



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

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

José Miguel Asensi López

**Programa de Doctorat:** Física i Tecnologia de Materials (bienni 1987-1989)

**Tutor:** Dr. Josep Lluís Morenza i Gil

**Director de la Tesi:** Dr. Jordi Andreu i Batallé

Memòria presentada per optar al títol  
de Doctor en Ciències Físiques

Barcelona, Març de 1994

## 5.1. ESQUEMA GENERAL.

Lo visto en el capítulo anterior constituye el *núcleo de cálculo* del "Programa de Simulación de Características Fotoeléctricas PSCF". El análisis numérico de las ecuaciones que rigen el comportamiento del dispositivo permite reducir al mínimo el número de aproximaciones. En este sentido, el programa PSCF es equiparable a otros modelos computacionales: p.e. al programa TFSSP ("*Thin-Film Semiconductor Simulation Program*" en [Gray, 1989]) o al programa AMPS ("*Analysis of Microelectronic and Photonic Structures*" en [Arch *et al.*, 1991]). Entre los objetivos que nos propusimos al inicio del desarrollo del programa PSCF, contaba el lograr un sistema de simulación potente y flexible que se adaptara al análisis de cualquier tipo de *experimento* fotoeléctrico, y que permitiera incorporar de forma cómoda distintas hipótesis sobre las características electrónicas del a-Si:H. Las ventajas del método numérico utilizado en la resolución de las ecuaciones físicas ha facilitado de forma considerable este trabajo. Actualmente, el programa PSCF puede definirse como un simulador general de experimentos fotoeléctricos (reales o *imaginarios*) para dispositivos en lámina delgada.

En la figura 5.1 se representa el esquema general de funcionamiento del programa PSCF. La *filosofía* de la operación del programa se basa en la gestión secuencial de *procesos*. Un *proceso* es un archivo que contiene *como mínimo* el nombre de un *archivo de dispositivo* y una *instrucción*. El *archivo de dispositivo* contiene los parámetros que definen la célula solar y que PSCF utiliza para construir el sistema de ecuaciones diferenciales que

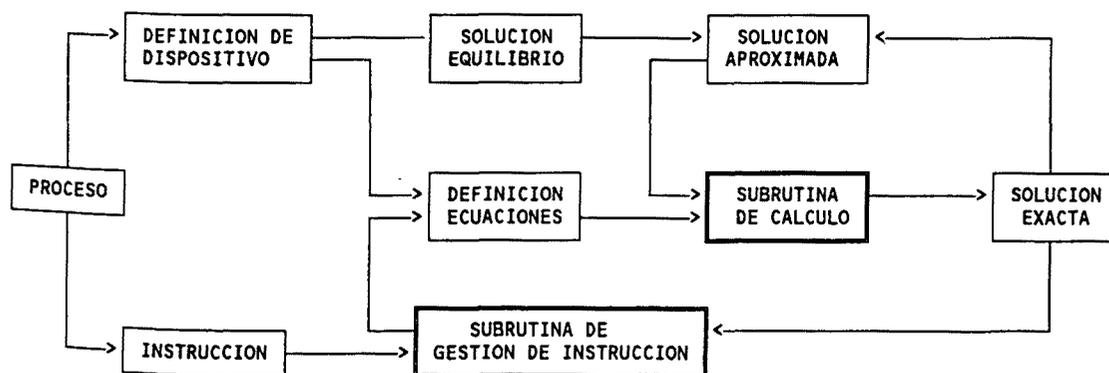


Fig. 5.1. Esquema general de funcionamiento del programa PSCF de simulación de características fotoeléctricas. Obsérvese como una *solución exacta* recién calculada se convierte en una *solución aproximada* para una nueva definición de las ecuaciones. Este ciclo es controlado por la subrutina particular de *gestión de instrucción* (según el proceso ejecutado), la cual se encarga de ir construyendo la característica fotoeléctrica a partir de las sucesivas *soluciones exactas*.

rigen el comportamiento de la célula. En general, el *archivo de dispositivo* hace referencia a distintos *archivos de perfil* que describen la dependencia en profundidad de los parámetros físicos de la célula solar:  $\mu_p(x)$ ,  $\mu_n(x)$ ,  $N_A(x)$ ,  $N_D(x)$ , etc... El *archivo de dispositivo* también debe contener el nombre del archivo de la *solución de equilibrio* electrónico (sin perturbación exterior), la cual tiene que haberse calculado previamente (mediante el programa PSEQ). Por otra parte, el nombre de la *instrucción* le indica a PSCF la subrutina particular que gestionará la simulación de una determinada característica fotoeléctrica. En general, dicha subrutina actúa sobre las condiciones de contorno (p.e. modificando el potencial eléctrico aplicado) o sobre las mismas ecuaciones diferenciales (p.e. modificando el perfil de generación de portadores).

En la actualidad, las principales características fotoeléctricas cuya simulación puede ser implementada por el programa PSCF son las siguientes:

- (a) Característica V-I (en oscuridad y bajo polarización luminosa).
- (b) Respuesta espectral (en oscuridad, bajo polarización luminosa, y bajo polarización eléctrica).
- (c) Respuesta a perfiles particulares de generación de portadores (en oscuridad, bajo polarización luminosa y bajo polarización eléctrica): p.e. análisis de la respuesta a un perfil gaussiano de generación (útil como verificación del método DICE -"Dynamic Inner Collection Efficiency"- de análisis de la respuesta espectral).

### 5.1.1. Estructuras p-i-n "ideales".

A continuación se describirá con cierto detalle las subrutinas de cálculo de las distintas características fotoeléctricas. Como primer ejemplo, y *test* del programa, se analiza un caso *ideal*: supondremos un material con idénticos parámetros que el a-Si:H de calidad electrónica pero que carece de los estados de defecto en el *gap*. En la Tabla I se muestra el *archivo de dispositivo* utilizado para simular el comportamiento de la célula solar basada en este material *ideal*. Como se discutió en el capítulo anterior, la hipótesis fundamental al estudiar la operación de una célula solar de a-Si:H (tanto en este trabajo como en la mayoría de los publicados hasta ahora) consiste en admitir que el transporte electrónico se realiza de forma similar a los semiconductores cristalinos. Las particulares implicaciones de las propiedades del material amorfo se traducen en efectos de atrapamiento y recombinación a través de los estados electrónicos de las *colas de banda* y los estados *profundos* creados por los *enlaces no saturados*. De hecho, este caso *ideal* supone un material cristalino un tanto peculiar: ancho *gap*, bajas movilidades y elevado coeficiente de absorción.

