos la presencia de dos, e incluso tres, niveles profundos en el gap del sustrato de la muestra BM1.



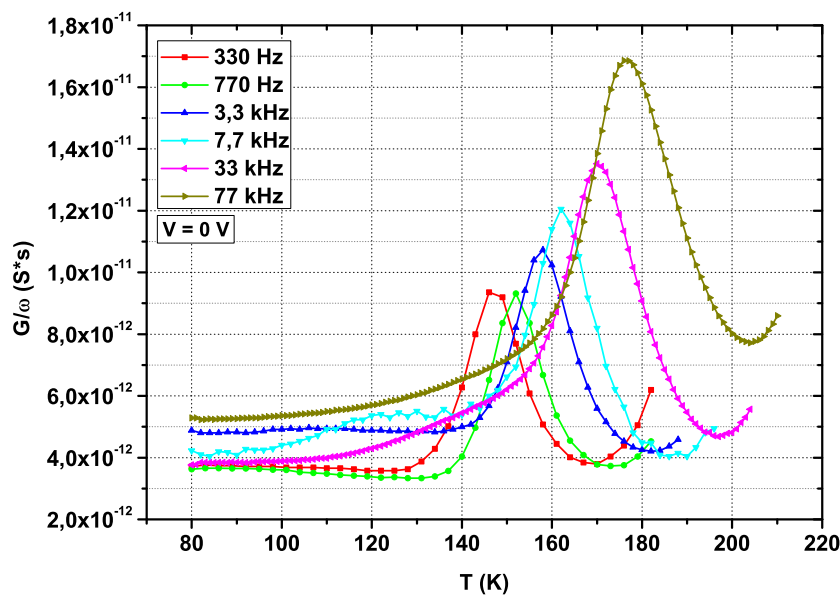
**Figura 6.24:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM1 con una polarización de -1 V.





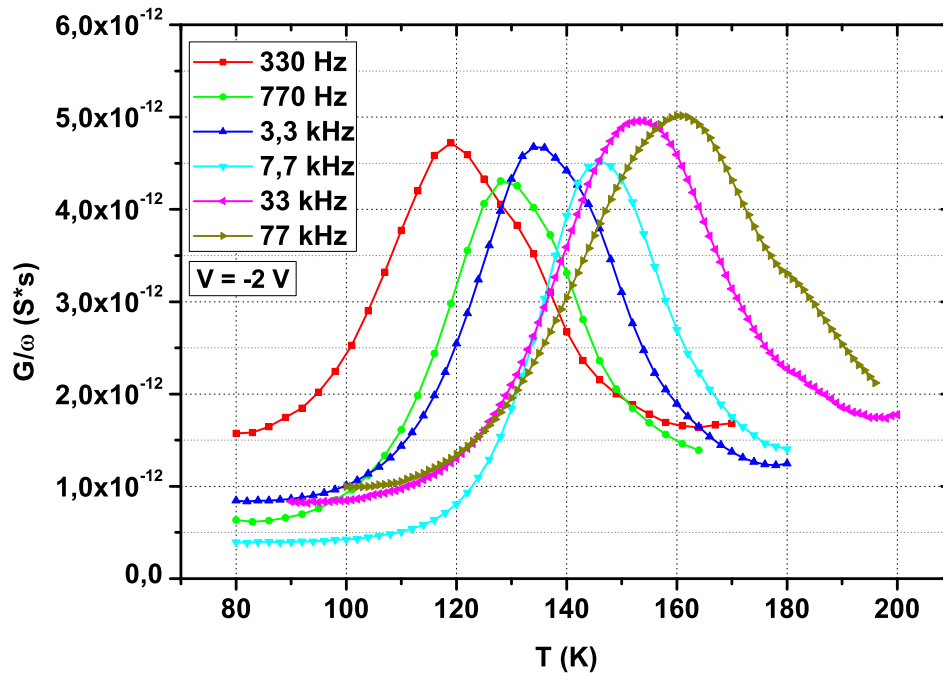
**Figura 6.25:** Plot de Arrhenius resultante para BM1 con una polarización de -1 V al representar las constantes de emisión de los niveles profundos presentes en ella.

Esta particularidad en las curvas G-T se mantiene para valores de tensión de hasta -1 V, como podemos ver en la Figura 6.24. Aunque en este caso los máximos de baja temperatura (entre 102 K y 134.5 K) han perdido amplitud frente a los de más alta temperatura (entre 149 K y 177 K). Llegando para algunas frecuencias de la señal alterna incluso a desaparecer. El plot de Arrhenius asociado a estos máximos se muestra en la Figura 6.25 y en cierto modo da sentido a la unificación de los máximos de alta temperatura hecha para -3 V. Aparece nuevamente ese ajuste (Ajuste 2) pero, en este caso, “perfectamente” alineado, con una Energía de Activación de 427 meV y una Sección de Captura de  $1.65 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ . El ajuste para los máximos de baja temperatura (Ajuste 1) sitúa un nivel en el gap con una Energía de Activación de 88 meV y una Sección de Captura de  $3.85 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ .



**Figura 6.26:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM1 con una polarización de 0 V.

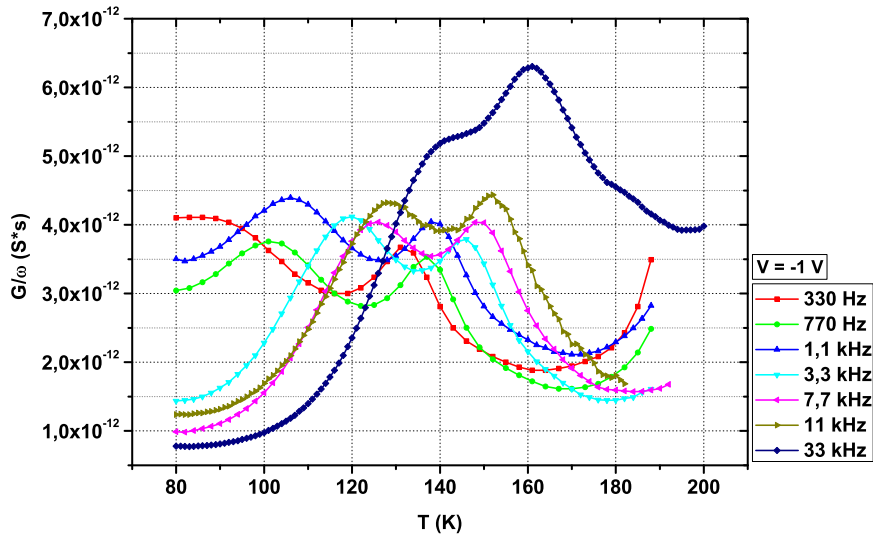
Ya para 0 V la Figura 6.26 nos muestra la desaparición de los máximos en G-T de baja temperatura y la pervivencia únicamente de los de alta temperatura (entre 146 K y 176 K). Esto implica el regreso a una situación en la que detectamos un único nivel en el gap que en este caso tiene una Energía de Activación y Sección de Captura asociadas de 391 meV y  $1.23 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ , respectivamente.



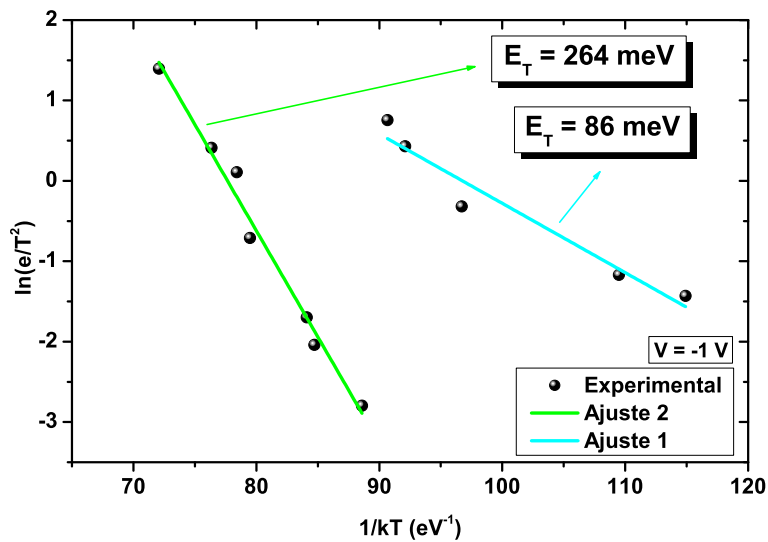
**Figura 6.27:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM2 con una polarización de -2 V.

Pasemos ahora a hablar de los resultados para la muestra BM2, obtenidos para las frecuencias de señal alterna entre 330 Hz y 77 kHz (salvo algún caso concreto). Volviendo a la Tabla 6.2 vemos que en esta ocasión los resultados con un único nivel de energía abarcan desde los -7.5 V hasta los -2 V, como bien daba constancia la Figura 6.20 para -5 V en los primeros resultados obtenidos con esta técnica para la muestra BM2. O como también nos muestra la Figura 6.27 para -2 V justo en el valor de polarización límite entre los dos tipos de resultados. En este caso los máximos de G-T se sitúan entre las temperaturas 119 K y 160.5 K, y proporcionan un nivel de energía en 193 meV con una Sección de Captura asociada de  $8.13 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ .

El paso a la obtención de curvas G-T con dos máximos se produce a partir de la polarización -1.25 V. Así pues, para -1 V (Ver Figura 6.28(a)), nos volvemos a encontrar con los máximos de baja temperatura (que podemos decir que se llegan a alcanzar “completamente” entre 106 K y 128 K) y sus parejas de alta temperatura (entre las temperaturas 121 K y 161 K). Podemos ver en la Figura 6.28(b) el doble ajuste en el plot de Arrhenius, cada uno de los cuales representa un nivel de energía en el gap de sustrato. El primero de ellos, el de los máximos de baja temperatura (Ajuste 1), tiene asociado una Energía de Activación de 86 meV y una Sección de Captura de  $3.92 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ . El segundo, para los máximos de más alta temperatura (Ajuste 2), por su parte, tiene una Energía de Activación de 264 meV y una Sección de Captura de  $7.70 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ .



(a) Curvas de conductancia frente a temperatura.

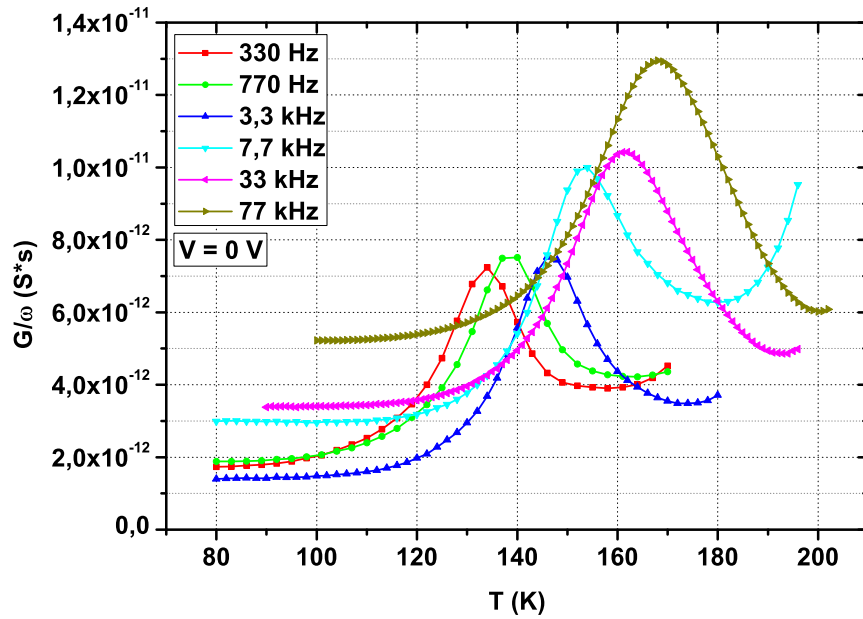


(b) Plot de Arrhenius.

**Figura 6.28:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM2 con una polarización de -1 V junto al plot de Arrhenius resultante al representar las constantes de emisión de los niveles profundos presentes en ella.

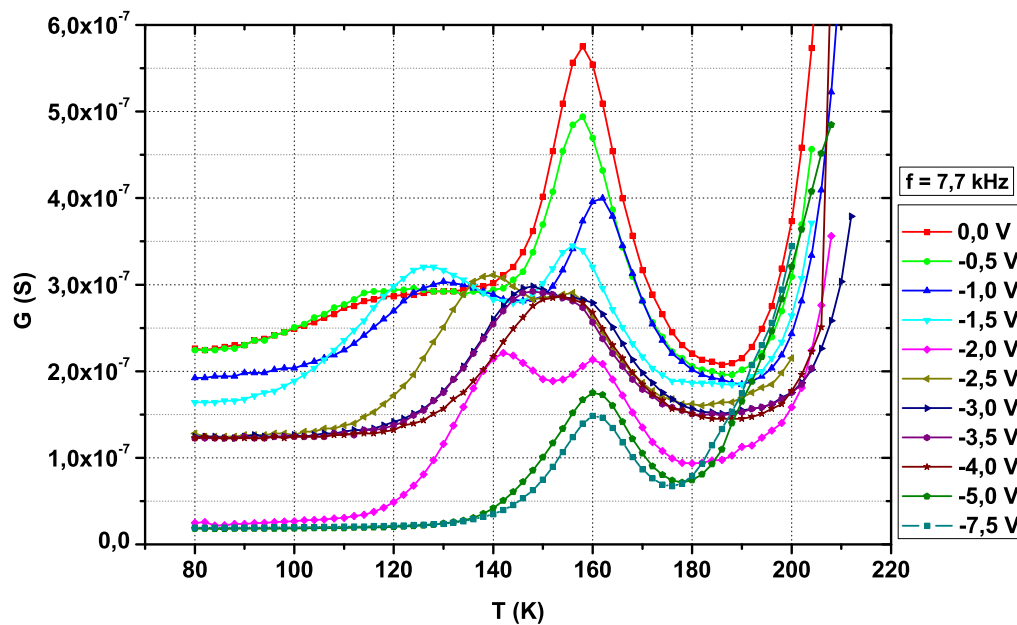
Una vez traspasamos la barrera de los -0.75 V, situándonos en los 0 V en este caso, no queda ni rastro de los máximos de baja temperatura en las características G-T, como bien nos muestra la Figura 6.29, que tiene un gran parecido con su equivalente para la muestra BM1 (Figura 6.26), por cierto. Así que, nuevamente tenemos un único valor de Energía de Activación (287 meV) y de Sección de Captura ( $3.07 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ ), obtenidas a partir de la representación en plot de Arrhenius de los tiempos de emisión que surgen a partir de los máximos de las curvas G-T (entre 134 K y 168 K).

En definitiva, y sin entrar en más valoraciones, se puede ver un claro paralelismo entre los resultados obtenidos para la muestra BM1 y la muestra BM2 con una ligera variación en los valores de tensión en los que se da cada tipo de resultado. Los detalles se discutirán más adelante.



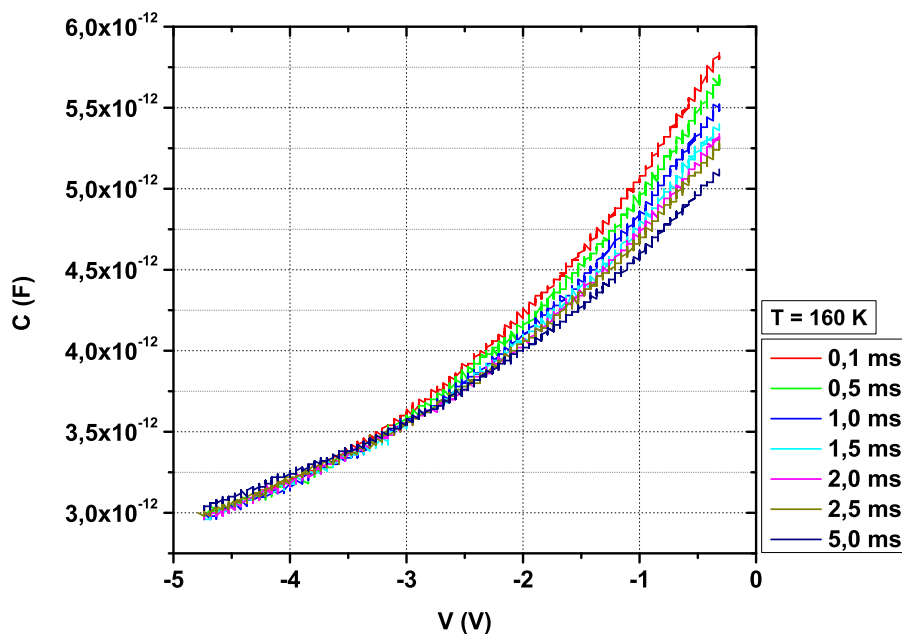
**Figura 6.29:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM2 con una polarización de 0 V.

Y para terminar con los resultados de la técnica TAS nos gustaría incluir una representación alternativa de las curvas de que disponemos. Consistirá en mostrar las curvas G-T para diferentes valores de polarización tomando fijo un valor para la frecuencia de la señal alterna. Se añade por el hecho de que pudiera ser reveladora en la búsqueda de conclusiones. Concretamente presentaremos la familia de curvas G-T de la muestra BM1 para una frecuencia de la señal alterna de 7.7 kHz para valores de polarización entre -7.5 V y 0 V. Veámosla en la Figura 6.30.

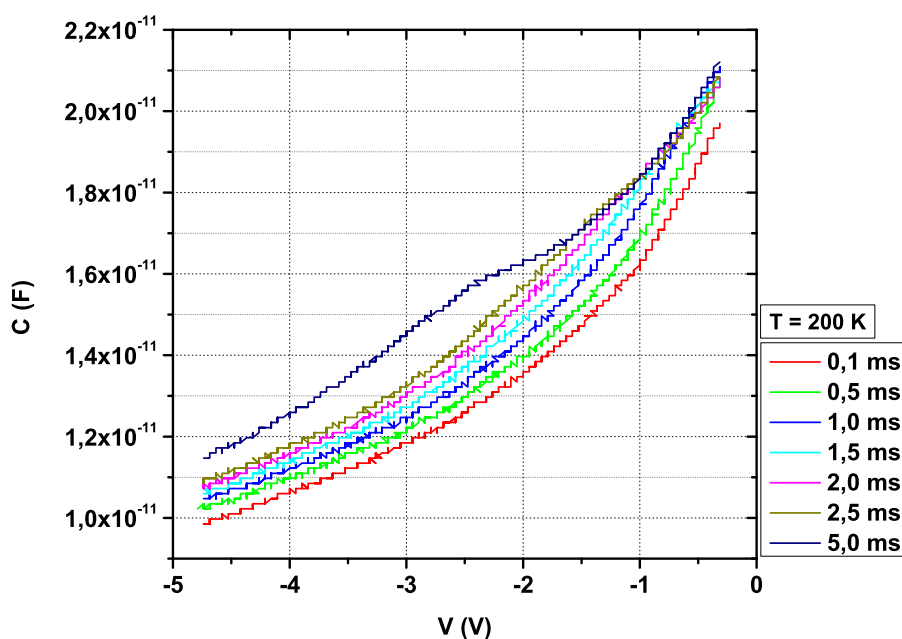


**Figura 6.30:** Familia de curvas de conductancia frente a la temperatura para BM1 con una frecuencia de la señal alterna fija de 7.7 kHz.