## 5.2. SIMULACION DEL ESTADO DE EQUILIBRIO.

Antes de simular el funcionamiento de la célula solar en condiciones de desequilibrio, es decir, bajo un potencial eléctrico aplicado y/o generación de portadores, es necesario calcular el estado del dispositivo en condiciones de equilibrio electrónico.

En situación de equilibrio el nivel de Fermi se mantiene constante a lo largo del dispositivo. Esto implica que las corrientes netas de ambos tipos de portadores sean nulas y que los pseudo-potenciales  $v_p(x)$  y  $v_n(x)$  sean iguales (en módulo) en cada punto del dispositivo. Esto permite reducir las seis ecuaciones diferenciales a sólo dos: es decir, la ecuación de Gauss para el campo eléctrico y la relación entre el campo y el potencial eléctrico. En general, al resolver dichas ecuaciones, se supone que la carga eléctrica en los extremos del dispositivo es nula y bajo esta condición se calcula el potencial de equilibrio  $V_{eq}$ . Sin embargo, como ya se ha comentado, esto es una simplificación. Lo correcto sería determinar  $V_{eq}$  a partir de la diferencia de las funciones de trabajo entre los electrodos y el semiconductor (ecuaciones [4.30] y [4.31]). La descripción realista de las propiedades de los contactos es un problema complejo: la determinación de los potenciales de contacto debería realizarse teniendo en cuenta el efecto de la carga eléctrica atrapada en los defectos de interficie, que seguro existen entre el contacto metálico y el semiconductor amorfo. En condiciones de no equilibrio la situación puede complicarse todavía más: habría que incluir la recombinación superficial en los defectos de interficie y, sobretodo, los distintos

**TABLA I** Archivo *dispositivo* de los parámetros físicos que describen una célula solar de a-Si:H *ideal*. En general a las variables se les asigna un valor y el nombre del archivo *perfil* que describe la dependencia en profundidad (normalizada a dicho valor) de la variable:

EQUI=e:\pscfe\equi.dat	archivo solución-equilibrio (PSEQ.C)
TEMP=300	temperatura [K]
DP=2.E-2	anchura de la zona p [ $\mu\text{m}$ ]
DI=3.E-1	anchura de la zona i [ $\mu\text{m}$ ]
DN=2.E-2	anchura de la zona n [ $\mu\text{m}$ ]
NV=2.E+8,CTE	densidad efectiva de estados de la B.V. [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
NC=2.E+8,CTE	densidad efectiva de estados de la B.C. [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
EG=1.75,CTE	gap de movilidad [eV]
AFN=0,CTE	afinidad electrónica [eV]
ND=1.0e+6,ND_TIP.dat	concentración de impurezas donadoras [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
NA=1.0e+6,NA_TIP.dat	concentración de impurezas aceptadoras [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
EA_IMP=.1,CTE	energía estado aceptador (centro-gaussiana) [eV]
ED_IMP=.1,CTE	energía estado donador (centro-gaussiana) [eV]
SIGA=0.1,CTE	anchura-gaussiana de estados aceptadores [eV]
SIGD=0.1,CTE	anchura-gaussiana de estados donadores [eV]
UP=0.5e+8,CTE	movilidad de huecos libres [ $\mu\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
UN=13.0e+8,CTE	movilidad de electrones libres [ $\mu\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
SN=1.E+10	velocidad efectiva-recombinación superficial-e <sup>-</sup> [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]
SP=1.E+10	velocidad efectiva-recombinación superficial-h <sup>+</sup> [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]
EOPT=1.80,CTE	gap óptico [eV]
EURB=.055,CTE	energía del frente de Urbach [eV]
B=650.,CTE	constante-ley de Tauc [ $\text{cm}^{-1/2}\text{eV}^{-1/2}$ ]
RBB=2.6e+2,CTE	coef. de recombinación banda-banda [ $\mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ]

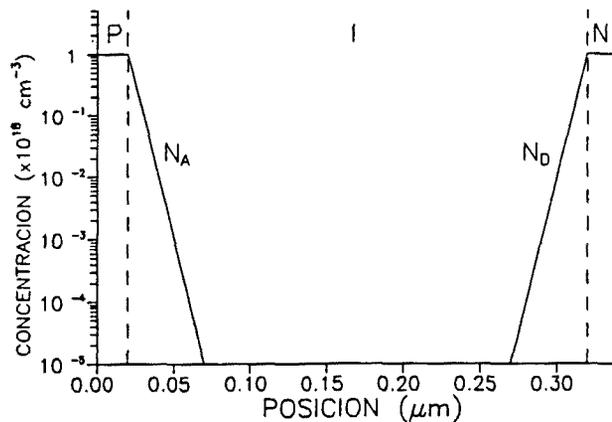


Fig. 5.2.

Perfiles de concentración de dopantes utilizado en los cálculos.  
 $N_A$ : impurezas aceptadoras.  
 $N_D$ : impurezas donadoras.

mecanismos que intervienen en el transporte de portadores a través de los contactos.

### 5.2.1. El programa PSEQ.

El programa PSEQ resuelve la ecuaciones que describen el estado de equilibrio de la estructura p-i-n. La solución inicial aproximada se define considerando que la zona de carga espacial se localiza cerca de las interfases pero exclusivamente en las zonas dopadas (suponiendo todas las impurezas ionizadas) y sin tener en cuenta la carga atrapada en los defectos. Esta situación puede resolverse analíticamente, y la solución encontrada es siempre una muy buena aproximación para arrancar el programa de cálculo: en pocas iteraciones se encuentra la solución exacta del estado de equilibrio del dispositivo. El archivo con la solución de equilibrio exacta servirá de arranque para calcular los estados de la célula solar fuera del equilibrio electrónico (es decir, en la simulación de las características fotoeléctricas), y es un nuevo dato que define al dispositivo y que debe incluirse en el *archivo de dispositivo* junto con los demás parámetros.

### 5.2.2. Estructuras p-i-n "ideales" en equilibrio.

Como primer ejemplo presentamos el estado de equilibrio de una estructura p-i-n *ideal*. Es decir, sin estados de defecto en el *gap*. En la Tabla I mostramos los parámetros utilizados para definir dicha estructura. De hecho, los parámetros utilizados para describir el material son, en general, los mismos que más adelante utilizaremos para analizar las implicaciones de los distintos modelos de la densidad de estados del *a*-Si:H, pero sin incluir, ahora, la distribución de estados de defecto en el *gap*.