Lo más relevante que podemos mencionar es la presencia de un máximo en las curvas G-T para temperaturas altas que apenas cambia de posición en temperatura con la variación de la polarización: siempre en torno a 160 K. No menos importante es la aparición de un segundo máximo, a más baja temperatura, en algunas de estas curvas: incipiente para 0 V, aunque no se llega a alcanzar; se va materializando según la polarización va siendo más negativa (en torno a -1 V); hasta que se alcanza cierto valor (aproximadamente -3.5 V) para el que se fusiona con el de alta temperatura quedando de nuevo un único máximo en la curva.



(a) Curvas para 160 K.

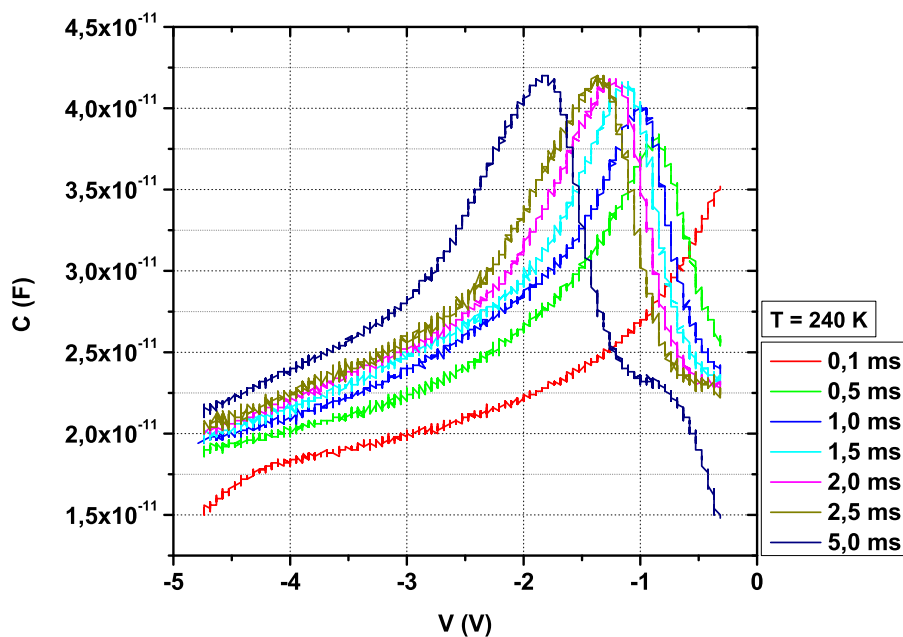


(b) Curvas para 200 K.

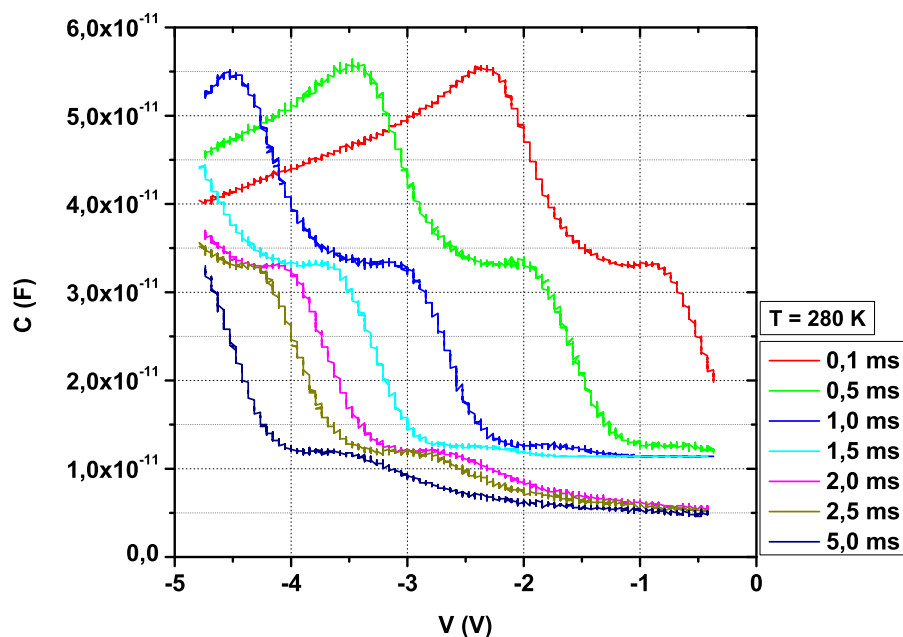
**Figura 6.31:** Familia de curvas de capacidad frente a tensión de la técnica CVTT para BM2 y temperaturas de 160 K y 200 K.

## Resultados con la técnica CVTT

Como ya se dijo en la introducción de la sección, las medidas C-V a 1 MHz mostraron una respuesta suficientemente buena como para permitirnos trabajar con el Capacímetro Analógico, primer paso para poder emplear esta técnica. Al menos las muestras bajo el Límite de Mott presentan, a tensiones negativas, una respuesta propia de una ZCE, como muestra la Figura 6.15(a) para BM2.



(a) Curvas para 240 K.



(b) Curvas para 280 K.

**Figura 6.32:** Familia de curvas de capacidad frente a tensión de la técnica CVTT para BM2 y temperaturas de 240 K y 280 K.

Las que están por encima del límite de Mott apenas presentan variación con la tensión, lo cual podemos ver en la Figura 6.15(b) para SM2. Esto unido a que la técnica TAS no nos proporcionó evidencia alguna de la presencia de niveles profundos en estas muestras, hace de escaso interés su análisis con la técnica CVTT. Por tanto la presente técnica de caracterización de defectos solo será factible de aplicar en las muestras por debajo del Límite de Mott<sup>5</sup>.

En primer lugar expondremos las condiciones en las que se llevó a cabo este tipo de caracterización. Como valor de polarización directa se tomó 0.5 V. Como valor de polarización inversa -5 V. Para la Rampa de tensión se establecieron 50  $\mu\text{s}/\text{V}$ , lo que implica una duración de 275  $\mu\text{s}$ . Los Tiempos de Emisión que se tomaron fueron: 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 5 ms. De este modo se registraron curvas C-V entre (aproximadamente) -5 V y 0.5 V para cada Tiempo de Emisión en cada temperatura fijada por un barrido desde 80 K hasta 280 K en pasos de 20 K.

En segundo lugar vamos a ver las curvas obtenidas en estas condiciones para la muestra BM2 (siendo muy similares las obtenidas para BM1). Se mostrarán las familias de curvas, para una temperatura dada, de cierta relevancia. La Figura 6.31 nos muestra cómo las curvas C-V, hasta los 200 K, siguen una forma monótona creciente, próxima a una cuadrática, que varía con el Tiempo de Emisión. A su vez la Figura 6.32 nos muestra un cambio importante en la forma de las curvas una vez se alcanzan los 240 K. El crecimiento monótono se torna en una región de crecimiento seguida, según crece la tensión de polarización durante la Rampa, de una región decreciente, cuyo máximo tiene supeditada su posición en tensión al Tiempo de Emisión.

Todos los detalles se discutirán en profundidad en la Sección 6.4.3.

## Resultados con la técnica GTT

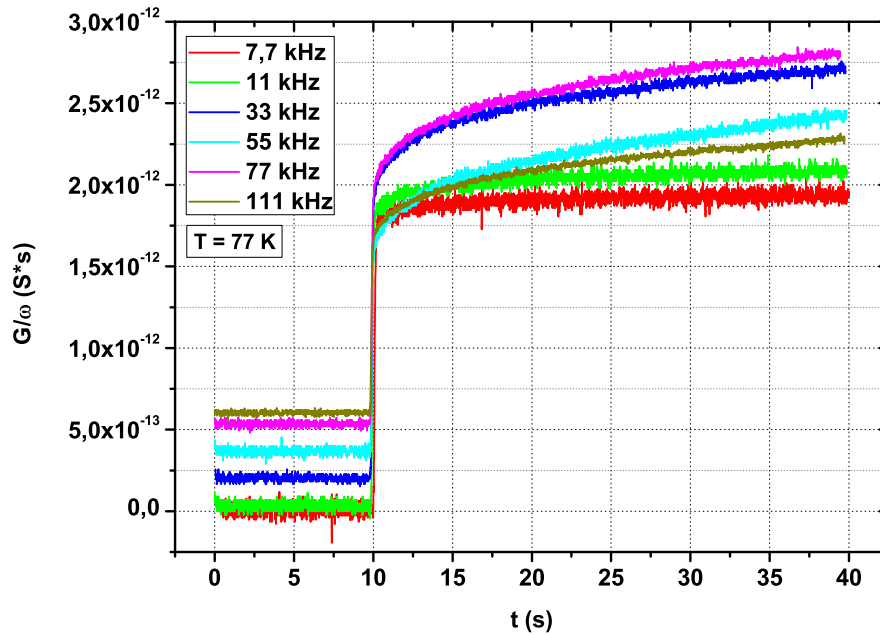
Puede sorprender la presencia de esta técnica de medida en el proceso de caracterización del tipo de muestras que involucra esta línea de investigación. Sin embargo, en determinado punto del trabajo surgieron indicios (Ver Sección 6.4.4) de que estas muestras pudieran responder a un pulso de tensión con un transitorio de conductancia de larga duración. Y en efecto, las muestras por debajo del Límite de Mott confirmaron nuestras sospechas. No podemos decir lo mismo de la muestra TS, lo cual era de esperar, ni tampoco de las muestras por encima del Límite de Mott.

Las condiciones bajo las cuales se obtuvieron estos transitorios se presentan a continuación. El pulso de tensión aplicado a la muestra consta de una fase que la polariza negativamente a un valor de -2 V durante 10 s, y de otra fase en la que se polariza positivamente a 0.2 V durante 30 s. La transición entre ambas polarizaciones en este caso es instantánea. Los transitorios de conductancia se midieron utilizando diferentes frecuencias de la señal de excitación. Para el caso de la muestra BM1 se utilizó el rango comprendido entre 7.7 kHz y 111 kHz y para la muestra BM2 el rango entre 3.3 kHz y 111 kHz. Esto nos da una familia de curvas G-t para una temperatura fijada. Variando esta magnitud se obtienen múltiples familias de curvas. Sin embargo, nos encontramos con que estos transitorios únicamente hacían aparición para un rango de temperaturas

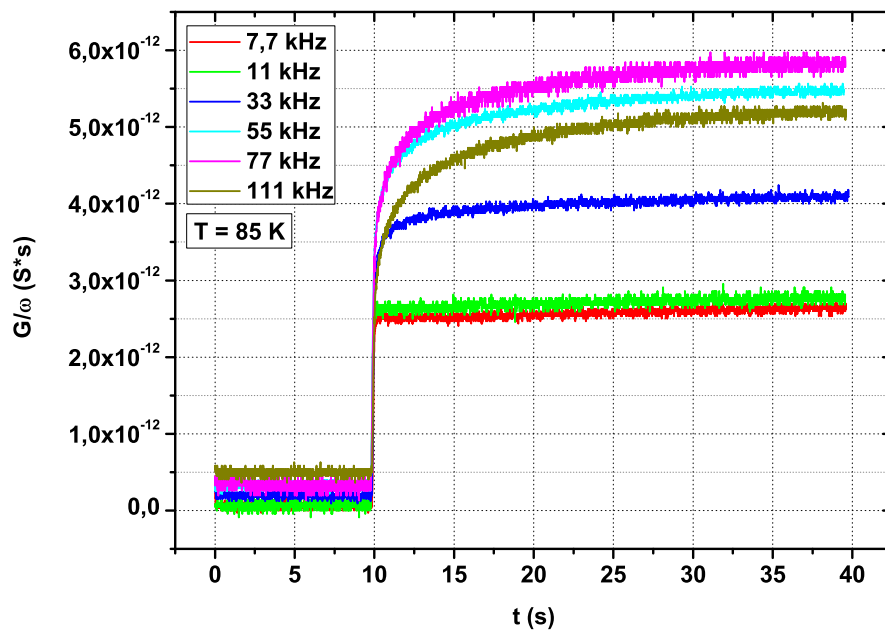
---

<sup>5</sup>Tampoco será de interés este análisis para la muestra TS al no haberse detectado niveles profundos en ella con la técnica TAS.

muy limitado: para BM1 únicamente aparecieron en los valores de temperatura hasta 85 K, y para BM2 hasta 105 K (estando limitados inferiormente por la temperatura del nitrógeno líquido, 77 K).



(a) Transitorios para 77 K.



(b) Transitorios para 85 K.

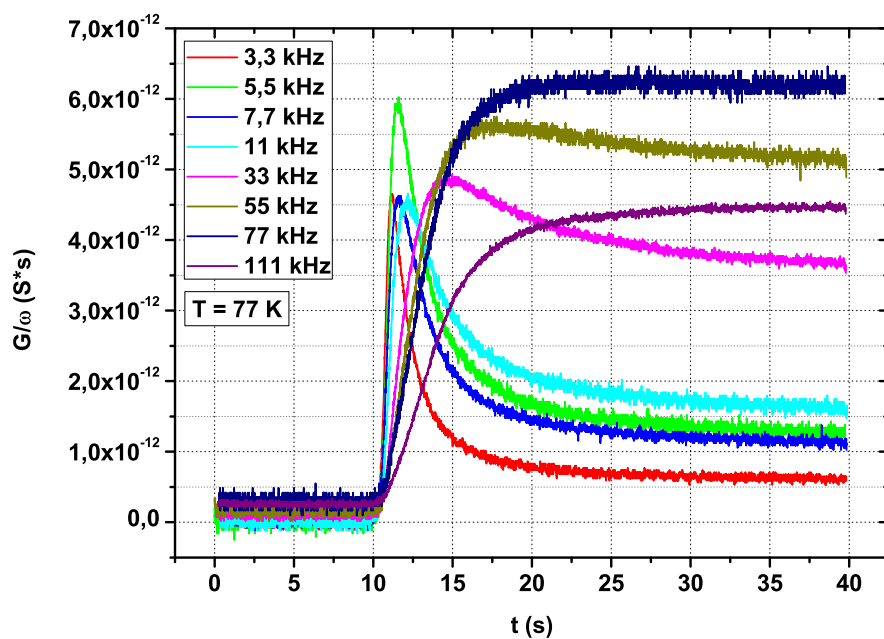
**Figura 6.33:** Transitorios de conductancia de la técnica GTT para BM1 y temperaturas de 77 K y 85 K.

Podemos ver en la Figura 6.33 los resultados obtenidos con esta técnica para la muestra BM1 a las temperaturas 77 K y 85 K. Las características  $G$ - $t$  presentan una respuesta transitoria sobreamortiguada hasta alcanzar el valor de conductancia final correspon-

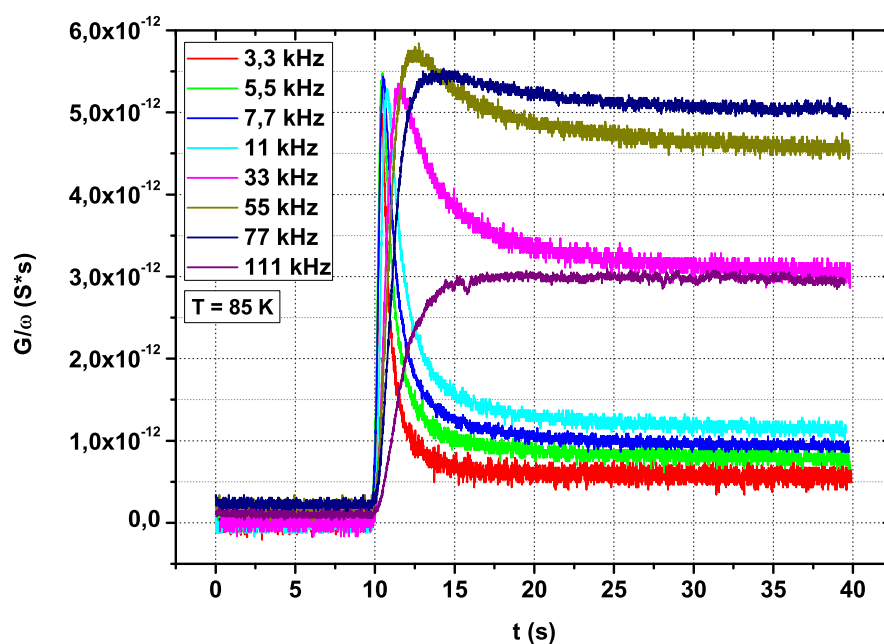


diente a la polarización de 0.2 V, excediendo los 30 s durante los que se mantiene esta polarización.

Para el caso de la muestra BM2 los resultados fueron algo más generosos obteniendo así transitorios para las temperaturas 77 K, 85 K, 95 K y 105 K. Todos ellos se muestran en las Figuras 6.34(a), 6.34(b), 6.35(a) y 6.35(b), respectivamente.



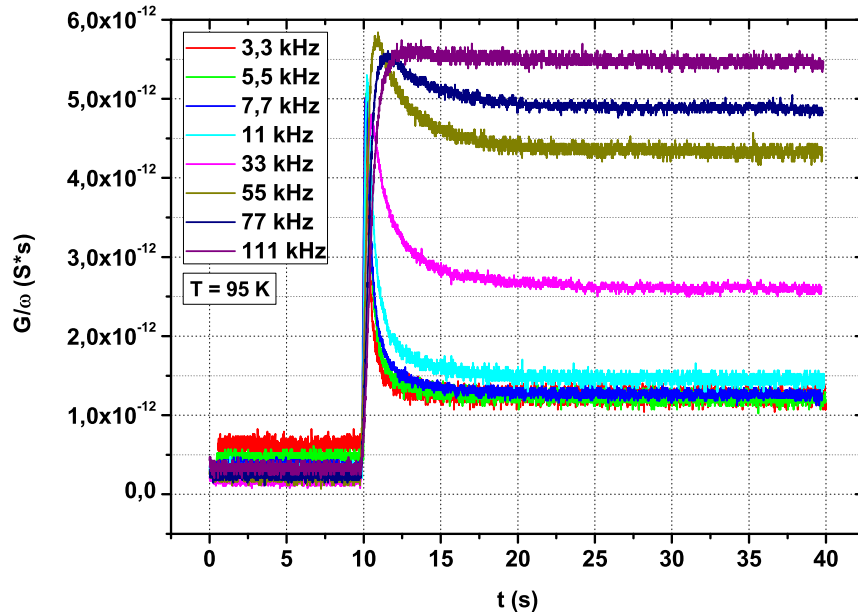
(a) Transitorios para 77 K.



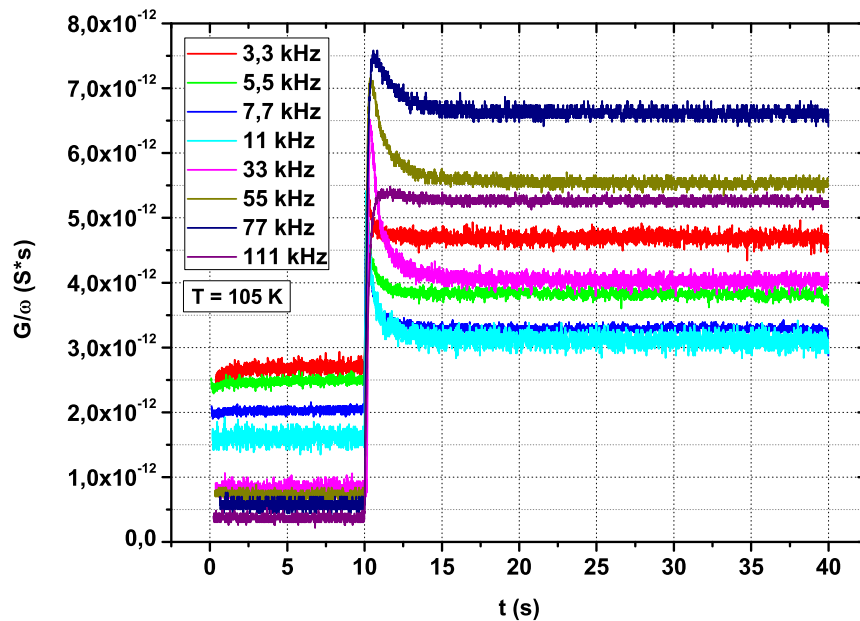
(b) Transitorios para 85 K.

**Figura 6.34:** Transitorios de conductancia de la técnica GTT para BM2 y temperaturas de 77 K y 85 K.

Podemos ver en este caso cómo la forma del transitorio cambia de ser sobreamortiguada a subamortiguada en función de la frecuencia de la señal alterna que estemos utilizando. También en este caso el valor estacionario de conductancia sí parece alcanzarse, en general, dentro de los 30 s que dura la fase de polarización a 0.2 V. Así mismo se observa cierta variación en la forma de los transitorios con la temperatura.



(a) Transitorios para 95 K.



(b) Transitorios para 105 K.

**Figura 6.35:** Transitorios de conductancia de la técnica GTT para BM2 y temperaturas de 95 K y 105 K.

El análisis en profundidad de los resultados, como para los del resto de técnicas, queda aplazado a la siguiente sección.

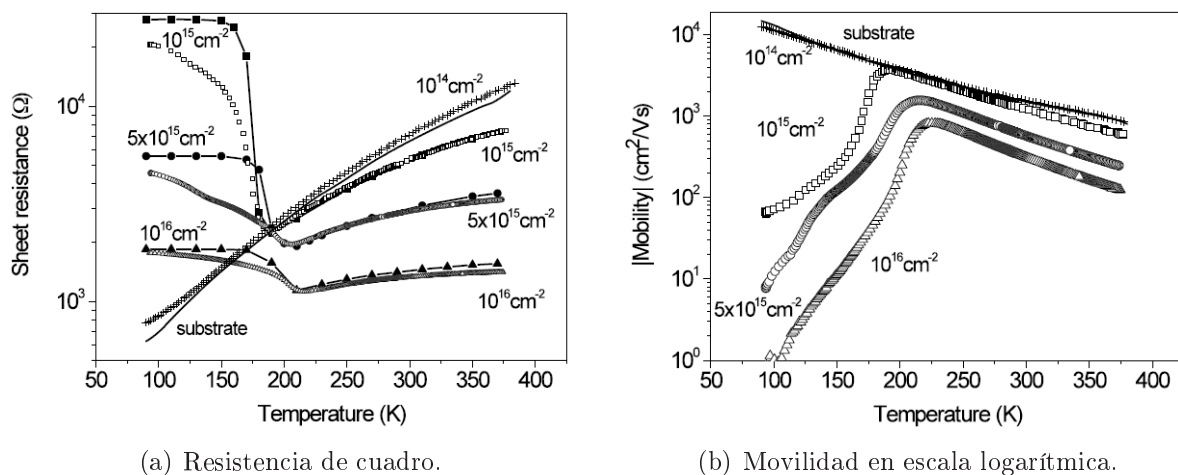
## 6.4. Discusión

Llegado este punto es el momento de retomar el conjunto completo de medidas anteriormente expuestas y tratar de determinar a qué nos hemos estado enfrentado en el estudio de estas muestras.

Dividiremos la discusión de los resultados en cuatro secciones. En primer lugar presentaremos la interpretación elaborada por el grupo GLDM. Posteriormente indagaremos acerca de las propiedades de los niveles profundos introducidos por el titanio en el silicio. A continuación presentaremos la interpretación de los primeros resultados que obtuvimos con nuestras técnicas de medida en esta línea de investigación. Y finalmente matizaremos esta primera interpretación recurriendo al segundo conjunto de resultados obtenidos.

### 6.4.1. El Modelo Bicapa con fenómeno de Desacoplo

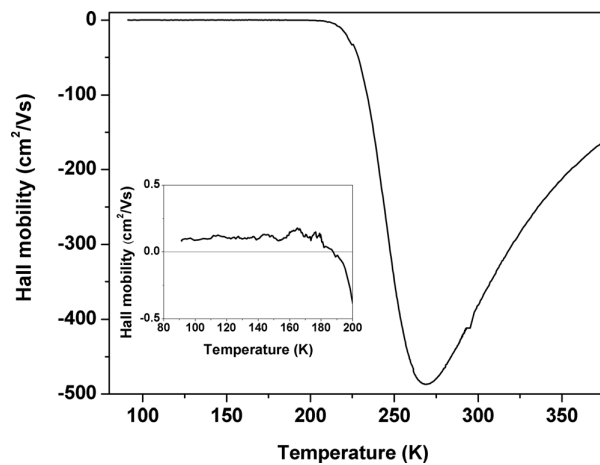
Consideremos por un momento las muestras que estamos analizando. Tras ser implantadas y recocidas, mediante la técnica PLM, podemos asociarles una estructura en dos capas en la dirección transversal (la que une el contacto posterior y el anterior). Denominaremos Capa Implantada a la región próxima al contacto anterior y que es la contenedora de las grandes cantidades de titanio implantadas. Por otro lado, denominaremos Sustrato a la región restante y que conserva las propiedades del sustrato original del que parte la muestra. Dentro de la Capa Implantada, cuando se supere el Límite de Mott, tendremos la Capa BI, es decir, la región donde la concentración de titanio habría superado este límite y teóricamente habría formado la BI. Una vez establecida esta nomenclatura pasamos a exponer el modelo.



**Figura 6.36:** Curvas de resistencia de cuadro y movilidad frente a la temperatura para diferentes dosis de implantación. La línea continua se refiere al sustrato testigo. Las líneas con símbolos son datos obtenidos mediante simulación con ATLAS. Los símbolos individuales corresponden a medidas experimentales. (Figuras tomadas de [16])

Según [16, 28, 30] al medir la resistencia de cuadro y la movilidad de muestras con

distintas dosis de implantación de titanio se obtendrían resultados del tipo de los de la Figura 6.36. En ella vemos que los resultados para una muestra implantada con una dosis para la que no se supera el Límite de Mott ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) son prácticamente idénticos a los obtenidos para una muestra testigo sin implantar. Las muestras con dosis que superan el Límite de Mott ( $10^{15}$ ,  $5 \cdot 10^{15}$  y  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), sin embargo, presentan un comportamiento similar a la testigo desde unos 180-200 K en adelante, cayendo sus valores por debajo de los de ésta. A temperaturas menores de los 180-200 K el comportamiento se torna “extraño”: la resistencia crece hasta alcanzar un valor meseta en el que se estabiliza y la movilidad cae abruptamente. La Figura 6.37 muestra cómo la caída de la movilidad también ocurre hasta alcanzar un valor meseta en el que se estabiliza, en este caso produciéndose un cambio en el signo de dicha magnitud.

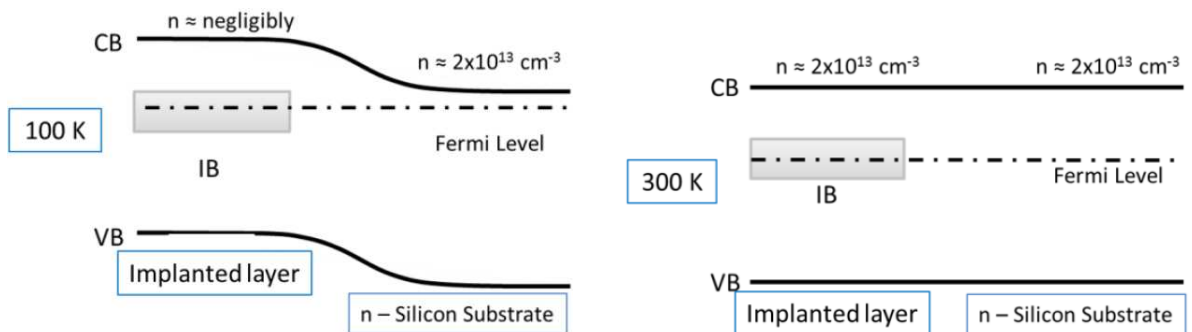


**Figura 6.37:** Representación de una curva de movilidad, en escala lineal, destacando el cambio de signo que se produce para bajas temperaturas. (Figura tomada de [30])

Como bien se explica en [16, 28, 30] este comportamiento es achacable a la estructura bicapa mencionada. Pero asistida por la existencia de un fenómeno de acoplo y desacoplo entre ellas controlado por la temperatura. Aclaremos esto. El comportamiento en las características de la resistencia de cuadro y la movilidad frente a la temperatura, que acabamos de exponer, solamente aparece en las muestras con dosis suficiente para sobrepasar el Límite de Mott. Por lo tanto consideraremos la estructura, transversalmente, dividida en Sustrato y Capa BI (la más superficial). La medición de estas magnitudes fue llevada a cabo mediante la configuración van der Pauw. De este modo, si las dos capas están acopladas las características obtenidas serán la combinación en paralelo de ambas, mientras que cuando estén desacopladas serán únicamente las de la Capa BI. Puesto que para alta temperatura (por encima de unos 180-200 K en las figuras vistas) tendríamos resistencias por debajo de la del sustrato, y dado que la resistencia de dos elementos en paralelo siempre ha de ser menor que la menor de ellas, podemos establecer que las capas están acopladas. Es el hecho de que a baja temperatura se sobrepase el valor de resistencia del sustrato lo que da la pista de la existencia del fenómeno de desacoplo a baja temperatura. Eso significa que únicamente estaríamos detectando las propiedades resistivas, y de movilidad, de la Capa BI.

Y bien, ¿a qué se debe este fenómeno de desacoplo entre capas? Sabemos que los

sustratos de las muestras, de tipo n-Si, sitúan el Nivel de Fermi cerca de la BC. Concretamente entre 50 meV para 0 K y 350 meV para 300 K [6]. En el caso de la Capa BI el Nivel de Fermi se encontrará “anclado” en la BI como ya dijimos en la Sección 6.1. Puesto que se ha establecido mediante simulación con ATLAS que la posición en el gap de la BI respecto a la BC estaría comprendida entre 360 y 380 meV [16,30], prácticamente independiente de la temperatura, a bajas temperaturas tendríamos el diagrama de bandas de la Figura 6.38(a). Es decir, fruto del alineamiento de los Niveles de Fermi de la Capa BI y del Sustrato aparece una curvatura en las bandas que da lugar a la aparición de una barrera de potencial entre las capas. Por la posición del Nivel de Fermi en la Capa BI la concentración de electrones en la BC es prácticamente nula, mientras que en el sustrato tendríamos unos  $2.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  (valor prácticamente constante en temperatura entre 90 K y 300 K [16]), como ya dijimos en la Sección 6.2. De esto deducimos que no va a poder haber circulación de electrones desde la Capa BI hacia el Sustrato. Tampoco habrá circulación en el sentido contrario por la oposición de la barrera de potencial surgida de la curvatura de las bandas, a menos que se aplique una tensión directa suficiente que les permita superarla. De todo lo anterior se deduce un comportamiento rectificador en las propiedades conductoras de la muestra, haciendo las veces la Capa BI de semiconductor tipo p y el Sustrato de semiconductor tipo n [16], lo que supone un desacoplo entre las capas. Esto justifica la forma de las curvas I-V para la muestra SM2 de la Figura 6.9 a baja temperatura. A alta temperatura el distanciamiento en el Sustrato del Nivel de Fermi respecto de la BC hace desaparecer la curvatura de las bandas (Figura 6.38(b)), lo que permite el paso de electrones del Sustrato hacia la Capa BI igualándose las concentraciones a ambos lados. De este modo la circulación de electrones en los dos sentidos podrá ser fluida, desapareciendo el efecto rectificador y quedando acopladas las dos capas, lo cual también refleja la Figura 6.9 para altas temperaturas.



(a) Diagrama de bandas a baja temperatura.

(b) Diagrama de bandas a temperatura ambiente.

**Figura 6.38:** Diagramas de bandas de la unión de la Capa BI con el Sustrato para baja temperatura y temperatura ambiente. (Figuras tomadas de [19])

Así las cosas, dado que la suposición de que la BI se forma cuando se supera el Límite de Mott describe un modelo que está en acuerdo con los resultados experimentales (curvas de resistencia de cuadro y movilidad), se podrá afirmar que el trabajo hecho, destinado a dotar al silicio de absorción sub-gap mediante la creación de una BI en su gap, estaría en el buen camino.

Del “misterioso” cambio de signo de la movilidad para muy bajas temperaturas tam-

bién se obtiene información de utilidad. Al estar en esta situación las capas desacopladas, como ya dijimos, la movilidad medida se refiere únicamente a la Capa BI. En un material n-Si en el que cambia el signo de la movilidad lo que podemos deducir es que los portadores mayoritarios en este material han pasado a ser huecos, es decir, los portadores localizados en la BI se comportan como huecos, presentes en una concentración similar a la de átomos de titanio [16, 30]. La movilidad de éstos ha resultado tomar un valor muy muy bajo: entre 0.4 y 0.6 cm<sup>2</sup>/Vs; que tiene su justificación en las propiedades que se asocian a bandas estrechas [28, 38]. Estos huecos estarían confinados en la Capa BI por estar aislada del contacto posterior y solo tendrán su aportación a la conducción a través de las transiciones con la BV y la BC.

A los resultados antes mostrados podríamos añadir estudios sobre el tiempo de vida [39] y sobre la fotorespuesta [40] en sustratos implantados con titanio.

Puesto que el titanio es un centro profundo reductor del tiempo de vida de los portadores, su introducción en un sustrato debería ir acompañada de una reducción drástica en esta magnitud. Sin embargo, al superarse el Límite de Mott esta capacidad de recombinación debería desaparecer al haberse formado una banda, la BI. De acuerdo con [39], una vez superado el Límite de Mott el tiempo de vida en las muestras es tanto mayor cuanto mayor es la dosis de implantación, y por tanto, cuanto más arraigada está la formación de la BI. Aún así, estos valores se mantendrán por debajo de los tiempos de vida del sustrato original. Las razones: dos en concreto. La primera es que aunque la Capa Implantada incluye a la Capa BI, no está constituida únicamente por ella. Más allá de la zona donde se supera el Límite de Mott existe una región con altísimas concentraciones de átomos de titanio (colas de implantación) que están actuando efectivamente como centros de recombinación. La segunda reside en el hecho de que pese a la recristalización mediante PLM la calidad cristalográfica, sobre todo en las muestras de más altas dosis, no se llega a recuperar del todo presentando fases policristalinas.

Para finalizar con la exposición de este modelo y sus consecuencias conviene mencionar los resultados obtenidos en [40] que serían la constatación de la existencia de fotorrespuesta sub-gap a través de medidas de conductancia. Para una temperatura de 90 K se observa que una muestra con BI con una implantación de titanio de dosis 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> (por encima del Límite de Mott) presenta una fotorrespuesta para energías por debajo del gap superior a la de un sustrato de silicio sin implantar.

### 6.4.2. Niveles de energía del titanio en el gap del silicio

Antes de adentrarnos en las interpretaciones de nuestros propios resultados experimentales nos vamos a centrar un momento en las propiedades del titanio (intersticial) dentro de la red atómica del silicio. Concretamente en los niveles de energía a que da lugar dentro de su gap.

En esencia el titanio es una impureza profunda anfótera, es decir, introduce niveles tanto aceptadores como donadores. Concretamente hay documentados cuatro que se corresponden con diferentes estados de carga de los átomos de este elemento dentro de la red, y que analizaremos individualmente [41].

Por un lado tenemos la configuración Ti<sup>-/0</sup> a la que le corresponde un nivel de energía

de tipo aceptador muy superficial, muy cercano a la BC, entre  $E_c - 0.06$  y  $E_c - 0.09$  eV [41,42]. Tan cercano a la BC que es prácticamente inactivo desde el punto de vista de la recombinación [3]. Su Sección de Captura tomaría el valor de  $5 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup> [41].

En segundo lugar tendríamos  $Ti^{0/+}$  que introduce un nivel de tipo donador entre  $E_c - 0.3$  eV y  $E_c - 0.21$  eV<sup>6</sup> [25,41–43]. El hecho de ser un donador tan relativamente cercano a la BC hace que se comporte en cierto modo como un dopante superficial, pudiendo llegar en sustratos p-Si a, incluso, compensar el material y convertirlo en tipo n. En lo que respecta a la Sección de Captura se le asocian distintos valores según la referencia que consultemos. Para [25] este valor a 300 K es de  $3 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>. Por su parte [41] le asigna una expresión que da cuenta de su dependencia con la temperatura:  $\sigma_T = 2.6 \cdot 10^{-17} \exp(-0.072/kT)$  cm<sup>2</sup>; lo que implica un valor a 300 K de  $9.2 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>. Por último, [43] habla de una Sección de Captura, independiente de la temperatura, de  $1.01 \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>.

El tercer nivel sería el correspondiente a la configuración  $Ti^{+/++}$ . Nuevamente un nivel donador, aunque en este caso cercano a la BV. Concretamente entre  $E_v + 0.25$  eV y  $E_v + 0.33$  eV [25,41–43]. Como en el caso anterior, para la Sección de Captura no va a haber consenso entre las diferentes referencias. En el caso de [25] se habla de un valor de  $1.7 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> a 300 K, mientras que [43] afirma que éste no es dependiente de la temperatura, siendo  $1.55 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>.

Por último tenemos al menos estudiado de los cuatro, que se sitúa entre  $E_c - 0.51$  y  $E_c - 0.55$  eV [25,43]. Para su Sección de Captura en [43] se habla de una ligera dependencia con la temperatura, siendo su valor para 300 K de  $2.01 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>.