**Perfil de concentración de dopantes:** Hemos supuesto que los espesores de las zonas dopadas (DP y DN) son iguales a  $0.02 \mu\text{m}$ , y que el espesor de la zona intrínseca (DI) es de  $0.3 \mu\text{m}$ . En la figura 5.2 se ha representado los perfiles de la concentración total de dopantes:  $N_A$  y  $N_D$  (NA\_TIP.dat y ND\_TIP.dat en el *archivo de dispositivo* en la Tabla I).

Para  $x > DP$ , suponemos que la concentración de impurezas aceptadoras ( $N_A$ ) decrece de forma exponencial: cada 100 Å la concentración disminuye un orden de magnitud (nos basamos en resultados experimentales de perfiles de concentración de dopantes en a-Si:H medidos mediante espectroscopía de masas de iones secundarios [Haruki *et al.*, 1982]). Igualmente, para  $x < DP + DI$ , la concentración de impurezas donadoras ( $N_D$ ) decrece según la misma dependencia. Con el fin de comprobar el efecto del perfil particular de concentración de dopantes, hemos realizado un cálculo adicional ensayando un perfil más abrupto, en el que la concentración disminuye un orden de magnitud cada 10 Å. Los valores máximos de la concentración de impurezas es de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , y es el mismo tanto para las impurezas aceptadoras como las donadoras.

**Diagrama de bandas:** En la figura 5.3 se muestra dicho diagrama de bandas de la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I. El potencial de equilibrio que se obtiene tras imponer neutralidad eléctrica en los contactos es de 1.47 V. Como veremos más adelante, la presencia de defectos en el a-Si:H reduce de forma notable este valor.

**Perfiles de campo y carga eléctrica:** En la figura 5.4 se muestran las distribuciones del campo eléctrico en el dispositivo correspondientes a los dos tipos de perfiles de concentración de impurezas. Se observa que el campo eléctrico es prácticamente uniforme a lo largo de la zona intrínseca, salvo en las interfases *p-i* e *i-n* donde, sobre todo para el caso *idealmente* abrupto, la intensidad del campo eléctrico aumenta de forma considerable. Para entender este aspecto de la distribución del campo en las interfases mostramos, en la figura 5.5 y para la interfase p-i, el perfil de carga eléctrica y la contribución de las distintas especies a este perfil. Puede comprobarse como la carga eléctrica se localiza en una zona muy reducida de la interfase *p-i* (ó *i-n*). La difusión de huecos desde la zona p crea un exceso de carga eléctrica positiva en la zona intrínseca cerca de la interfase *p-i* (igualmente, la difusión de los electrones desde la zona n crea un exceso de carga negativa al final de la zona intrínseca, cerca de la interfase *i-n*).

Ya en este caso sencillo la resolución analítica del perfil de campo eléctrico resulta imposible; si efectúásemos dicho cálculo, una de las aproximaciones, casi obligada, sería desprestigiar la carga eléctrica en la zona intrínseca debida a la difusión de los portadores libres desde las zonas dopadas, con lo que obtendríamos un perfil de campo eléctrico totalmente uniforme a lo largo de la zona intrínseca.

Más adelante, en el siguiente capítulo, veremos como el aumento del campo eléctrico en las interfases y, sobre todo, la no uniformidad del campo a lo largo de la zona intrínseca llegan a ser muy importantes cuando se tiene en cuenta la carga eléctrica atrapada en los estados localizados. En una célula solar de a-Si:H, donde la principal componente de la fotocorriente colectada se debe al arrastre, mediante el campo eléctrico interno, de los portadores libres generados en el interior de la zona intrínseca, el resultado anterior sugiere que las interfases *p-i* e *i-n* deben desempeñar un papel muy activo en dicha colección. No obstante, más frecuentemente se hace referencia a los efectos negativos del *posible* aumento de la concentración de defectos en las interfases, lo que debe traducirse en *recombinación superficial* y, como consecuencia, en el empeoramiento de las características fotoeléctricas.

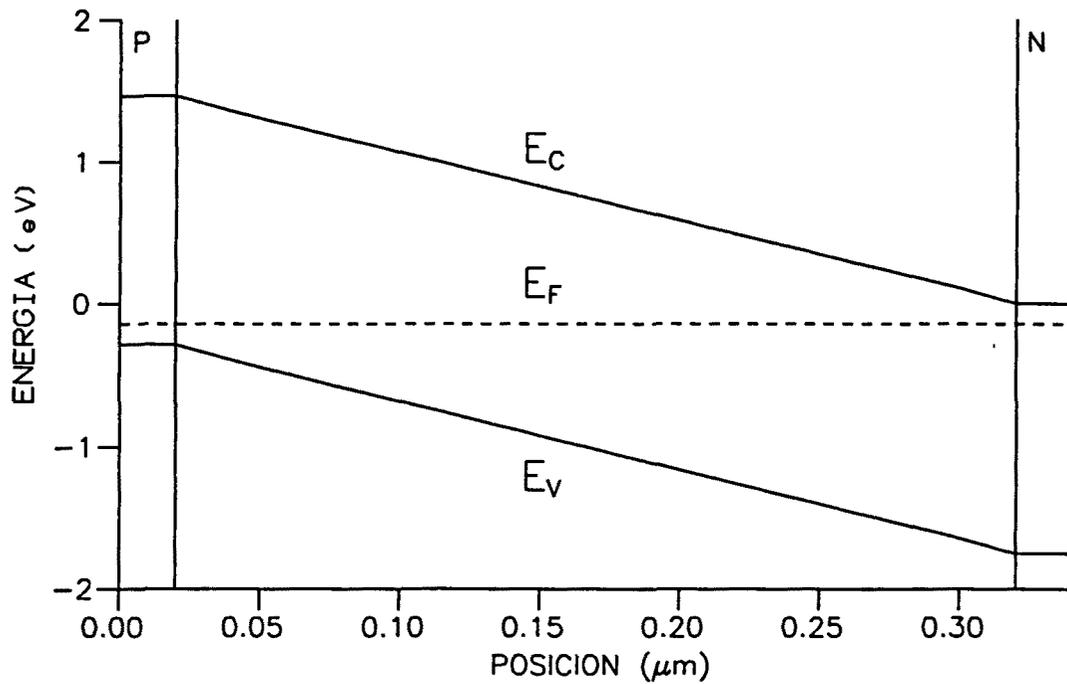


Fig. 5.3. Diagrama de bandas de energía de la estructura p-i-n "ideal", es decir, sin estados de defecto en el gap.

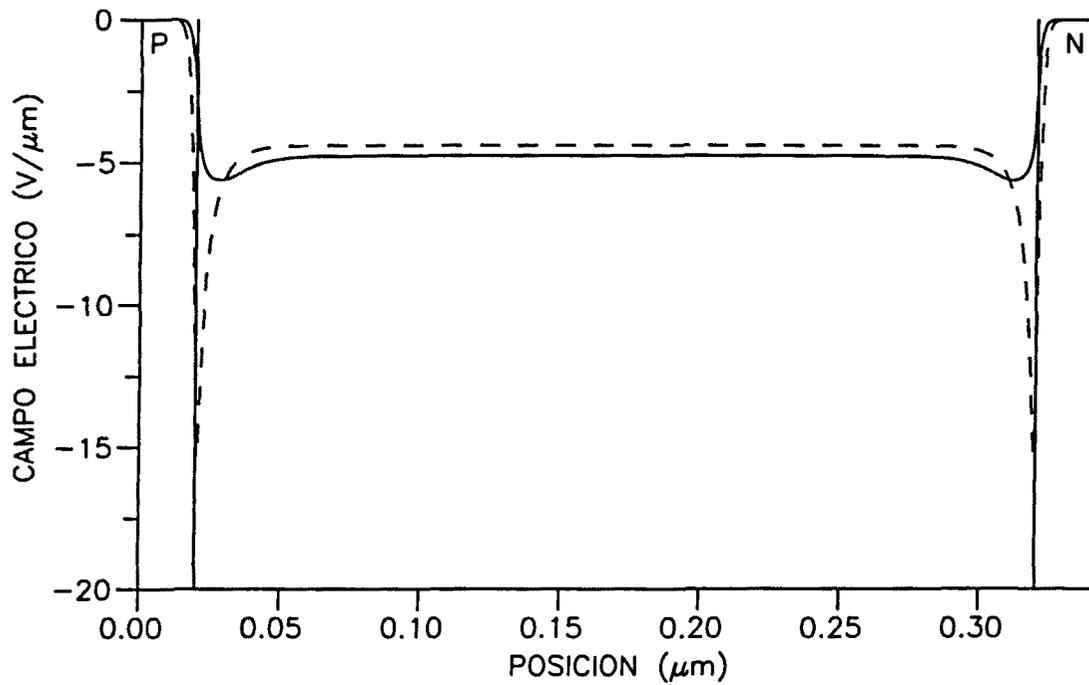
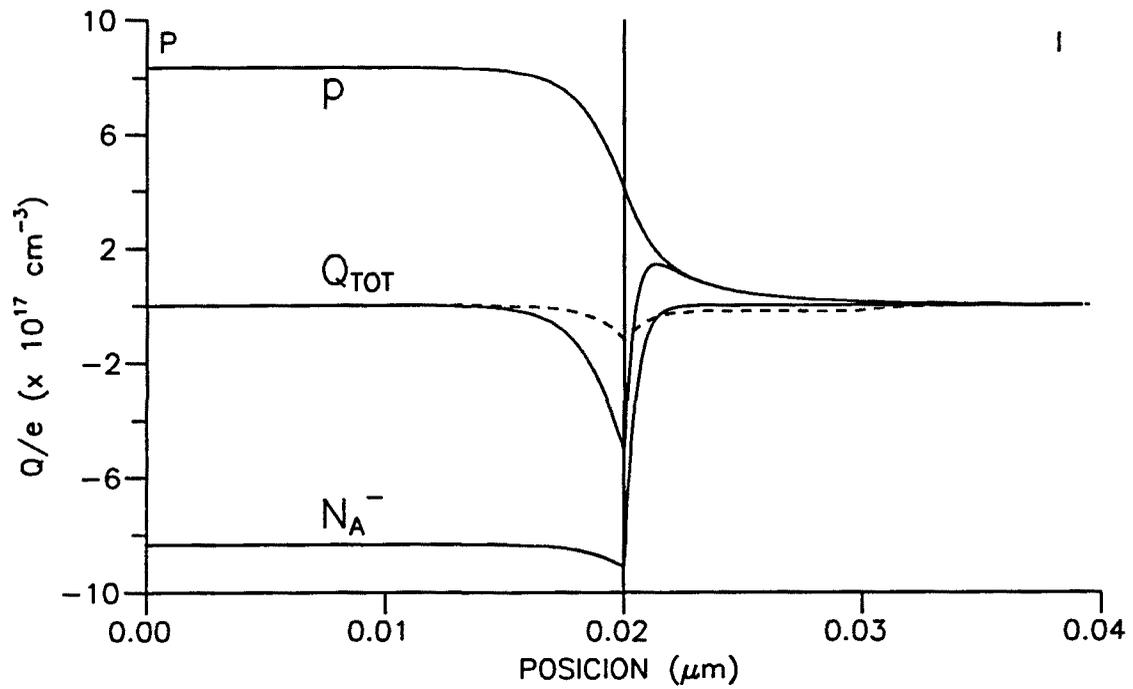


Fig. 5.4. Perfil de campo eléctrico de la estructura p-i-n "ideal". La línea discontinua representa el resultado de considerar perfiles de concentración de dopantes *abruptos* (ver texto).



**Fig. 5.5.** Perfil de carga eléctrica en la interfase p-i para el caso de una distribución *abrupta* de dopantes. Se representa la contribución de distintas especies: p, electrones y  $N_A^-$ , impurezas aceptadoras ionizadas.  $Q_T$  es la carga eléctrica total. La línea discontinua representa el perfil de carga eléctrica en caso de la distribución de dopantes típica (figura 5.2).



### 5.3. SIMULACION DE LA OPERACION DE UNA CELULA SOLAR.

#### 5.3.1. Característica V-I en oscuridad.

**Instrucción VI:** Mediante la gestión de la *instrucción VI* el programa PSCF construye la característica *tensión-intensidad* de la célula solar. La subrutina de gestión de la *instrucción VI* es general: partiendo de cualquier solución, permite la simulación de la característica V-I tanto en oscuridad como en condiciones de iluminación. Sus parámetros de entrada son: el signo del sentido de la polarización eléctrica, el límite de intensidad o tensión, el incremento máximo permitido de intensidad (el incremento de la tensión aplicada depende de éste valor) y el incremento mínimo de tensión aplicada. En cualquier instante, es decir, para cualquier tensión aplicada, puede obtenerse el *archivo solución* y, de esta forma, los perfiles de los diferentes parámetros físicos. A pesar de que permite analizar el caso de iluminación, hemos empleado esta subrutina básicamente para estudiar el comportamiento de la célula en oscuridad. El caso de iluminación se analiza mediante la gestión de la *instrucción VIPAR* (que se describe en siguiente apartado), la cual calcula con precisión los distintos parámetros fotoeléctricos.