### 6.4.3. Interpretación de nuestros primeros resultados

Dando por bueno el modelo expuesto en la Sección 6.4.1 trataremos de dar una explicación coherente con él a los resultados del primer conjunto de medidas llevadas a cabo sobre las muestras, que se detallaron en la Sección 6.2. Este primer conjunto lo forman: las medidas I-V, todas las medidas C-V, las C-f, las dos primeras medidas TAS y las medidas con la técnica CVTT.

Partiremos de las características C-V medidas con una frecuencia de la señal alterna de 10 kHz a 80 K y a temperatura ambiente (Figura 6.10).

Primero nos fijamos en las curvas a 80 K. Tomando como referencia la muestra TS vemos cómo la capacidad para las muestras por debajo del Límite de Mott, BM1 y BM2, es algo menor y casi invariante con la polarización. La razón de esto la podemos extraer fijándonos en la curva I-V de la Figura 6.7 a esta temperatura. Responde prácticamente a un comportamiento óhmico (con un valor muy alto de resistencia), lo que justifica los valores de capacidad bajos, en contraste con lo que ocurre en TS cuyo comportamiento es rectificador. La capacidad de la muestra por encima del Límite de Mott, SM2<sup>7</sup>, será, sin embargo, bastante mayor que en éstas. Aunque la presencia de una gran concentración de

<sup>6</sup>Hasta ahora habíamos tomado como convenio referir los niveles en el gap de los centros de recombinación aceptadores con respecto a la BC y de los donadores con respecto de la BV. Sin embargo, por venir expresado de este modo en las referencias bibliográficas y por facilidad a la hora de compararlo con los niveles obtenidos con nuestras técnicas de medida, todos referidos a la BC, mantendremos esta notación.

<sup>7</sup>Dejamos a SM1 al margen ya que no se dispuso de ella, y por tanto de sus características, durante

titanio en la unión del semiconductor con el metal predice un comportamiento óhmico, en la muestra SM2, de acuerdo al Modelo Bicapa con Desacoplo, se habrá formado una unión rectificadora entre la Capa BI (tipo p) y el Sustrato (tipo n) cuyos efectos se pueden ver tanto en las curvas I-V (Figura 6.9) como en las C-V (Figura 6.14(a)) a baja temperatura. Es esta unión la que sustenta los valores de capacidad tan altos.

Nos centraremos ahora en las curvas a temperatura ambiente. En esta situación las muestras por debajo del Límite de Mott superan en capacidad a la muestra testigo. Esto se debe a que ahora estas muestras han pasado a presentar comportamiento rectificador (Figura 6.7). En las muestras por encima del Límite de Mott ya no existe la barrera de potencial entre la Capa BI y el Sustrato, como da cuenta la curva a 300 K de la Figura 6.14(a). Sin embargo, la carga presente, y confinada, en la BI es lo que le permite mantener estos altos valores de capacidad.

Pasemos ahora al análisis de los primeros resultados que obtuvimos con la técnica TAS para estas muestras.

Como ya vimos a través de la Figura 6.18, la caracterización con esta técnica solo tiene sentido en las muestras por debajo del Límite de Mott. La muestra testigo, como es de esperar, no presenta indicios de la existencia de nivel profundo alguno en su interior. En las muestras sobre el Límite de Mott, de acuerdo con la teoría de la BI [21], las impurezas de titanio dejan de ser recombinantes al formar la banda, por tanto, el no encontrar un comportamiento en las curvas G-T (un máximo) que refleje la presencia de centros profundos en el gap avala dicha teoría.

Si nos centramos, dentro de la Figura 6.18, en las muestras por debajo del Límite de Mott podemos observar un resultado “curioso”. La amplitud del máximo en G-T así como, de forma equivalente, del salto de capacidad, que da lugar al punto de inflexión en C-T, son esencialmente iguales en ambas muestras, pese a la diferencia en la dosis de implantación. Este hecho sugiere que la concentración de niveles profundos recombinantes, originados por el titanio, alcanza un valor de saturación, por lo que los átomos implantados restantes adoptarían una naturaleza no recombinante. Sería esta naturaleza la que llega a dominar cuando se produce la transición en el material por la superación del Límite de Mott.

Respecto a los niveles de energía obtenidos recordamos que se detectó uno en 205 meV, respecto de la BC, para SM1, y otro en 278 meV para SM2. De lo cual podemos deducir que cuanto mayor es la dosis de implantación a mayor profundidad en energía se sitúa el centro profundo. Puesto que [16,30] situaron la BI entre 360 y 380 meV (respecto de la BC), vemos cómo la progresión de la posición del nivel de energía que detectamos, introducido por el titanio, continúa según se aumenta la dosis de implantación hasta establecerse en el valor en el que se forma la BI.

Para terminar con este primer análisis de resultados abordaremos el realizado sobre los obtenidos con la técnica CVTT. Únicamente para las muestras por debajo del Límite de Mott, por las razones ya comentadas en la Sección 6.3.2, y más concretamente para la muestra BM2.

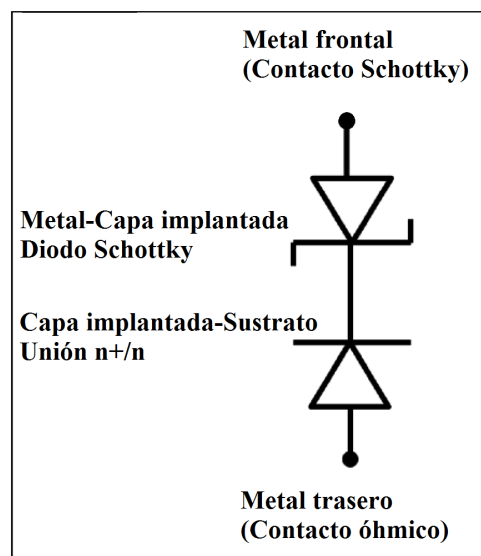
---

esta primera fase de interpretación de resultados. Aunque se han añadido sus curvas a las figuras correspondientes en pos de mostrar unos resultados lo más completos posibles. Como comentario general se puede decir que esta muestra presenta un comportamiento similar al de SM2 pero que no llega a ser completamente el mismo. Pudiera deberse a que se encuentra en una situación en la que la formación de la BI todavía está en un estadio incipiente.



En las Figuras 6.31(a) y 6.31(b) podemos ver las características CVTT correspondientes a temperaturas en el rango en que aparecen los máximos en las curvas G-T de la técnica TAS (160 y 200 K). La amplitud de la variación del valor de capacidad a lo largo de la Rampa de tensión es tanto mayor cuanto menor es el Tiempo de Emisión considerado. Lo cual concuerda con la presencia de un nivel profundo en el gap.

Ya para 240 K (Figura 6.32(a)) la forma de las curvas varía drásticamente. Aparece un máximo en C-V que se mueve hacia los valores negativos de voltaje según el Tiempo de Emisión crece. Este efecto es aún más pronunciado a 280 K (Figura 6.32(b)). La explicación de este comportamiento parte de modelar la muestra (Ver Figura 6.39) como una unión *Schottky*, formada por el metal de la cara frontal y la Capa Implantada, en serie con una homounión  $n^+/n$ , formada por la Capa Implantada y el Sustrato.



**Figura 6.39:** Modelo circuital para las muestras por debajo del Límite de Mott.

Cuando aplicamos una tensión negativa a la muestra (en el contacto frontal), la unión *Schottky* queda polarizada en inversa, de modo que su capacidad asociada,  $C_s$ , decrece según el voltaje se haga más negativo. Por contra, se estará polarizando en directa la unión  $n^+/n$  creciendo su capacidad,  $C_j$ , cuando el voltaje varíe en ese mismo sentido. Con este modelo circuital cuando medimos la capacidad de la muestra,  $C_m$ , estaremos midiendo la composición en serie de las dos anteriores, es decir:

$$C_m^{-1} = C_s^{-1} + C_j^{-1} \quad (6.1)$$

cuyo valor estará dominado por la menor de ellas. La componente  $C_s$  dominará para los valores más negativos de tensión, mientras que  $C_j$  lo hará para los valores cercanos a los 0 V. La transición en esta dominación es lo que da lugar al máximo de capacidad que estamos tratando.

Pero como ya hemos dicho, este máximo tiene una clara variación de su posición en tensión con la variación de la temperatura y el Tiempo de Emisión. A 240 K vemos cómo su movimiento hacia tensiones más negativas es ligeramente dependiente del Tiempo de Emisión. A 280 K esta misma dependencia resulta ser mucho más pronunciada. Este

hecho se puede explicar fácilmente teniendo en cuenta que la emisión de carga por parte de los niveles profundos es un proceso activado térmicamente. Según la temperatura aumenta, la tasa de emisión de los centros profundos crece rápidamente. Luego para un mismo Tiempo de Emisión la cantidad de carga emitida será mayor a 280 K que a 240 K. Esta carga emitida propicia mayores valores para  $C_s$  lo que desplaza el máximo hacia voltajes más negativos. De ahí el mayor desplazamiento de los máximos cuanto mayor sea la temperatura. Por otro lado, para una temperatura dada, a mayor Tiempo de Emisión mayor cantidad de carga se habrá emitido y, de nuevo, el pico resulta desplazado hacia voltajes más negativos. Lo cual explica el desplazamiento de los máximos hacia tensiones negativas según se incrementa el Tiempo de Emisión.

Hasta aquí estaría justificado el movimiento del máximo a partir del cambio de  $C_s$ , que las variaciones de la temperatura y el Tiempo de Emisión conllevan. Sin embargo, no explica el desplazamiento de la región a la derecha del pico de la curva C-V, hacia tensiones más negativas cuando el Tiempo de Emisión crece, manteniendo la forma. Su origen está en el hecho de que el voltaje total aplicado a la muestra se reparte entre las uniones de manera diferente según sea el valor de  $C_s$ : tanto mayor sea esta magnitud menor será la caída de tensión en la unión  $n^+/n$ , lo que conlleva una disminución del valor de  $C_j$  para un mismo valor de la caída de tensión en la muestra en conjunto.

Contemplemos, para clarificar, los casos extremos. Con valores bajos para los Tiempos de Emisión y la temperatura, los niveles profundos asociados a los átomos de titanio no han podido emitir electrones y permanecen neutros. Por tanto, la concentración de portadores en la Capa Implantada es prácticamente igual que la existente en el Sustrato y la muestra se comporta como una unión *Schottky* convencional (Figura 6.31). Para valores altos de temperatura y de Tiempos de Emisión, los centros profundos están completamente ionizados, incrementándose la concentración de impurezas donadoras ( $N_{Ti}^+ + N_D^+$ ) en la Capa Implantada, y en consecuencia la de portadores, hasta valores muy superiores a los del Sustrato. De este modo la muestra pasa a tener una unión *Schottky* en inversa con una capacidad mucho mayor que la unión  $n^+/n$  polarizada en directa. Este es el caso de la Figura 6.32(b) para un Tiempo de Emisión de 5 ms. Para valores intermedios de Tiempo de Emisión y de temperatura la respuesta de la muestra, como es obvio, será una combinación de las dos anteriores.

Para terminar, remarcar que este comportamiento frente a la técnica CVTT no aparecería en muestras por encima del límite de Mott. Acudiendo una vez más a la Figura 6.15(b) podemos ver que su capacidad no muestra variación con el valor de polarización. El carácter metálico de la Capa BI la hace comportarse como un condensador pasivo.

Como conclusión podríamos decir que obtenemos una interpretación de nuestros resultados que respalda el Modelo Bicapa con Desacoplo. Por lo tanto nuestro trabajo puede contribuir a reforzar su validez.

#### 6.4.4. Matizando la primera interpretación

Pero cuando todo parecía apuntar en una misma dirección comenzaron a surgir discrepancias. El grupo GLDM empezó a probar sistemáticamente nuevos elementos con los que implantar (vanadio, circonio y cromo) y diferentes energías de recocido PLM (0.6, 0.8, 1 y 1.2 J/cm<sup>2</sup>). Lo cual condujo a resultados del todo inesperados.

Contrariamente a lo que dicta la intuición obtuvieron curvas de conductancia frente a temperatura con la posición de su máximo<sup>8</sup> dependiente del valor de la energía del recocido pero completamente independiente del elemento utilizado para implantar. Además se midieron curvas de movilidad frente a temperatura que mostraban un valor para esta magnitud en la Capa BI que es también independiente del elemento con el que se implanta. Todo ello cuando lo que se esperaría sería que las características de la BI dependieran en mayor medida del elemento implantado y no del recocido PLM.

Pero los resultados que obtuvieron van aún más allá. Se puede considerar que el mecanismo de conducción entre la Capa BI y el Sustrato vendrá gobernado por la barrera de potencial existente entre ambas capas. Siendo su relación con la temperatura y la altura de dicha barrera (concretamente para la conductancia) de la forma:

$$G = G_0 \cdot e^{-\Delta E/kT} \quad (6.2)$$

donde  $\Delta E$  es la altura de esa barrera, o energía de activación, y  $G_0$  un factor preexponencial. Determinaron así mismo que el valor de  $\Delta E$  tiene una dependencia directa con la energía del recocido PLM (decrece según la energía del recocido aumenta) y no con el elemento implantado, lo cual, según el Modelo Bicapa presentado en la Sección 6.4.1, carece de toda lógica. Se reafirma, por tanto, la idea de que la posición energética de la hipotética BI no estaría siendo establecida por el tipo de elemento introducido en el sustrato de silicio sino por la energía del recocido.

Es en este punto donde hace acto de presencia la Regla Meyer-Neldel [44, 45] que modela la dependencia, bajo ciertas condiciones, del factor preexponencial con respecto a la energía de activación en magnitudes con una relación con la temperatura del tipo del que establece la Ecuación 6.2. Concretamente esta dependencia (para el caso de la conductancia) tendría la forma:

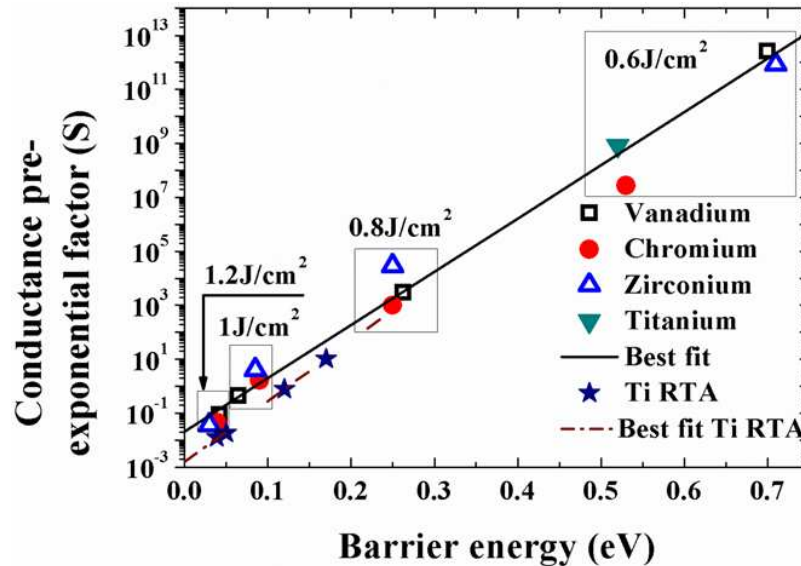
$$G_0 = G_{00} \cdot e^{\Delta E/kT_{mn}} \quad (6.3)$$

donde  $T_{mn}$  es la Temperatura Meyer-Neldel<sup>9</sup>, de modo que  $kT_{mn}$  sería la Energía Meyer-Neldel, y  $G_{00}$  sería un factor preexponencial asociado a esta dependencia. Esta regla es conocida como “ley de compensación termodinámica” [46] y su influencia ha sido documentada en múltiples escenarios: en los valores de la corriente directa en diodos [47], en la corriente de saturación inversa de células solares [46], en la corriente en oscuridad en dispositivos CCD de silicio [48]... Su origen no está del todo claro y ha sido bastante discutido. En [45] se trata de explicar a través de una distribución particular de trampas en las muestras. En [47] se menciona la posibilidad de que pudiera recaer en la variación del Nivel de Fermi con la temperatura. Otros trabajos, como por ejemplo [49], lo asocian a procesos en los que la energía total de un evento individual la proporcionan múltiples excitaciones. Dada la variedad de situaciones en las que aparece esta regla es sensato pensar que su explicación no está ligada a un proceso en concreto sino que subyace en un fenómeno más fundamental como es la Teoría *Multi Excitation Entropy* [50].

<sup>8</sup>En la Figura 6.36(a) pudimos ver la presencia de un mínimo en las curvas de resistencia correspondiente a la transición entre el estado de acoplo y de desacoplo de la Capa BI y el Sustrato. La posición en temperatura de este mínimo tiene una relación directa con la energía en la que se sitúa la BI en el gap del material del sustrato [16]. En medidas de conductancia, este mínimo en resistencia, tiene su equivalente en forma de máximo.

<sup>9</sup>Temperatura isocinética para la que, dada una familia de curvas de la magnitud en cuestión, todas tendrán el mismo valor.

Esta teoría suscribe la última explicación expuesta, citada en [49]. De este modo la Regla Meyer-Neldel tendría lugar en sistemas con desorden en los que para producirse un evento incluido dentro del proceso que se ajusta a esta regla se requerirá la acumulación de excitaciones.



**Figura 6.40:** La representación en un plot semilogarítmico del valor del factor preexponencial de la conductancia frente a la correspondiente energía de activación da lugar a un ajuste lineal. (Figura cedida por el Dr. Germán González-Díaz del grupo GLDM)

Así pues, tenemos que la variación de  $\Delta E$  con la energía de recocido PLM pudiera estar regida por la Regla Meyer-Neldel. Para comprobar esta posibilidad el grupo GLDM llevó a cabo la representación semilogarítmica de  $G_0$  frente a  $\Delta E$ , para todas las implantaciones y recocidos utilizados, que podemos ver en la Figura 6.40. En ella se observa el ajuste casi perfecto a una recta, lo que indica una relación entre estas dos magnitudes que se rige por la Ecuación 6.3. De modo que se podrá afirmar que existe un cierto desorden en la estructura de las muestras que hace que el mecanismo de conducción a través de la unión de la bicapa siga esta regla. Concretamente se obtienen los valores para  $T_{mn}$  de 256 K y 224 K, con sus respectivos valores para la Energía Meyer-Neldel de 22 meV y 19 meV<sup>10</sup> Estas energías son del orden del valor obtenido en [48] para muestras CCD de silicio: 25 meV. La similitud de los resultados en contraposición con la poca relación de los procesos involucrados en uno y otro caso da fuerza al hecho de que este comportamiento se explique mediante la Teoría *Multi Excitation Entropy*. En el caso de las muestras con BI se referiría a la necesidad de múltiples excitaciones, fonones, para que un portador promueva energéticamente y pueda superar la barrera de potencial entre capas. La Energía Meyer-Neldel estará asociada a esas excitaciones elementales [51] que serán características del sustrato considerado y, por tanto, su valor será, en el caso de estas muestras, el de los fonones de la red del silicio.

El desorden mencionado provendría muy probablemente de la región en la Capa Im-

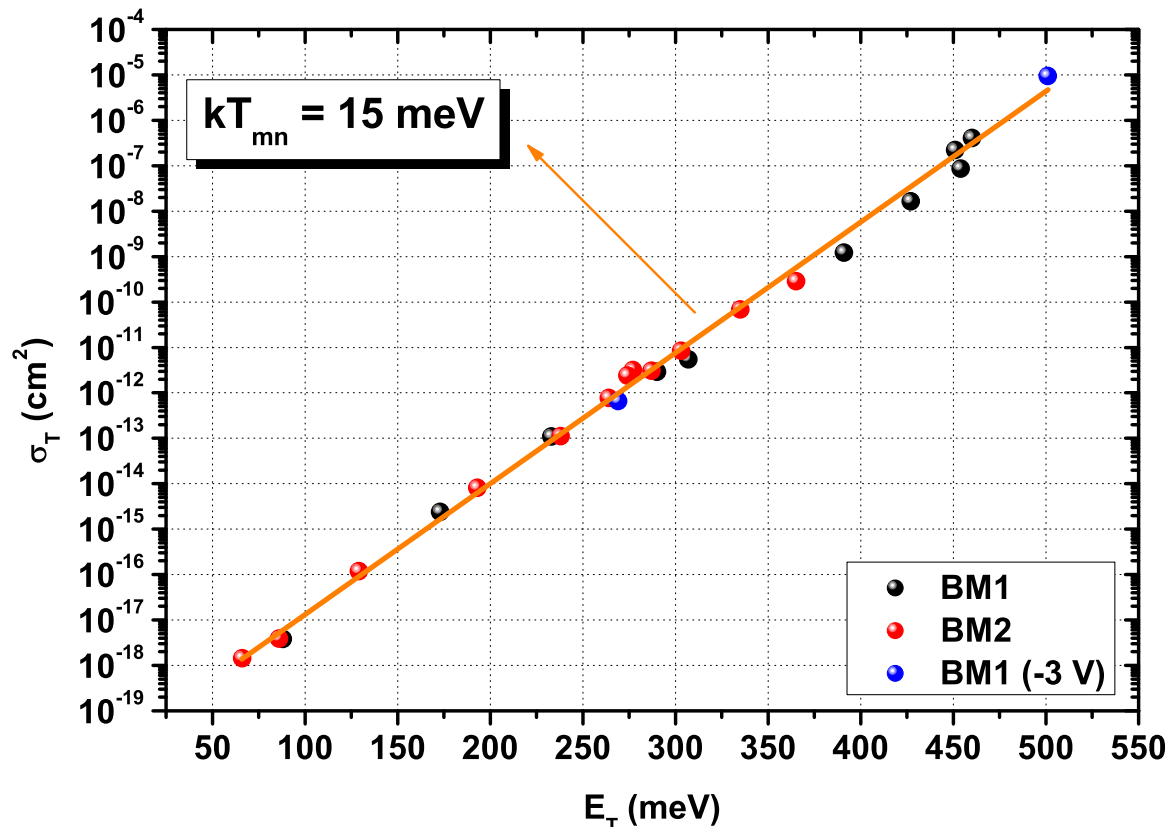
<sup>10</sup>Los primeros se refieren a muestras con diferentes elementos implantados y diferentes energías de recocido. Los segundos a muestras implantadas con titanio con diferentes tratamientos térmicos RTA tras el recocido PLM.

plantada en la que la cristalinidad no ha podido recuperarse completamente y que contiene una altísima concentración del elemento implantado (aunque por debajo del Límite de Mott). De este modo el alineamiento del Nivel de Fermi de la Capa BI con el del Sustrato no sería determinante en el establecimiento de la barrera de potencial entre capas, sino que se vería enmascarando por el efecto de esta región desordenada y que hará que el mecanismo de conducción a través de dicha barrera siga la Regla Meyer-Neldel.

Luego con todo lo expuesto hasta ahora podríamos decir que hay que empezar a asumir que los resultados que se obtuvieron en su momento podrían no tener completamente su explicación partiendo del Modelo Bicapa con fenómeno de Desacoplo tal y como se planteó a lo largo de las Secciones 6.4.1 y 6.4.3.

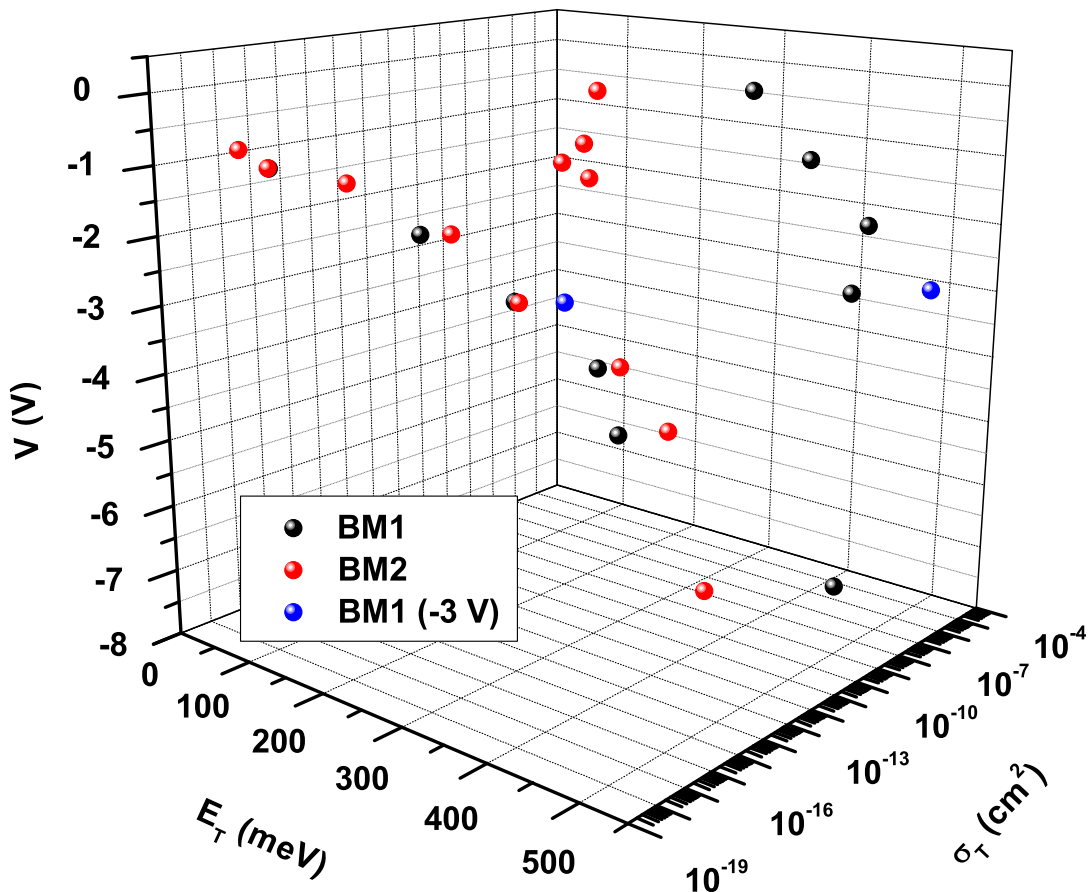
En este contexto fue en el que vimos interesante aplicar sobre nuestras muestras la técnica GTT en previsión de que, debido a este posible desorden en la Capa Implantada, pudieran aparecer transitorios de conductancia, propios de estructuras de tipo MIS.

Efectivamente, obtuvimos los transitorios de conductancia que ya mostramos en las Figuras 6.33, 6.34 y 6.35, para las muestras por debajo del Límite de Mott. Fueron estos resultados los que nos animaron a realizar mediante la técnica TAS un estudio lo más exhaustivo posible de los niveles de energía presentes en el gap del silicio implantado. Quizás esta caracterización completa de centros profundos pudiera arrojar luz sobre los motivos de la aparición de los transitorios de conductancia y de forma más general sobre las propiedades de la Capa Implantada y su desorden.



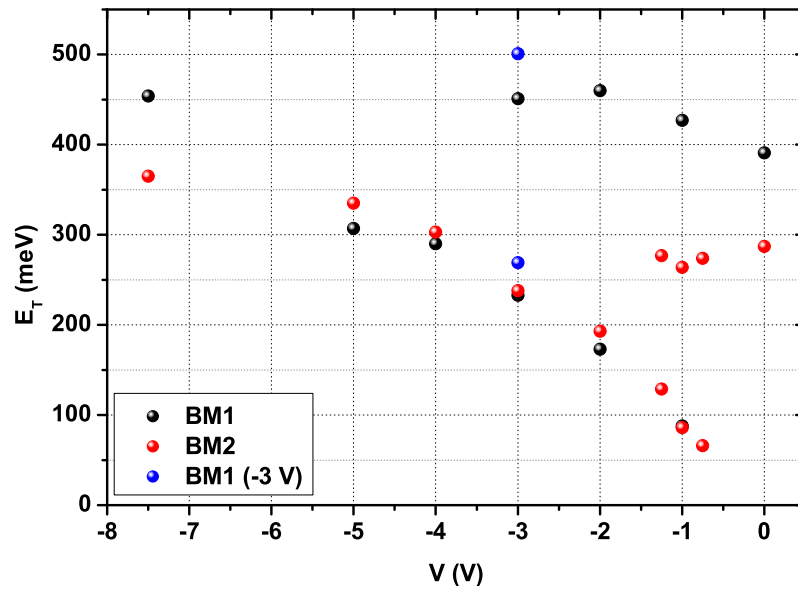
**Figura 6.41:** Representación gráfica de los valores de la Sección de Captura de los niveles profundos detectados en el gap frente a su Energía de Activación para BM1 y BM2.

Los resultados fueron generosos, como ya detallamos en la Sección 6.3.2, quedando todos ellos reflejados en la Tabla 6.2. Un primer vistazo nos alerta de la existencia de una dependencia entre los valores de la Sección de Captura y los de la Energía de Activación con la que cuanto mayor es la primera mayor resulta ser la segunda, y viceversa. Representando en un plot semilogarítmico los valores de la Sección de Captura frente a sus correspondientes valores de Energía de Activación, para cada una de las muestras analizadas con esta técnica y cada una de las polarizaciones utilizadas, que podemos ver en la Figura 6.41, obtenemos un ajuste a una recta prácticamente perfecto.

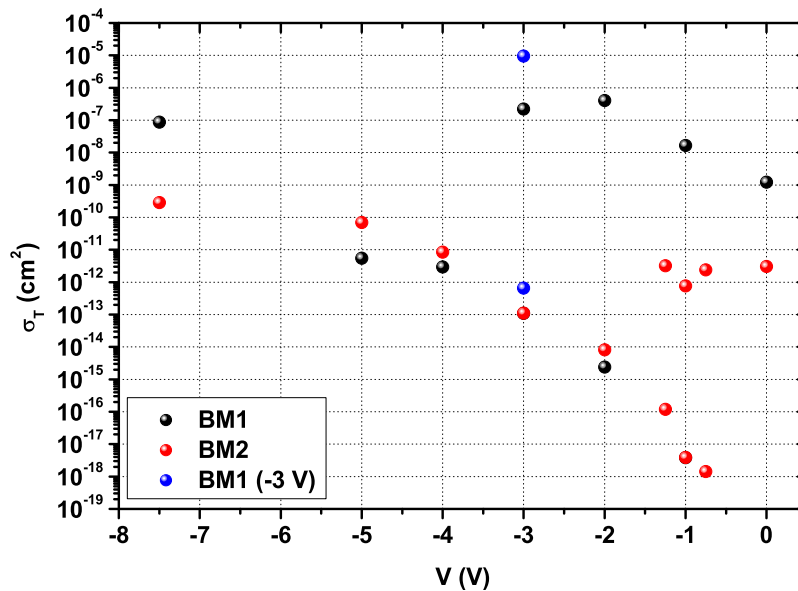


**Figura 6.42:** Representación gráfica de los valores de la Sección de Captura y la Energía de Activación de los niveles profundos presentes en el gap junto con los valores de polarización para las muestras BM1 y BM2.

Pero antes de analizar las implicaciones de esta dependencia, introduzcamos la magnitud polarización en forma de un tercer eje y hagamos una representación tridimensional como la que se puede ver en la Figura 6.42. Si nos quedamos con las dos proyecciones en dos dimensiones que involucran a la polarización, es decir, con las representaciones de la Energía de Activación y la Sección de Captura frente a polarización tendríamos las Figuras 6.43(a) y 6.43(b), respectivamente. Para el caso de BM1 con una polarización de -3 V se han introducido tanto los valores obtenidos con dos ajustes para los máximos en G-T de alta temperatura (en azul) como los obtenidos unificándolos (en negro).



(a) Energía de Activación frente a polarización.



(b) Sección de Captura frente a polarización.

**Figura 6.43:** Representación gráfica de los valores de la Energía de Activación y de la Sección de Captura frente a la polarización.

La interpretación completa de este extenso conjunto de resultados será ciertamente compleja y probablemente requerirá de medidas adicionales. Sin embargo, centrándonos en lo que tenemos podremos aventurar algunos comentarios.

Para la muestra BM1 se observa un conjunto de valores para la Energía de Activación entre 391 y 501 meV asociados a máximos G-T de alta temperatura (para -7.5, -3, -2, -1 y 0 V). En esta misma muestra también tenemos los valores asociados a los máximos G-T de baja temperatura que se distribuyen casi linealmente con la polarización (-3, -2 y -1 V) lo que da la idea de la presencia en el gap de un quasi-continuo de niveles de energía entre la BC y los 269 meV respecto de ella. Los restantes niveles de energía (los asociados

a -5 y -4 V) corresponderían a los máximos en G-T de alta temperatura que nos faltaban por mencionar. Estos, sin embargo, aparecen casi alineados con los de baja temperatura. Esto podría estar representando la influencia de este quasi-continuo en algunos de los niveles discretos.

En el caso de la muestra BM2 la situación es similar. Tenemos un conjunto de niveles de energía correspondientes a máximos en G-T de alta temperatura (para -1.25, -1, -0.75 y 0 V) que se sitúan entre 264 y 287 meV. Para los máximos de baja temperatura (que aparecen en -1.25, -1 y -0.75 V) tenemos que sus correspondientes niveles de energía vuelven a seguir una dependencia casi lineal con el cambio en la polarización, formando otro quasi-continuo de niveles entre la BC y los 129 meV respecto de ella. El resto de niveles, todos ellos correspondientes a máximos de alta temperatura (para -2, -3, -4, -5 y -7.5 V), continúan la alineación de los anteriores desde 238 meV hasta 365 meV. Bien pudiera ser el efecto del quasi-continuo sobre los niveles discretos, como en el caso de BM1, o quizás la extensión en energía de este quasi-continuo fruto del incremento en la dosis de implantación.

De acuerdo a este primer examen de los resultados asociados a los niveles profundos que detectamos con la técnica TAS se puede dar una justificación a la aparición de los transitorios de conductancia. Sería el quasi-continuo de niveles de energía en la región cercana a la BC el que los estaría provocando. El que solo se detecten a bajas temperaturas concuerda con esta cercanía de dichos estados a la BC. Su aparición en un rango de temperatura mayor para BM2 que para BM1 pudiera explicarse a través de la mencionada posible extensión en energía del quasi-continuo en la primera de ellas.

Retomemos ahora, para concluir con esta revisión de la primera interpretación de resultados, la representación de la Sección de Captura frente a la Energía de Activación de la Figura 6.41. Su ajuste como una recta nos hace pensar en la Regla Meyer-Neldel [49,51]. Puesto que la relación de la tasa de emisión de un nivel profundo con la temperatura viene dada por [36]:

$$e^t(T) = \sigma_T v_{th} N_C \cdot e^{-E_T/kT} \quad (6.4)$$

estaríamos ante una magnitud con una dependencia con la temperatura y una Energía de Activación de la forma de la de la Ecuación 6.2. Por tanto, la dependencia lineal de la Sección de Captura,  $\sigma_T$ , con la Energía de Activación,  $E_T$ , nos sugiere la aparición de la Regla Meyer-Neldel en las características de los niveles de energía presentes en el gap de las muestras. Al menos en las que están por debajo del Límite de Mott. Así tendríamos que:

$$\sigma_T = \sigma_{TT} \cdot e^{E_T/kT_{mn}} \quad (6.5)$$

donde  $\sigma_{TT} = 1.831 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $kT_{mn} = 15 \text{ meV}$  y  $T_{mn} = 176 \text{ K}$ . Valores cercanos a los presentados por el grupo GLDM aun habiéndolos obtenido por una vía que contempla un proceso completamente diferente.

Desde la perspectiva de que la captura y la emisión de un portador por parte de un nivel profundo involucra la emisión y absorción, respectivamente, de múltiples fonones [52], la existencia de desorden en la Capa Implantada de las muestras podría ser lo que estuviera dando lugar a que los niveles de energía que surgen sigan la Regla Meyer-Neldel en lo que a distribución de sus Energías de Activación y Secciones de Captura se refiere.



## 6.5. Conclusiones

La cuestión que aquí se nos plantea ahora es, ¿qué podemos extraer como conclusión final para esta línea de investigación tras los inconvenientes encontrados al Modelo Bicapa con Desacoplo, expuestos en la Sección 6.4.4, cuando a priori parecía que su solidez no albergaba duda alguna?

Basándonos en nuestros últimos resultados (las medidas obtenidas con la técnica GTT y el análisis detallado hecho con la técnica TAS) sí podemos afirmar con rotundidad una cosa: que las muestras de silicio implantadas con titanio son, tanto desde el punto de vista estructural como desde el punto de vista de sus estados energéticos, mucho más complejas de lo que se había considerado a priori. Abundar en un futuro en el estudio de estas muestras, para la obtención de más información sobre los niveles energéticos presentes en el gap, usando las técnicas TAS y CVTT, y para intentar desentrañar la intrincada forma de los transitorios de conductancia, ayudará a forjar una imagen más clara de las características de éstas.

Pero sin lugar a dudas el resultado que más puertas abre de cara al futuro es el haber obtenido por una vía completamente diferente a la seguida por el grupo GLDM (y a la mayoría de los estudios en este sentido) una prueba de los efectos del desorden en las características de las muestras. Esta vía consistió en la constatación de que la Regla Meyer-Neldel se cumple en la distribución de los niveles de energía en el gap introducidos por los átomos de titanio implantados.