**Característica V-I en oscuridad de estructuras p-i-n ideales:** De hecho, la primera prueba del programa PSCF, que además nos permitirá comprobar si la resolución del sistema *general* de ecuaciones de transporte se realiza de forma correcta, ha sido la simulación de la característica V-I en oscuridad de un diodo p-i-n *ideal* (es decir, con los parámetros mostrados en la Tabla I).

El resultado obtenido se muestra en la figura 5.6. El comportamiento del dispositivo es similar al de un diodo cristalino controlado por corrientes de difusión (sin recombinación en la zona de carga espacial): es decir, la curva I(V) se ajusta perfectamente mediante una

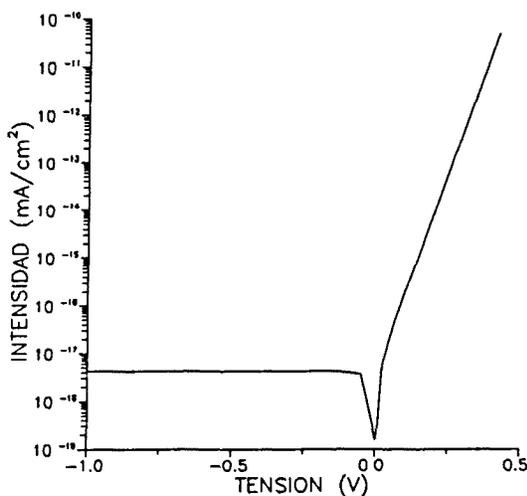


Fig. 5.6.

Característica V-I en oscuridad de una estructura p-i-n "ideal".

ley del tipo  $I=I_0(\exp[qV/nKT]-1)$ , con un *factor de idealidad* ( $n$ ) igual a 1. La intensidad de saturación  $I_0$ , deducida del ajuste, tiene un valor muy pequeño ( $I_0 \sim 10^{-18}$  mA/cm<sup>2</sup>), lo que es consecuencia del elevado potencial de difusión del dispositivo ( $V_{bi} \sim 1.4$  V; obsérvese que en este caso  $V_{bi}=V_{eq}$ ).

Debe señalarse que el único mecanismo de recombinación que estamos teniendo en cuenta es la recombinación con *radiación entre bandas*. Es decir, expresamos la velocidad de recombinación mediante una ley del tipo  $R=R_0(p \cdot n - n_i^2)$ , donde  $n_i$  es la concentración intrínseca y  $R_0$  es un coeficiente cuya magnitud podría determinarse a partir de la teoría de Einstein para la *radiación equilibrada*. Según dicha teoría, el valor de  $R_0$  se deduce de las propiedades ópticas del material; es decir, a partir del coeficiente de absorción,  $\alpha(E)$ , y del índice de refracción,  $n(E)$  (ver p.e. [K.V.Shalíмова, 1975]). La estimación de  $R_0$  para el a-Si:H da un valor de  $2.6 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> (parámetro RBB en la tabla I). Conocido  $R_0$ , puede calcularse el tiempo de vida medio de los portadores en el material intrínseco ( $t_i = 1/2R_0n_i$ ), obteniéndose un valor superior a los 1000 s (!). En la figura 5.7 se han representado los perfiles de la velocidad de recombinación para varias tensiones aplicadas en directo. En todos los casos puede comprobarse como la recombinación total en el dispositivo es insignificante frente a la inyección de portadores mayoritarios provocada por la polarización en directo del dispositivo. Evidentemente, estamos tratando un caso muy optimista, en el a-Si:H *real* son muy importantes los mecanismos de recombinación *no radiativos* inducidos por los estados de defecto en el gap.

En la figura 5.8 se han representado los perfiles de generación térmica ( $-R$ ) para varias tensiones aplicadas en inverso. La contribución a la intensidad de saturación  $I_0$  de los portadores generados térmicamente en la zona intrínseca no es despreciable (ésto es particularmente cierto en los diodos *reales* de a-Si:H donde, entre otros posibles mecanismos, existe una contribución importante de generación térmica de portadores desde los estados de defecto en el gap). En este caso ideal, se comprueba como dicha generación térmica alcanza pronto, apenas para unas décimas de voltio de tensión en inverso, el estado de saturación: la integración del perfil de generación a lo largo de la estructura proporciona una intensidad de  $4 \times 10^{-18}$  mA/cm<sup>2</sup>, que es superior a la intensidad de saturación deducida del ajuste de la característica V-I en directo.

En la figura 5.9 se muestra la evolución del perfil de campo eléctrico con la polarización en directo. Obsérvese como la tensión aplicada modifica básicamente el campo eléctrico en el interior de la zona intrínseca. El campo en las interfases *p-i* e *i-n* apenas varía.