# Bibliografía

- [1] W. Shockley and H.J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [2] A. Luque and A. Martí. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Physical Review Letters*, 78(26):5014–5017, 1997.
- [3] G. González-Díaz, J. Olea, I. Mártil, D. Pastor, A. Martí, E. Antolín, and A. Luque. Intermediate band mobility in heavily titanium-doped silicon layers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93:1668–1673, 2009.
- [4] A. Luque and A. Martí. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Second Edition*, chapter Theoretical Limits of Photovoltaic Conversion and New-generation Solar Cells, pages 130–168. John Wiley & Sons, 2011.
- [5] A. Martí and G.L. Araújo. Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 43:203–222, 1996.
- [6] J. Olea. *Procesos de implantación iónica para semiconductores de banda intermedia*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 2009.
- [7] E. Cánovas, A. Martí, N. López, E. Antolín, P.G. Linares, C.D. Farmer, C.R. Stanley, and A. Luque. Application of the photorefectance technique to the characterization of quantum dot intermediate band materials for solar cells. *Thin Solid Films*, 516:6943–6947, 2008.
- [8] A. Mellor, A. Luque, I. Tobías, and A. Martí. The feasibility of high-efficiency InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 130:225–233, 2014.
- [9] P. Lam, J. Wu, M. Tang, Q. Jiang, S. Hatch, R. Beanland, J. Wilson, R. Allison, and H. Liu. Submonolayer InGaAs/GaAs quantum dot solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 126:83–87, 2014.
- [10] K.M. Yu, W. Walukiewicz, and J.W. Ager III. Multiband GaNAsP quaternary alloys. *Applied Physics Letters*, 88:092110, 2006.
- [11] Y.J. Kuang, K.M. Yu, R. Kudrawiec, A.V. Luce, M. Ting, W. Walukiewicz, and C.W. Tu. GaNAsP: An intermediate band semiconductor grown by gas-source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 102:112105, 2013.

- [12] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J.W. Beeman, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, and P. Becla. Diluted II-VI oxide semiconductors with multiple band gaps. *Physical Review Letters*, 91(24):246403, 2003.
- [13] T. Tanaka, M. Miyabara, Y. Nagao, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K.M. Yu, and W. Walukiewicz. Photocurrent induced by two-photon excitation in ZnTeO intermediate band solar cells. *Applied Physics Letters*, 102:052111, 2013.
- [14] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, and S.R. Kurtz. Band anticrossing in GaInNAs alloys. *Physical Review Letters*, 82(6):1221–1224, 1999.
- [15] C. Malerba, C.L. Azanza Ricardo, M. D’Incau, F. Biccari, P. Scardi, and A. Mittiga. Nitrogen doped Cu<sub>2</sub>O: A possible material for intermediate band solar cells? *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105:192–195, 2012.
- [16] J. Olea, M. Toledano Luque, I. Mártil, and G. González. *Next Generation of Photovoltaics. New Concepts*, volume 165, chapter Ion Implant Technology for Intermediate Band Solar Cells, pages 321–346. Springer Series in Optical Sciences, 2012.
- [17] E. García-Hemme, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, and G. González-Díaz. Far infrared photoconductivity in a silicon based material: Vanadium supersaturated silicon. *Applied Physics Letters*, 103:032101, 2013.
- [18] J.P. Mailoa, A.J. Akey, C.B. Simmons, D. Hutchinson, J. Mathews, J. T. Sullivan, D. Recht, M.T. Winkler, J.S. Williams, J.M. Warrender, P.D. Persans, M.J. Aziz, and T. Buonassisi. Room-temperature sub-band gap optoelectronic response of hyperdoped silicon. *Nature communications*, DOI: 10.1038/ncomms4011, 2014.
- [19] E. García-Hemme, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, and P. Wahnou. Electrical properties of silicon supersaturated with titanium or vanadium for intermediate band material. In *Proceedings of the 9th Spanish Conference on Electron Devices, Valladolid (Spain)*, 2013.
- [20] N.F. Mott. Metal-insulator transition. *Reviews of Modern Physics*, 40(4):677–683, 1968.
- [21] A. Luque, A. Martí, E. Antolín, and C. Tablero. Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination. *Pysica B*, 382:320–327, 2006.
- [22] T. Sadoh, H. Nakashima, and Tsurushima. Deep levels of vanadium and vanadium-hydrogen complex in silicon. *Journal of Applied Physics*, 72(2):520–524, 1992.
- [23] W. Shockley and W.T. Read Jr. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5):835–842, 1952.
- [24] R.N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87:387, 1952.
- [25] J.-W. Chen, A.G. Milnes, and A. Rohatgi. Titanium in silicon as a deep level impurity. *Solid-State Electronics*, 22:801–808, 1979.

- [26] A. Luque and A. Martí. A metallic intermediate band high efficiency solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9:73–86, 2001.
- [27] J. Olea, M. Toledano-Luque, D. Pastor, G. González-Díaz, and I. Mártil. Titanium doped silicon layers with very high concentration. *Journal of Applied Physics*, 104:016105, 2008.
- [28] J. Olea, G. González-Díaz, D. Pastor, and I. Mártil. Electronic transport properties of Ti-impurity band in Si. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42:085110, 2009.
- [29] K. Sánchez, I. Aguilera, P. Palacios, and P. Wahnón. Assessment through first-principles calculations of an intermediate-band photovoltaic material based on Ti-implanted silicon: Interstitial versus substitutional origin. *Physical Review B*, 79:165203, 2009.
- [30] J. Olea, G. González-Díaz, D. Pastor, I. Mártil, A. Martí, E. Antolín, and A. Luque. Two-layer Hall effect model for intermediate band Ti-implanted silicon. *Journal of Applied Physics*, 109:063718, 2011.
- [31] S. Silvestre, A. Boronat, M. Colina, L. Castañer, J. Olea, D. Pastor, A. Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, A. Luque, E. Antolín, E. Hernández, I. Ramiro, I. Artacho, E. López, and A. Martí. Sub-bandgap external quantum efficiency in Ti implanted Si heterojunction with intrinsic thin layer cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52:122302, 2013.
- [32] M. Irigoyen. Medida de las características eléctricas transversales en muestras de silicio implantadas con titanio. Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 2010.
- [33] J. Olea, M. Toledano-Luque, D. Pastor, E. San-Andrés, I. Mártil, and G. González-Díaz. High quality Ti-implanted Si layers above the Mott limit. *Journal of Applied Physics*, 107:103524, 2010.
- [34] S. Hocine and D. Mathiot. Titanium diffusion in silicon. *Applied Physics Letters*, 53(14):1269–1271, 1988.
- [35] J. Olea, D. Pastor, I. Mártil, and G. González-Díaz. Thermal stability of intermediate band behavior in Ti implanted Si. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94:1907–1911, 2010.
- [36] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization. Second edition.* John Wiley & Sons, 1998.
- [37] A. Ali, T. Gouevas, M.A. Hasan, S.H. Zaidi, and M. Asghar. Influence of deep level defects on the performance of crystalline silicon solar cells: Experimental and simulation study. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95:2805–2810, 2011.
- [38] J.W.P. Hsu, D.V. Lang, S. Richter, R.N. Kleiman, A.M. Sergent, D.C. Look, and R.J. Molnar. Impurity band in the interfacial region of GaN films grown by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Electronic Materials*, 30(3):115–122, 2001.

- [39] E. Antolín, A. Martí, J. Olea, D. Pastor, G. González-Díaz, I. Mártil, and A. Luque. Lifetime recovery in ultrahighly titanium-doped silicon for the implementation of an intermediate band material. *Applied Physics Letters*, 94:042115, 2009.
- [40] E. García-Hemme, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, and G. González-Díaz. Sub-bandgap spectral photo-response analysis of Ti super-saturated Si. *Applied Physics Letters*, 101:192101, 2012.
- [41] D. Mathiot and S. Hocine. Titanium-related deep levels in silicon: A reexamination. *Journal of Applied Physics*, 66(12):5862–5867, 1989.
- [42] L. Tilly, H.G. Grimmeiss, H. Pettersson, K. Schmalz, K. Tittelbach, and H. Kerkow. Electrical and optical properties of titanium-related centers in silicon. *Physical Review B*, 43(11):9171–9177, 1991.
- [43] J.R. Morante, J.E. Carceller, and P. Cartujo. Thermal emission rates and capture cross-section of majority carriers at titanium levels in silicon. *Solid-State Electronics*, 26(1):1–6, 1983.
- [44] W. Meyer and H. Neldel. A relation between the energy constant  $\varepsilon$  and the quantity constant  $a$  in the conductivity-temperature formula for oxide. *Zeitschrift für Technische Physik*, 18:588–593, 1937.
- [45] Y.F. Chen and S.F. Huang. Connection between the Meyer-Neldel rule and stretched-exponential relaxation. *Physical Review B*, 44(24):13775–13778, 1991.
- [46] T.J. Coutts and N.M. Pearsall. Meyer-Neldel rule in solar cells. *Applied Physics Letters*, 44(1):134–135, 1984.
- [47] R. Widenhorn, M. Fitzgibbons, and E. Bodegom. The Meyer-Neldel rule for diodes in forward bias. *Journal of Applied Physics*, 96(12):7379–7382, 2004.
- [48] R. Widenhorn, L. Mündermann, A. Rest, and E. Bodegom. Meyer-Neldel rule for dark current in charge-coupled devices. *Journal of Applied Physics*, 89(12):8179–8182, 2001.
- [49] A. Yelon, B. Movaghar, and H.M. Branz. Origin and consequences of the compensation (Meyer-Neldel) law. *Physical Review B*, 46:12244, 1992.
- [50] A. Yelon, B. Movaghar, and R.S. Crandall. Multi-excitation entropy: its role in thermodynamics and kinetics. *Reports on Progress in Physics*, 69:1145–1194, 2006.
- [51] A. Yelon. The fallacy of Meyer-Neldel temperature as a measure of disorder. *Monatshefte für Chemie*, 144:91–95, 2013.
- [52] D.V. Lang and C.H. Henry. Nonradiative recombination at deep levels in GaAs and GaP by lattice-relaxation multiphonon emission. *Physical Review Letters*, 35:1525, 1975.

# Capítulo 7

## Conclusiones

*El optimismo es la doctrina o creencia de que todo es hermoso, incluido lo feo, que todo es bueno, especialmente lo malo, y que todo lo que es incorrecto, es correcto.*  
«Ambrose G. Bierce»

Una vez ha sido expuesto todo el material relevante elaborado a lo largo de la realización de esta Tesis, llega el momento de intentar visualizar qué podemos extraer de todo él. Esta reflexión la plasmaremos a continuación en forma de conclusiones finales y líneas de futuro que podrían desarrollarse a partir de ellas. Para este fin nos fijaremos por separado en cada una de las tres líneas de investigación desarrolladas.

Comenzando por la primera de ellas, la que involucra la caracterización de células solares desde el punto de vista de su distribución superficial de eficiencia, podemos destacar:

- El equipo de medida PMK fue montado y configurado con éxito, alcanzándose su completa funcionalidad a través de la aplicación *PMK-v2.0.vi*, desarrollada en *LabVIEW*, que permite el control centralizado de todos sus detalles desde un PC por parte del operador de la técnica de medida (Técnica de Fotocorriente).
- Se solventaron los problemas surgidos en las medidas relacionados con la contaminación lumínica, mejorando el aislamiento del equipo y midiendo únicamente por las noches, y con la extracción de la corriente fotogenerada de la muestra, utilizando laca de plata para la interconexión de todas las pistas de la cara superior de ésta.
- Se obtuvieron las características I-V de todas y cada una de las muestras proporcionadas por *Yohkon* (células solares completamente procesadas), basadas en sustratos tanto mc-Si como sc-Si.
- También se obtuvieron los mapas de fotocorriente y eficiencia de estas muestras. En los primeros se observa una relación directa entre la fotocorriente generada por la muestra y la longitud de onda del haz luminoso con que estemos iluminando, a igualdad de potencia óptica incidente, que es coherente con el hecho de que a mayor

longitud de onda mayor número de fotones componen dicho haz, y por tanto mayor cantidad de pares electrón-hueco pueden ser generados. En los segundos vemos plasmadas las diferencias en eficiencia a lo largo de la superficie de la célula solar, así como zonas puntuales en las que esta magnitud cae por la presencia de algún tipo de defecto. En definitiva, la técnica de medida parece ser apta para llevar a cabo la caracterización deseada sobre células solares.

- Los resultados en eficiencia de las muestras sc-Si son considerablemente mejores que los obtenidos para las muestras mc-Si. Este resultado es algo que sería de esperar dada la mayor calidad cristalográfica de las primeras, y por tanto la menor presencia de defectos y de recombinación de portadores debida a ellos.
- Quedarían abiertos un par de retos para el futuro. Por un lado hacer una interpretación más profunda de los resultados obtenidos en los mapas de fotocorriente y eficiencia. Por otro, intentar medir muestras que posteriormente pudieran ser analizadas mediante las técnicas de caracterización eléctrica de defectos para así poder hacer estudios comparativos entre diferentes zonas de las obleas: de la relación entre sus valores de eficiencia y la presencia de defectos en ellas.

Continuando con la segunda línea, que se centra en caracterizar defectos e impurezas en sustratos c-Si de diferentes naturalezas: mc-Si, ml-Si y qm-Si; tenemos que:

- Se ha puesto a punto todo un repertorio de técnicas de caracterización eléctricas renovando los equipos involucrados en ellas y desarrollando aplicaciones, en el entorno de programación *LabVIEW*, para su control por parte del operador de éstas. Se incluyen tanto técnicas de medida de características eléctricas básicas, como de caracterización de defectos. Éstas son:
  - IVTvar: permite obtener curvas I-V a diferentes temperaturas.
  - CVTvar: proporciona curvas C-V y G-V para un barrido en temperatura.
  - CfTvar: proporciona curvas C-f y G-f para un barrido en temperatura.
  - CVfvar: realiza un barrido para la frecuencia de la señal alterna y para cada valor mide las características C-V y G-V de la muestra.
  - CVTvar1MHz<sup>1</sup>: obtiene curvas C-V a diferentes temperaturas utilizando el Capacímetro Analógico *Boonton 72B* cuya frecuencia de la señal de excitación es de 1 MHz.
  - TAS: técnica de Espectroscopía Térmica de Admitancia, que permite caracterizar centros profundos en la mitad del gap cercana a la banda de mayoritarios.
  - CVTT: Técnica de Transitorios de Capacidad-Voltaje, que nos proporciona las características de los centros profundos presentes dentro de una región espacial de las muestras.
  - DLTS: técnica de Espectroscopía de Transitorios de Niveles Profundos, que da la posibilidad de caracterizar centros profundos en todo el ancho del gap.

---

<sup>1</sup>En realidad, para esta técnica nos hemos servido del software de control ya disponible en el laboratorio del GCME desarrollado en *HP-VEE*.



- La aplicación de las técnicas “convencionales” (IVTvar, CVTvar, CfTvar y CVTvar1MHz) sobre las muestras proporcionadas por *DC Wafers Investments* (porciones de obleas de silicio destinadas a la fabricación de células solares) y metalizadas por GdSoptronlab, nos dio una primera visión del comportamiento de éstas, así como de los valores que sería aconsejable que adoptaran las magnitudes eléctricas en la aplicación de las técnicas de caracterización de defectos.
- Las diferentes muestras mc-Si, ml-Si y qm-Si fueron estudiadas a través de la técnica TAS para la detección de los defectos e impurezas presentes en ellas. Pese a ser uno de los objetivos marcados inicialmente, las técnicas DLTS y CVTT no pudieron ser aplicadas sobre estas muestras debido a su mala respuesta a la frecuencia de 1 MHz para la señal de excitación, utilizada por éstas, y a sus altos valores de corriente de fugas en continua. Quedaría pues como posible objetivo para el futuro conseguir muestras que dispongan de contactos metálicos de mayor calidad, siendo incluso uno de ellos óhmico en vez de rectificador. Esto podría quizás evitar los obstáculos mencionados en la aplicación de estas técnicas.
- Las medidas realizadas a través de la técnica TAS arrojaron las siguientes conclusiones:
  - Se identifica la presencia de átomos de hierro en todas las muestras, tanto en su versión intersticial como precipitados en defectos extensos (FGs y dislocaciones), en una concentración cercana a la del dopado de éstas ( $4 \cdot 10^{15}$ - $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ ).
  - En las muestras mc-Si parece dominar la versión precipitada del hierro aunque también se manifiesta su versión intersticial, lo que se traduce en la detección de dos niveles de energía.
  - En las muestras ml-Si predomina la versión intersticial del hierro.
  - En las muestras qm-Si, que no dejan de ser un híbrido entre las mc-Si y las ml-Si, se detecta una u otra variedad de hierro en función de la polarización utilizada, es decir, en función de la región espacial de la muestra en la que nos situemos durante la caracterización.
- La gran cantidad de hierro presente en todas las muestras, independientemente de la naturaleza de su sustrato, es lo que hace que los valores de eficiencia obtenidos en las células solares basadas en éstos sean muy parecidos en todos los casos. La diferencia entre las basadas en mc-Si y en ml-Si, de en torno a un 0.3 %, podría, sin embargo, deberse al tipo de centro que predomina en cada uno de los casos, siendo para mc-Si más profundo y por tanto más activo desde el punto de vista de la recombinación no radiativa. Las mejoras realmente relevantes (1-1.5 %) se consiguen por la posibilidad de aplicar sobre los sustratos ml-Si tratamientos superficiales de texturizado alcalinos, en vez de ácidos, que sobre las muestras mc-Si no pueden aplicarse, y que reducen la reflectancia de la muestra incrementando de ese modo su eficiencia.

Y ya para terminar tenemos la tercera línea de investigación, orientada hacia la caracterización de sustratos sobre los que se busca crear la BI dentro del gap del semiconductor, de la que podemos extraer:

- Se hizo necesaria la puesta a punto de la técnica GTT, a mayores de las ya configuradas en la línea anterior, para registrar los transitorios de conductancia que pudieran darse en las muestras.
- La caracterización mediante las técnicas “convencionales” (IVTvar, CVTvar, CfTvar y CVTvar1MHz) permitió determinar los valores más adecuados a utilizar para las magnitudes eléctricas en las técnicas de caracterización de defectos: TAS, CVTT y GTT; aplicadas sobre las muestras proporcionadas por el grupo GLDM (sustratos c-Si hiperdopadas con titanio). Estas medidas también nos sirvieron de punto de partida para conocer el comportamiento de este tipo de muestras ante excitaciones eléctricas y térmicas.
- Las primeras medidas hechas con las técnicas TAS y CVTT estuvieron en concordancia con el Modelo Bicapa con fenómeno de Desacoplo planteado para estas muestras por el grupo GLDM.
- La realización de un estudio más amplio por parte del GLDM nos indujo a realizar nuevas medidas que mostraron la existencia transitorios de conductancia en las muestras disponibles, así como una configuración de niveles de energía en el gap del silicio mucho más compleja de lo inicialmente esperado y cuya distribución se ajusta a la Regla Meyer-Neldel.
- El hecho de haber obtenido en los últimos compases de la Tesis los resultados mencionados en el punto anterior, y que por lo tanto no han tenido la oportunidad de ser analizados a fondo, abre las puertas de par en par a futuros trabajos que sigan con el estudio de este tipo de muestras y que traten de desentrañar de una manera más concluyente qué es lo que hay realmente en el interior de éstas.