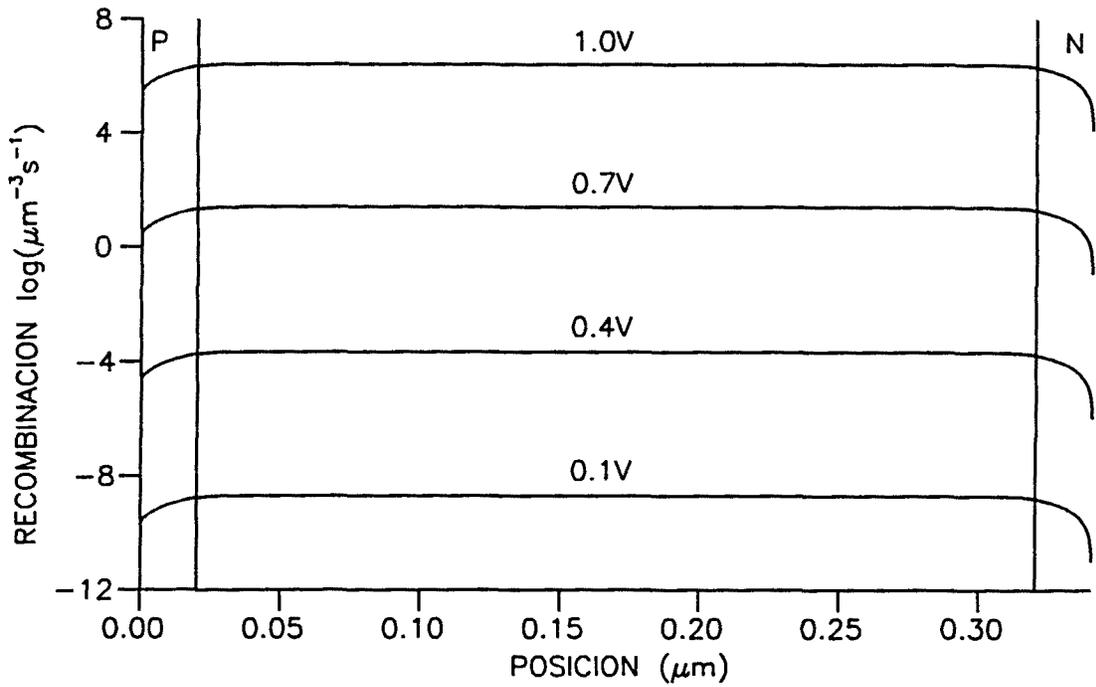


Fig. 5.7. Perfiles de velocidad de recombinación para varias tensiones aplicadas en directo en la estructura p-i-n "ideal" en oscuridad

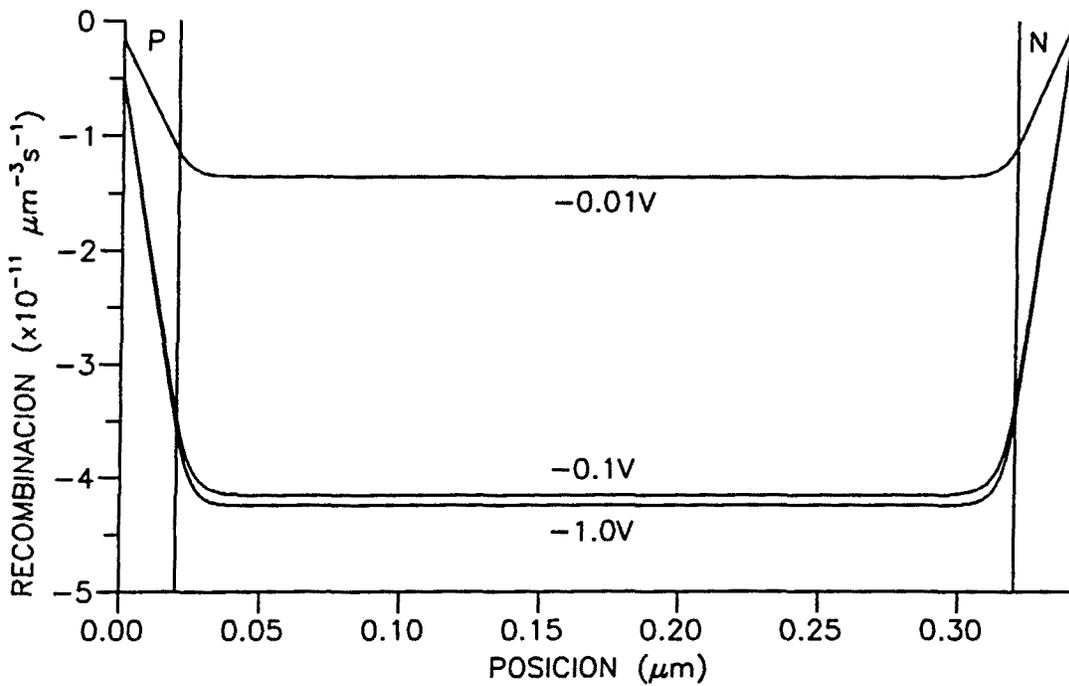


Fig. 5.8. Perfiles de velocidad de generación térmica (-R) para varias tensiones aplicadas en inverso en la estructura p-i-n "ideal" en oscuridad

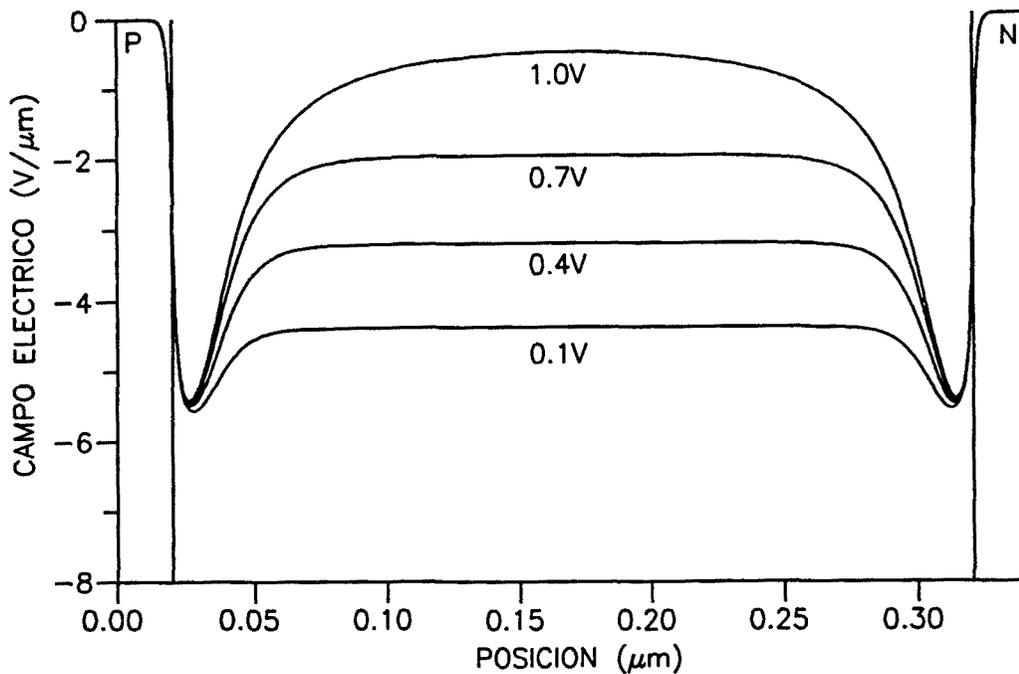
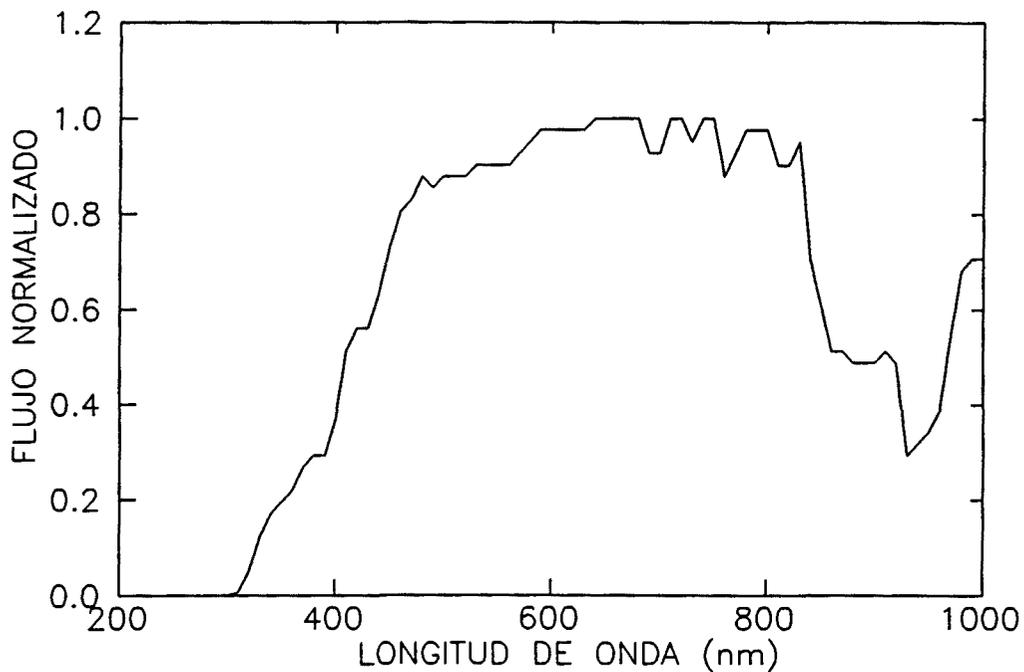


Fig. 5.9. Evolución del perfil de campo eléctrico con la tensión aplicada en directo en la estructura *p-i-n* ideal en oscuridad.

### 5.3.2. Característica V-I bajo iluminación.

**Instrucciones VIPAR y G1:** En general, la simulación de la característica V-I bajo iluminación es realizada por la subrutina de gestión de la *instrucción* VIPAR. Antes de ejecutar dicha subrutina debe establecerse el flujo luminoso incidente y su distribución espectral. Esto es realizado por la subrutina de gestión de la *instrucción* G1. G1 utiliza dos parámetros: el nombre del archivo que contiene el espectro *normalizado* del flujo luminoso incidente, y el valor del flujo de normalización ( $\Phi_0$  [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]). A partir de estos datos, y de las propiedades ópticas de la estructura, definidas en el *archivo de dispositivo*, la subrutina de gestión de G1 construye el perfil de velocidad de generación de portadores. En general, para el cálculo de la curva V-I se ha simulado una iluminación AM1 ( $92.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ). En la figura 5.10 se muestra el contenido del archivo AM1.SPR que describe la dependencia espectral de dicha iluminación: obsérvese que el espectro se ha recortado a 1000 nm. Para los valores habituales del *gap óptico* del *a*-Si:H, la absorción a longitudes de onda mayores es prácticamente despreciable.

La subrutina de gestión de VIPAR permite obtener de forma precisa el valor de los parámetros fotovoltaicos: intensidad en cortocircuito ( $I_{sc}$ ), tensión en circuito abierto ( $V_{oc}$ ), eficiencia ( $\eta$ ) y factor de forma (FF). En la figura 5.11 se muestra el diagrama de flujo de la subrutina de gestión de la *instrucción* VIPAR.



**Fig. 5.10.** Distribución espectral AM1 normalizada al valor del flujo máximo:  
 $\Phi_0 = 0.6913 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ . (ver texto)

**Perfil de generación de pares electrón-hueco:** En el caso más simple, despreciando la reflexión de la luz en el electrodo posterior de la célula y suponiendo que el coeficiente de absorción es constante a lo largo del dispositivo, el perfil de generación puede obtenerse directamente mediante la siguiente expresión:

$$G = \phi(\lambda)\alpha(\lambda)\exp[-\alpha(\lambda)x] \quad [5.1]$$

donde  $\Phi(\lambda)$  es el flujo de fotones incidente de longitud de onda  $\lambda$ ,  $\alpha(\lambda)$  es el coeficiente de absorción, y  $x$  es la profundidad desde la superficie superior de la célula.

**Coefficiente de absorción del a-Si:H:** Como se ha visto en el Capítulo 3, la dependencia del coeficiente de absorción con la energía del fotón (o la longitud de onda) puede descomponerse en varias zonas según los estados involucrados en las transiciones electrónicas inducidas por la absorción del fotón. En el a-Si:H se observa una zona de fuerte absorción, que es interpretada como consecuencia de las transiciones entre la banda de conducción y la banda de valencia. En esta zona el coeficiente de absorción sigue una ley del siguiente tipo [Tauc, 1966]:

$$[\alpha(E)E]^{1/2} = B(E - E_{opt}) \quad [5.2]$$

donde  $B$  es una constante y  $E_{opt}$  es el llamado *gap óptico*, que no necesariamente es igual al *gap de movilidad*.

Instrucción: **VIPAR** = error: precisión en el cálculo de VOC y VMAX

**imax**: valor máximo de intensidad

**dimax**: incremento máximo de intensidad

**dvmax**: incremento máximo de tensión

**dv**: incremento inicial de tensión

**nomarch1**: archivo curva V-I

**nomarch2**: archivo soluciones (ISC, PMAX y VOC)

VA = 0

RUN (resuelve ec.diferencial, calcula la intensidad I)

ISC = I

i1 = I

GRABA (graba archivo solución - ISC)

VA = VA + dv ←

RUN

¿ ctr-vi = 1 ? —si—> p = I \* VA

no | ¿ p < PMAX ? —si—> v1 = VA - 2\*dv (cálculo de PMAX)

| no

| PMAX = p

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

|

di = abs(I-i1)

i1 = I

dv = dv\*dimax/di

¿ dv > dvmax ? —si—> dv = dvmax

¿ I < imax ? —si—

FF = PMAX/(VOC\*ISC)

**Fig. 5.11.** Característica V-I bajo iluminación y cálculo de los parámetros fotovoltaicos (ISC, VOC y FF): diagrama de flujo de la subrutina de gestión de la instrucción VIPAR del programa PSCF.

Para energías inferiores al *gap* (óptico) el coeficiente de absorción decae de forma exponencial (*frente de Urbach*), asociándose dicha dependencia a transiciones electrónicas entre estados de las *colas de la banda* y los estados extendidos (ver apartado 1.1.2 en el Capítulo 1): básicamente, transiciones de electrones atrapados en los estados de la cola de la banda de valencia hacia los estados extendidos de la banda de conducción):

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp[-E/E_{Urb}] \quad [5.3]$$

donde  $E_{Urb}$  es la *energía de Urbach*, que suele interpretarse como una estimación de la pendiente de la *cola exponencial* de la banda de valencia<sup>1</sup>.