Así pues, llegados a este punto, creemos haber mostrado la capacidad de las técnicas de caracterización disponibles en el laboratorio del GCME para estudiar estructuras y materiales novedosos en el campo de las células solares. De modo que el objetivo principal establecido de caracterizar defectos en materiales semiconductores aplicados al desarrollo de este tipo de dispositivos estaría ampliamente cumplido. Además, de cara al futuro, quedan abiertas muchas vías de trabajo a través de las cuales poder seguir haciendo aportaciones en lo que se refiere al desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de mayor calidad y eficiencia.

# Apéndice A

## Instrumentos de medida

La inclusión de este apéndice tiene como finalidad enumerar y mostrar los diferentes instrumentos de medida involucrados en los montajes experimentales que se detallaron en el Capítulo 3. No nos extenderemos demasiado de modo que se presentará alguna imagen del equipo, sus características más reseñables y se indicarán las referencias bibliográficas donde se puede ampliar la información sobre cada uno de ellos.

### A.1. PC

Ordenador de sobremesa equipado con el Sistema Operativo *Windows 7*, el entorno de desarrollo *LabVIEW 2013* y la tarjeta GPIB *National Instruments PCI-GPIB/LP*. Todo lo necesario para desempeñar su función de control en la utilización de las técnicas de medida ejecutando su aplicación asociada. Podemos verlo en la Figura A.1.



**Figura A.1:** Ordenador de sobremesa denominado como PC en los montajes experimentales.

## A.2. Criostato *Oxford Instruments Spectrostat DN*

Criostato de nitrógeno líquido con un rango de funcionamiento en temperatura de entre 77 K y 500 K [1]. Dispone de una resistencia de platino calibrada y una resistencia calefactora en la cámara de alojamiento de la muestra para determinar la temperatura a la que se encuentra ésta y para aumentar su temperatura, respectivamente. Se muestra en la Figura A.2.



Figura A.2: El Criostato.

## A.3. Controlador de Temperatura *Oxford Instruments ITC502*

Equipo encargado de monitorizar y controlar la temperatura a la que se encuentra la muestra en el Criostato [2]. Interpreta los valores proporcionados por la resistencia de platino del Criostato para determinar la temperatura actual, y actúa sobre la resistencia calefactora, según se le requiera. Podemos apreciar este equipo en la Figura A.3.

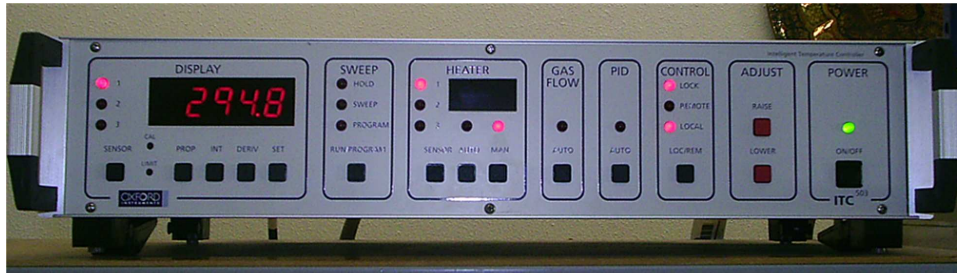


Figura A.3: El Controlador de Temperatura.

## A.4. Sistema de Caracterización *Keithley 4200-SCS*

El *Keithley 4200-SCS*, que podemos ver en la Figura A.4, es un sistema basado en la arquitectura PC de modo que integra en diferentes ranuras de expansión tarjetas con cometidos de lo más variado: *SMUs* para la obtención de características I-V de continua, unidades *CVU* para medidas de impedancia con múltiples frecuencias, unidades osciloscopio capaces de realizar las funciones de este tipo de dispositivos...; y que serán gestionadas por aplicaciones software ejecutadas en el entorno *Windows* que incorpora el equipo [3–6]. Cada unidad puede ser utilizada de forma individual o en conjunción con alguna otra, y cada una tiene unas especificaciones concretas, en función de su tarea y del modelo que se haya decidido montar.

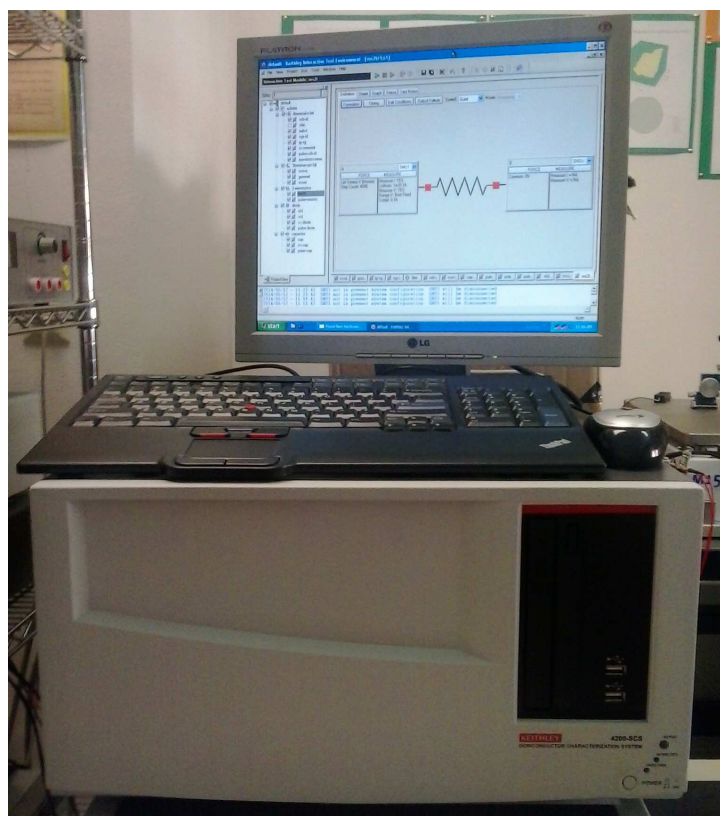


Figura A.4: El Sistema de Caracterización *Keithley 4200-SCS*.



## A.5. Analizador de Parámetros *HP 4155B*

El cometido fundamental de este equipo es la obtención de características I-V de continua [7, 8]. Una vez obtenidas permite múltiples análisis a partir de ellas. Podemos ver su panel frontal en la Figura A.5. Su rango de trabajo se encuentra entre 10 fA y 100 mA para corrientes y 2  $\mu$ V y 100 V para tensiones.

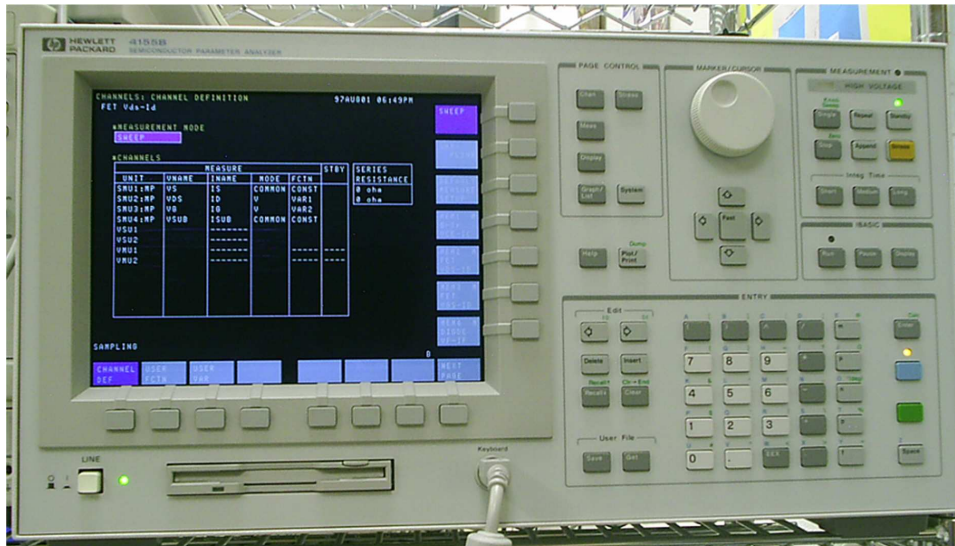


Figura A.5: El Analizador de Parámetros *HP 4155B*.

## A.6. Electrómetro Digital *Keithley 617*

Este equipo está pensado tanto para medir magnitudes eléctricas: tensión (de 10  $\mu$ V a 200 V), corriente (de 0.1 fA a 20 mA), carga (de 10 fC a 20 nC) y resistencia (de 0.1  $\Omega$  a 200 G $\Omega$ ); así como para aplicar una tensión continua de polarización (desde -102 V hasta +102 V en pasos de 50 mV) [9]. La Figura A.6 nos lo muestra.



Figura A.6: El Electrómetro Digital.

## A.7. Analizador de Impedancias *Agilent 4294A*

Como su propio nombre indica este equipo desempeña la labor de analizar impedancias, es decir, caracterizar su valor, proporcionárnoslo en una de las múltiples formas disponibles ( $|Z|-\theta$ , R-X,  $C_p-G_p...$ ) y finalmente realizar ciertos análisis que nos pudieran ser de utilidad [10–12]. Su panel frontal nos permite configurar todo esto y lo podemos ver en la Figura A.7. Los rangos en las magnitudes de las medidas son: para la frecuencia entre 40 Hz y 110 MHz , para la polarización en continua entre -40 V y +40 V y para la amplitud de la señal alterna entre 5 mVrms y 1 Vrms.

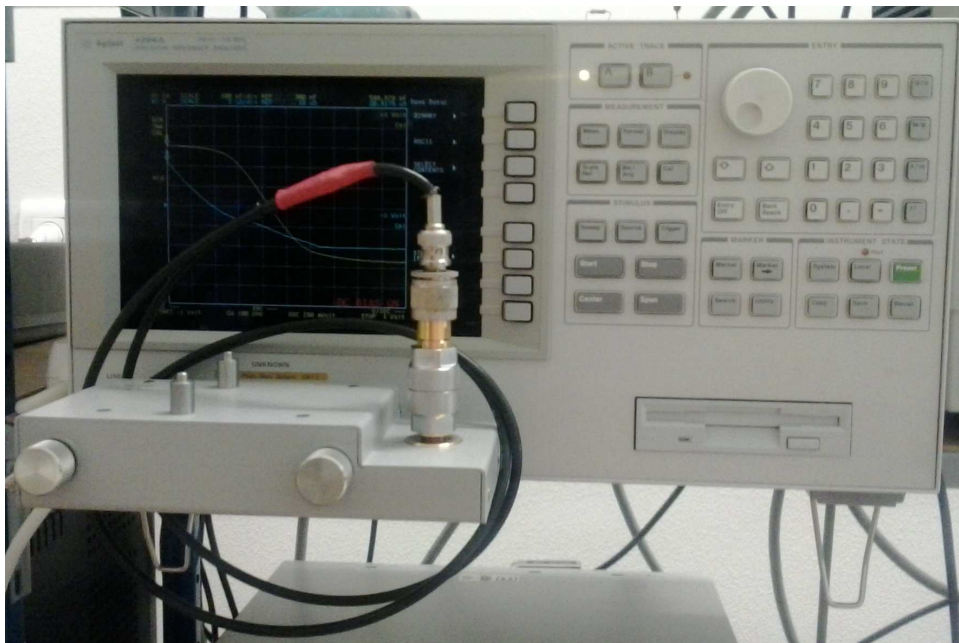


Figura A.7: El Analizador de Impedancias *Agilent 4294A*.

## A.8. Generador de Pulsos *HP 81104A*

Nos proporciona una señal pulsada entre dos valores, dentro del rango  $\pm 10$  V, de entre 1 mHz y 80 MHz de frecuencia [13, 14]. Podemos ver su panel frontal en la Figura A.8.



Figura A.8: El Generador de Pulsos.

## A.9. Capacímetro Analógico *Boonton 72B*

Todo un clásico en la tarea de medir capacidad, pero clave en algunas de nuestras técnicas por su reducido tiempo de respuesta de  $50 \mu\text{s}$  [15]. Dispone de una señal alterna de excitación fija de 1 MHz y 15 mVrms de amplitud. Permite polarizar la muestra a medir a través de su entrada *BIAS* (hasta  $\pm 600 \text{ V}$  en modo diferencial) y proporciona los valores medidos de capacidad en forma de tensión por su salida *ANALOG OUT*. Su rango de medida se sitúa entre 0.01 pF y 3000 pF. Se muestra en la Figura A.9.



Figura A.9: El Capacímetro Analógico.

## A.10. Generador de Señal *HP 33120A*

Proporciona todo tipo de formas de onda: sinusoidales, cuadradas, diente de sierra, de forma arbitraria... [16,17] De entre  $100 \mu\text{Hz}$  hasta 15 MHz de frecuencia, para el caso concreto de señales sinusoidales. Siendo los límites en amplitud de entre 50 mVpp a 10 Vpp. Lo mostramos en la Figura A.10.



Figura A.10: El Generador de Señal.



## A.11. Osciloscopio Digital *Tecktronix TDS5052*

Este equipo, que podemos ver en la Figura A.11, como se deduce de su nombre, es un osciloscopio digital, que consta de 2 canales con un ancho de banda de 500 MHz y una tasa máxima de muestreo de 5 GS/s [18,19]. Nos permite la visualización de diferentes señales durante las medidas, aunque el papel por el que podríamos destacarlo es por el servicio que nos presta al hacer accesibles desde el PC, vía GPIB, los valores de señales provenientes de equipos analógicos que no disponen de esta funcionalidad.

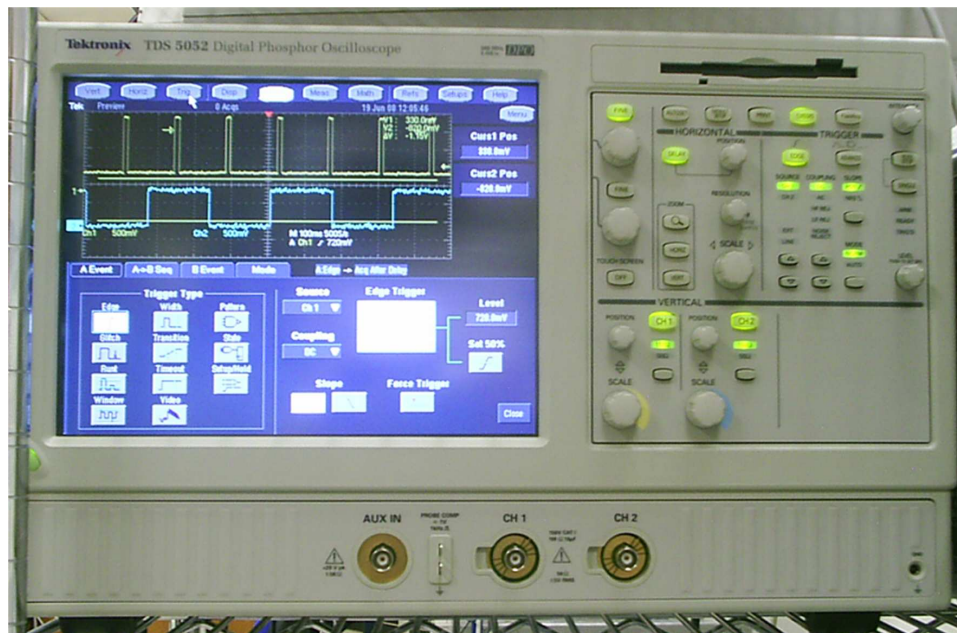


Figura A.11: El Osciloscopio Digital.

## A.12. Amplificador Lock-in *EG&G PARC 5210*

Otro de los elementos clave (Ver Figura A.12) en alguna de nuestras técnicas de medida por su capacidad de trabajar a bajas frecuencias con reducidos niveles de ruido [20]. Concretamente su rango de frecuencia de trabajo se encuentra entre 0.5 Hz y 120 kHz, fuera del alcance de otros equipos destinados a medir capacidad y conductancia. La integración de un DSP en su interior lo convierte en un equipo de naturaleza digital.



Figura A.12: El Amplificador Lock-in digital.

### A.13. Amplificador Lock-in *EG&G 5206*

Su naturaleza analógica, al no basarse en un DSP, lo va a hacer útil, en sustitución del *EG&G PARC 5210*, en determinadas circunstancias [21]. En este caso el rango de frecuencias de funcionamiento de que dispondremos será incluso más amplio: 0.2 Hz a 200 kHz. Aunque se verá más afectado por el ruido. Lo vemos en la Figura A.13.

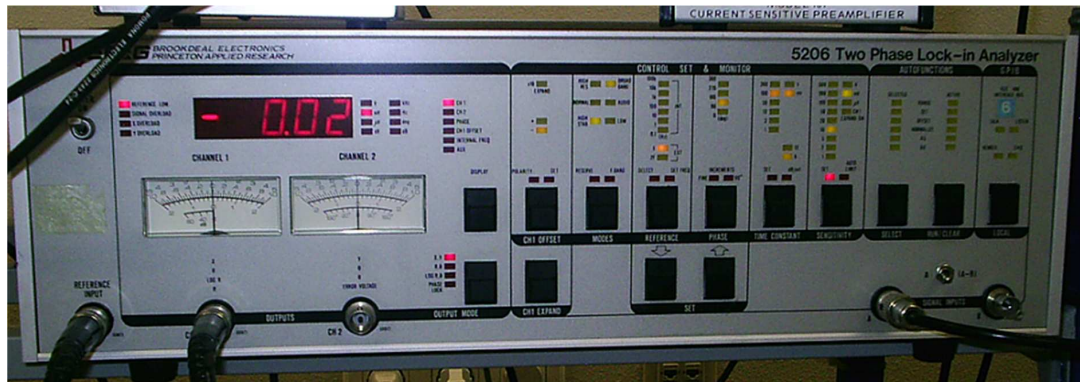


Figura A.13: El Amplificador Lock-in analógico.

### A.14. Preamplificador *FEMTO DLPCA-200*

El dispositivo que podemos ver en la Figura A.14 es el encargado de hacer la conversión de señal de corriente, procedente de la muestra, a señal de tensión, que se le suministra al Amplificador Lock-in a su entrada [22], con una cierta ganancia  $K$ . Esta ganancia es configurable entre los valores  $10^3$  y  $10^{11}$  V/A.

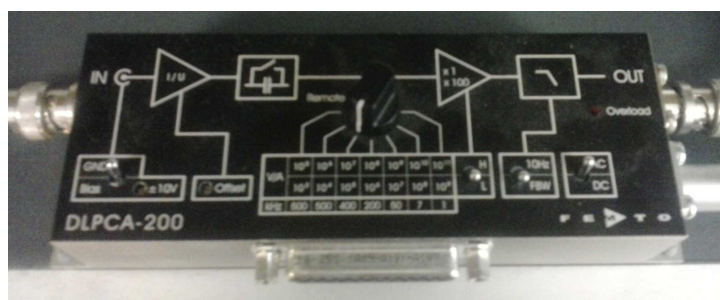


Figura A.14: El Preamplificador.

### A.15. Fuente de Tensión Continua *Promax FAC-662B*

Útil como fuente de alimentación secundaria, es decir, no actúa directamente en la medida, sino que proporciona la tensión de alimentación requerida por el Sumador (Ver Figura A.15). Puede proporcionar hasta 30 V de tensión y suministrar 1 A de corriente.



Figura A.15: La Fuente de Tensión Continua.

## A.16. Sumador

Se encarga de sumar los valores de señal que se introduzcan por sus dos terminales de entrada (Ver Figura A.16(a)). Generalmente esta suma involucrará una señal de tensión alterna (excitación) y otra continua (polarización). Su implementación se basa en el esquema circuital, ampliamente conocido, basado en un amplificador operacional (Ver Figura A.16(b)).



(a) Vista de sus terminales de entrada y salida.



(b) Vista del montaje interno.

Figura A.16: El Sumador.

## A.17. Combinador AC-DC

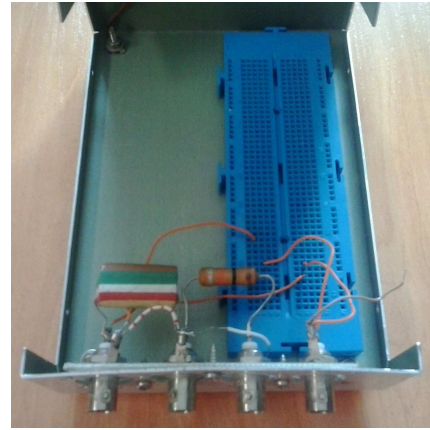
Su cometido es el mismo que el del Sumador<sup>1</sup>, pero se basa en un esquema circuital completamente diferente, un esquema pasivo basado en un condensador y una resistencia.

<sup>1</sup>Salvo que en este caso es requisito imprescindible que una de las señales sea alterna y la otra continua, y que cada una de ellas se introduzca por el terminal de entrada correspondiente.

De ahí que en algunos casos lo sustituya como elemento combinador de las señales alterna y continua, y que en otros no pueda siquiera ser utilizado. Lo podemos ver en la Figura A.17(a) y su esquema circuital en la Figura A.17(b).



(a) Vista de sus terminales de entrada y salida.

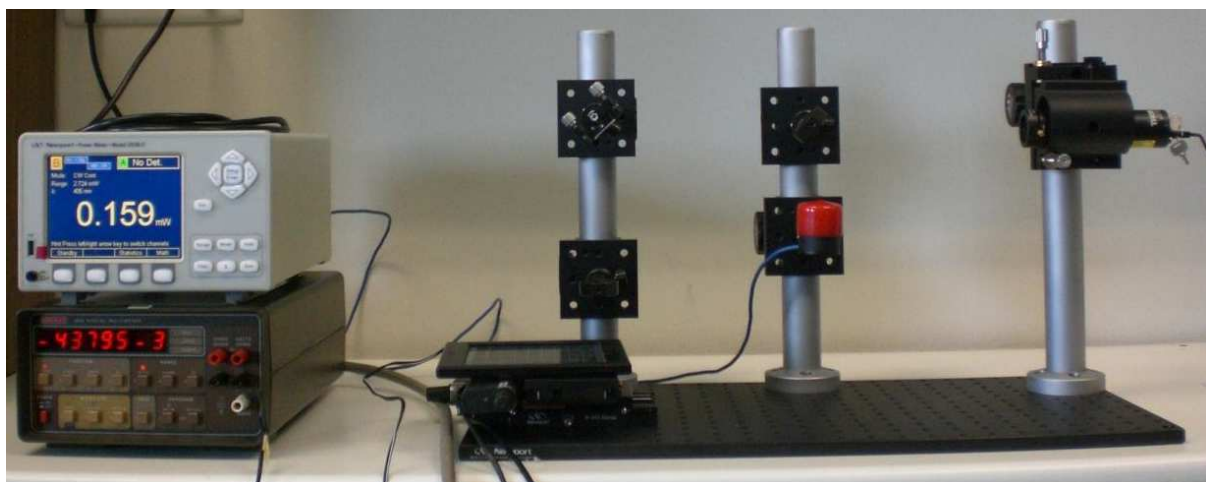


(b) Vista del montaje interno.

**Figura A.17:** El Combinador AC-DC.

## A.18. PMK

Al PMK listo para realizar medidas podemos verlo como un único equipo cuya estructura aparece reflejada en la Figura A.18. Sin embargo, también se puede presentar como una configuración de los elementos individuales que lo forman. A lo largo de esta sección nos centraremos en presentar las características particulares de cada uno de ellos.



**Figura A.18:** Imagen del montaje del PMK.



### A.18.1. Medidor de Potencia *Newport Power Meter 2936-C*

Tiene la capacidad para monitorizar la potencia óptica procedente de dos fotodiodos diferentes ya que dispone de dos canales [23]. Podemos ver una imagen de su panel frontal en la Figura A.19.

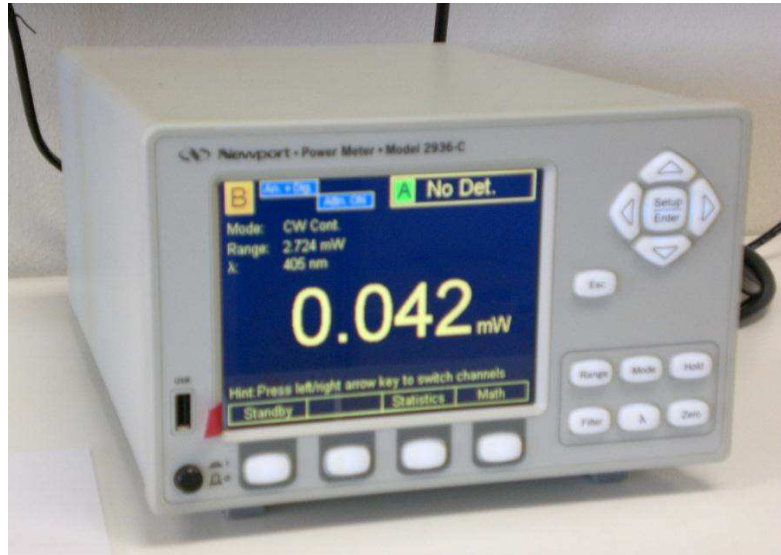


Figura A.19: El Medidor de Potencia.

### A.18.2. Fotodiodo *Newport 818-SL*

Es el dispositivo que “traduce” la señal óptica en una señal eléctrica que el Medidor de Potencia interpreta estableciendo su valor de potencia [24]. Su rango de funcionamiento se sitúa entre los 400 y 1100 nm. Podemos verlo junto con sus conexiones y fijaciones en la Figura A.20.



Figura A.20: El Fotodiodo.

### A.18.3. Multímetro Digital *Keithley 195A*

Permite medir magnitudes eléctricas tal como: tensión de continua, resistencia, tensión alterna, corriente continua, corriente alterna e incluso temperatura a través de medidas sobre una resistencia de platino calibrada [25]. Lo vemos en la Figura A.21.

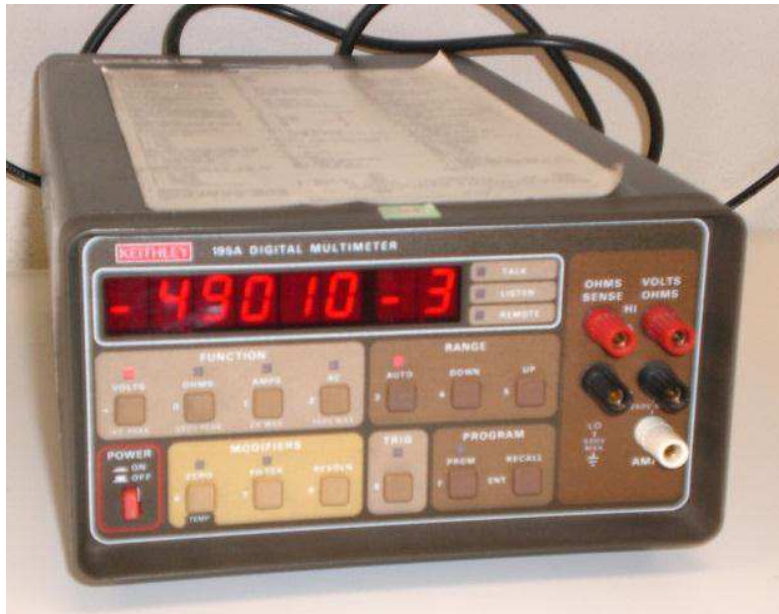


Figura A.21: El Multímetro Digital.

### A.18.4. Láser *Thorlabs LDM 405*

Emite un haz monocromático de luz violeta de 405 nm con una potencia nominal de 4 mW [26]. Ver Figura A.22.



Figura A.22: El Láser de 405 nm.

### A.18.5. Láser *Research Electro-Optics Helium-Neon Laser 33361*

Emite un haz monocromático de luz verde de 543 nm con una potencia nominal de 1.5 mW [27]. Ver Figura A.23.



Figura A.23: El Láser de 543 nm.

#### A.18.6. Láser *Research Electro-Optics Helium-Neon Laser 30989*

Emite un haz monocromático de luz roja de 633 nm con una potencia nominal de 2 mW [28]. Ver Figura A.24.



Figura A.24: El Láser de 633 nm.

#### A.18.7. Divisor de Haz *Newport Broadband Beam Sampler 10B20NC.1*

Divide un haz de luz transmitiendo prácticamente toda la potencia, siendo la cantidad reflejada  $<0.75\%$  para un ángulo de incidencia de  $45^\circ$  [29]. Su rango de longitud de onda de trabajo es de 440 nm a 700 nm. Podemos verlo en su soporte en la Figura A.25.



Figura A.25: El Divisor de Haz.

#### A.18.8. Espejo *Newport Broadband Metallic Mirror 10D20ER.1*

Refleja un haz de luz incidente con unas pérdidas menores del 7% dentro de su rango de longitud de onda de trabajo: 450 nm a 700 nm [30]. Podemos verlo en su soporte en

la Figura A.26.



Figura A.26: El Espejo.

#### A.18.9. Lente *Visible Achromatic Doublet Lens PAC040AR.14*

Formada por una doble lente planoconvexa y con un rango de longitud de onda de trabajo de 430 a 700 nm [31]. Podemos verla en su soporte en la Figura A.27.

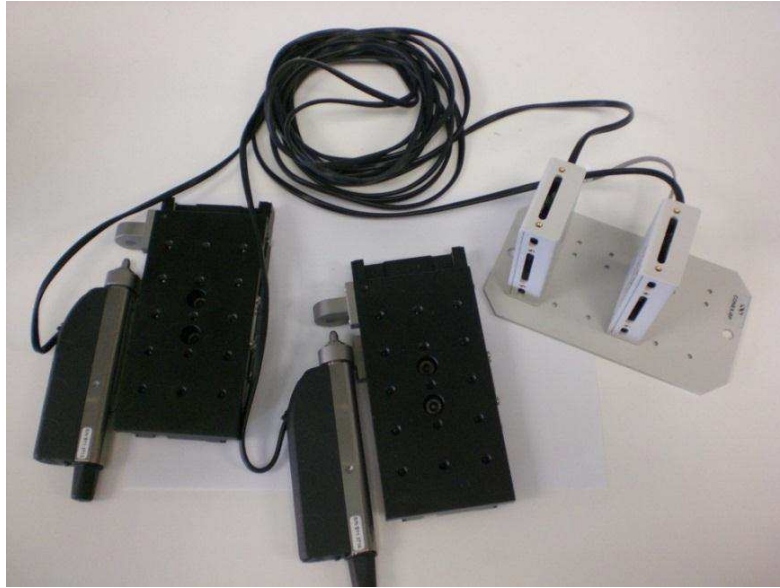


Figura A.27: La Lente.

#### A.18.10. Controladores de Movimiento *High Speed LTA Motorized Actuator LTA-HS*

Se muestran en la Figura A.28 y permiten hacer movimientos en un eje de hasta 45 mm de recorrido, con un paso superior o igual a  $0.1 \mu\text{m}$  y a una velocidad de incluso 5 mm/s [32].

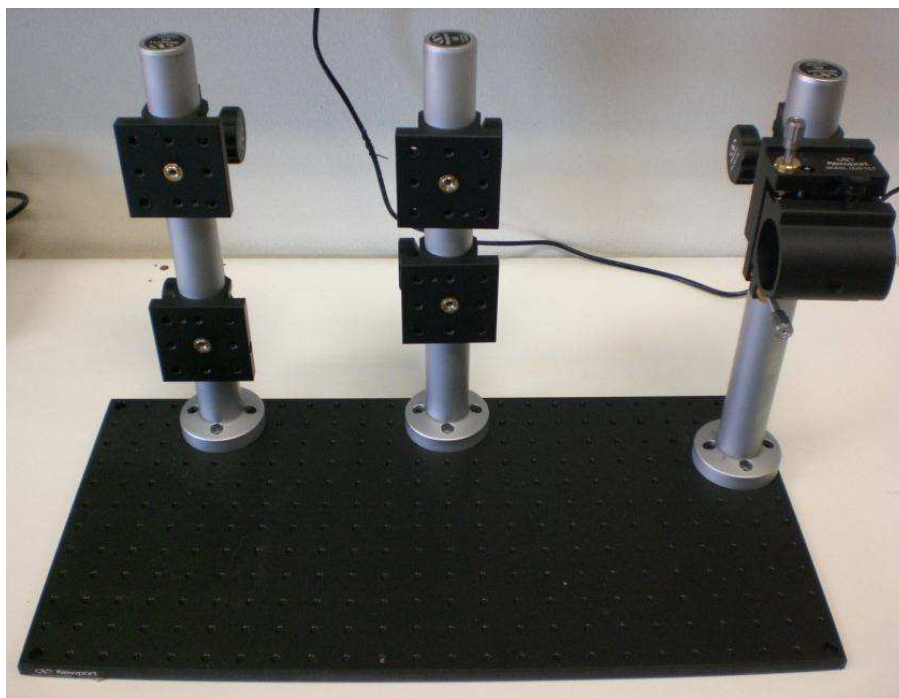




**Figura A.28:** Los Controladores de Movimiento.

### A.18.11. Elementos de Fijación

Son los componentes que forman la estructura que garantiza que todos los otros elementos del montaje experimental estén colocados en el sitio y en la posición que deben. Ver Figura A.29.



**Figura A.29:** Los Elementos de Fijación.



# Bibliografía

- [1] Oxford Instruments. *Variable Temperature Cryostat Spectrostat<sup>DN</sup>*. Oxford Instruments, August 1997.
- [2] Oxford Instruments. *Temperature Controller ITC502. Operator's Handbook*. Oxford Instruments, August 1996.
- [3] Keithley Instruments. *Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System. Quick Start Guide*. Keithley Instruments, May 2006.
- [4] Keithley Instruments. *Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System. User's Manual*. Keithley Instruments, February 2009.
- [5] Keithley Instruments. *Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System. Reference Manual*. Keithley Instruments, February 2009.
- [6] Keithley Instruments. *4200-SCS Semiconductor Characterization System. Technical Data*. Keithley Instruments, January 2011.
- [7] Hewlett Packard. *HP 4155B Semiconductor Parameter Analyzer. HP 4156B Precision Semiconductor Parameter Analyzer. Quick Start Guide*. Hewlett Packard, August 1997.
- [8] Hewlett Packard. *HP 4155B Semiconductor Parameter Analyzer. HP 4156B Precision Semiconductor Parameter Analyzer. User's Guide*. Hewlett Packard, September 1997.
- [9] Keithley Instruments. *Model 617 Programmable Electrometer. Instruction Manual*. Keithley Instruments, June 1986.
- [10] Agilent Technologies. *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer. Operation Manual*. Agilent Technologies, December 1999.
- [11] Agilent Technologies. *Agilent 42942A Terminal Adapter. Operation and Service Manual*. Agilent Technologies, December 1999.
- [12] Agilent Technologies. *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer. Programming Manual*. Agilent Technologies, May 2000.
- [13] Hewlett Packard. *HP 81110A 165/330 MHz, HP 81104A 80 MHz Pulse/Pattern Generators. Quick Start Guide*. Hewlett Packard, June 1998.

- [14] Hewlett Packard. *HP 81110A 165/330 MHz, HP 81104A 80 MHz Pulse/Pattern Generators. Reference Guide*. Hewlett Packard, June 1998.
- [15] Boonton Electronics Corporation. *Instruction Manual. Model 72B Capacitance Meter*. Boonton Electronics Corporation, 1987.
- [16] Hewlett Packard. *Generador de Funciones / Generador de Formas de Onda Arbitrarias HP 33120A*. Hewlett Packard, enero 1994.
- [17] Hewlett Packard. *HP 33120A Function Generator / Arbitrary Waveform Generator. Service Guide*. Hewlett Packard, February 1996.
- [18] Tektronix. *TDS5000 Series Digital Phosphor Oscilloscopes. User Manual*. Tektronix, October 2001.
- [19] Tektronix. *TDS5000 Series Digital Phosphor Oscilloscopes. Online Programmer Manual*. Tektronix, October 2001.
- [20] EG&G Princeton Applied Research. *Model 5210 Lock-in Amplifier. Instruction Manual*. EG&G Princeton Applied Research, 1987.
- [21] EG&G Brookdeal Electronics Princeton Applied Research. *Models 5205 & 5206 Lock-in Amplifiers. Operating and Service Manual*. EG&G Brookdeal Electronics Princeton Applied Research, 1982.
- [22] FEMTO. *Variable Gain Low Noise Current Amplifier DLPCA-200. Datasheet*. FEMTO, July 2009.
- [23] Newport. *Model 1931/2931 Series. Model 1936/2936 Series. Single and Dual-Channel Optical Meters*. Newport, May 2010.
- [24] Newport. *818 Series Photodetector Guide. Operator Manual*. Newport, August 2005.
- [25] Keithley Instruments. *Model 195A. Instruction Manual*. Keithley Instruments, January 1988.
- [26] Thorlabs. *LDM405, LDM635, LDM670, LDM785, LDM850, LDM1550 Laser Diode Module. Operating Manual*. Thorlabs, November 2009.
- [27] Research Electro-Optics. *Visible Wavelength. Helium-Neon Laser System (33361). User's Guide to Operation*. Research Electro-Optics, March 2008.
- [28] Research Electro-Optics. *Visible Wavelength. Helium-Neon Laser System (30989). User's Guide to Operation*. Research Electro-Optics, March 2008.
- [29] Newport. *Broadband Beam Sampler 10B20NC.1*. Newport. <http://search.newport.com/?x2=sku&q2=10B20NC.1>.
- [30] Newport. *Broadband Metallic Mirror 10D20ER.1*. Newport. [http://search.newport.com/?q=\\*&x2=sku&q2=10D20ER.1-PK](http://search.newport.com/?q=*&x2=sku&q2=10D20ER.1-PK).
- [31] Newport. *Visible Achromatic Doublet Lens PAC040AR.14*. Newport. <http://search.newport.com/?x2=sku&q2=PAC040AR.14>.
- [32] Newport. *High Speed LTA Motorized Actuator LTA-HS*. Newport. [http://search.newport.com/?q=\\*&x2=sku&q2=LTA-HS](http://search.newport.com/?q=*&x2=sku&q2=LTA-HS).