Para energías más pequeñas se encuentra una zona de *débil absorción*, en la cual  $\alpha(E)$  sería consecuencia de transiciones electrónicas desde los estados profundos en el *gap*. Esta región, y de hecho buena parte del *frente de Urbach*, no tiene prácticamente consecuencias (¿?) en el comportamiento del dispositivo.

**Característica V-I bajo iluminación de estructuras p-i-n ideales:** En la figura 5.12 se muestra la curva V-I bajo iluminación AM1 de la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I. Como era de esperar, esta célula solar de características ideales presenta unas buenas propiedades fotoeléctricas: la tensión en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) se aproxima a 1.1 V y el factor de forma (FF) es 0.89. Sólo la intensidad en cortocircuito ( $I_{sc}$ ) es relativamente baja (apenas supera los 10 mA/cm<sup>2</sup>), lo que se debe, fundamentalmente, a motivos ópticos: el elevado *gap* óptico del a-Si:H y el pequeño espesor de este dispositivo (0.3  $\mu$ m) implican que una fracción importante del flujo incidente de fotones no sea absorbido y no contribuya a la creación de la fotocorriente. El rendimiento de este dispositivo

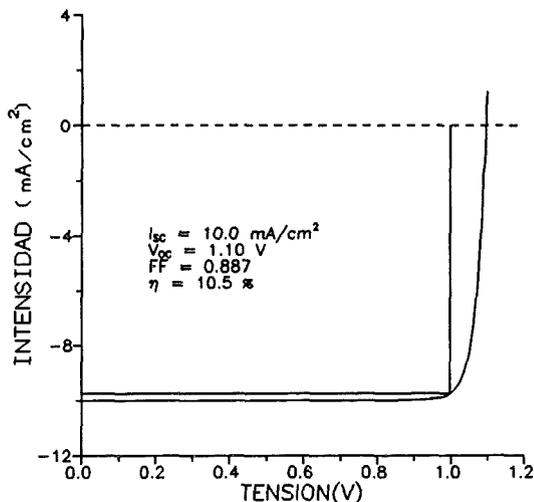


Fig. 5.12.

Característica V-I bajo iluminación AM1 de una estructura p-i-n "ideal".

<sup>1</sup> En la simulación de la dependencia espectral del coeficiente de absorción, imponemos que para cierta energía  $E_x > E_{opt}$ , coincidan los valores y las pendientes (según E) del coeficiente de absorción de Tauc (expresión [5.2]) y del coeficiente de absorción de Urbach (expresión [5.3]). De esta forma, fijados los valores de B,  $E_{opt}$  y  $E_{Urb}$  queda determinado el valor de  $\alpha_0$  en [5.3].

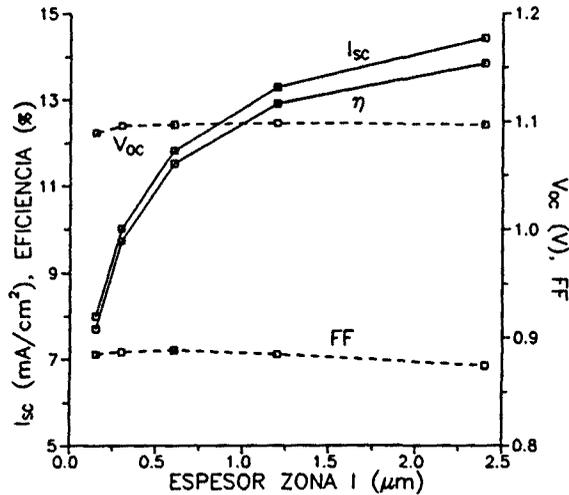


Fig. 5.13.

Parámetros fotoeléctricos en función del espesor de la zona intrínseca de la estructura p-i-n *ideal*.

supera ligeramente el 10%. Puede aumentarse el rendimiento si se *optimiza* la anchura de la zona intrínseca (la cual, en principio, es la zona *activa* de la célula solar de  $a\text{-Si:H}$ ). De acuerdo con el valor del coeficiente de absorción del  $a\text{-Si:H}$ , anchuras del orden de la micra deberían permitir aprovechar al máximo el flujo incidente de fotones.

En la figura 5.13 se muestra la dependencia de los distintos parámetros fotoeléctricos con el espesor de la zona  $i$ . Se observa que para espesores inferiores a la micra el valor de  $I_{sc}$  aumenta de forma considerable al aumentar el espesor de la zona  $i$ . Para espesores superiores, comienza a alcanzarse un valor máximo de la saturación de  $I_{sc}$ : de hecho,  $I_{sc}$  o el flujo de fotones absorbidos sigue, aproximadamente, una ley del tipo  $\exp[-d_i \cdot \alpha]$ , donde  $d_i$  es el espesor de la zona  $i$  y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del  $a\text{-Si:H}$ . Los otros parámetros fotoeléctricos ( $V_{oc}$  y FF) apenas dependen del espesor de la zona  $i$ , con lo que el rendimiento de la célula puede considerarse proporcional a la intensidad en cortocircuito. El rendimiento máximo posible se sitúa entorno al 15 %.

En todos los casos considerados, la longitud de colección de los portadores fotogenerados es muy superior a la anchura de la zona intrínseca. Por este motivo es posible aumentar dicha anchura casi de forma indefinida con el fin de aumentar el rendimiento de la célula solar. Cuando analizemos el caso de las células *reales*, es decir, con defectos en el gap y, por lo tanto, con importantes mecanismos de recombinación, comprobaremos que esto no es posible: a partir de cierto espesor *óptimo* las pérdidas por recombinación son importantes y un aumento del espesor repercute de forma negativa al impedir la colección de los portadores: el valor de  $I_{sc}$  llega a disminuir al aumentar el espesor de la zona  $i$ .

Analizando con más detalle el resultado obtenido puede comprobarse que el valor de  $I_{sc}$  no está limitado únicamente por aspectos ópticos. Por ejemplo, para el dispositivo de  $0.3 \mu\text{m}$  de zona  $i$ , el flujo total de fotones absorbidos es de  $11.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , mientras que el valor de  $I_{sc}$  es  $10.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Es decir, más de un 10 % del flujo absorbido no contribuye a la formación de la fotocorriente. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta que existe un flujo

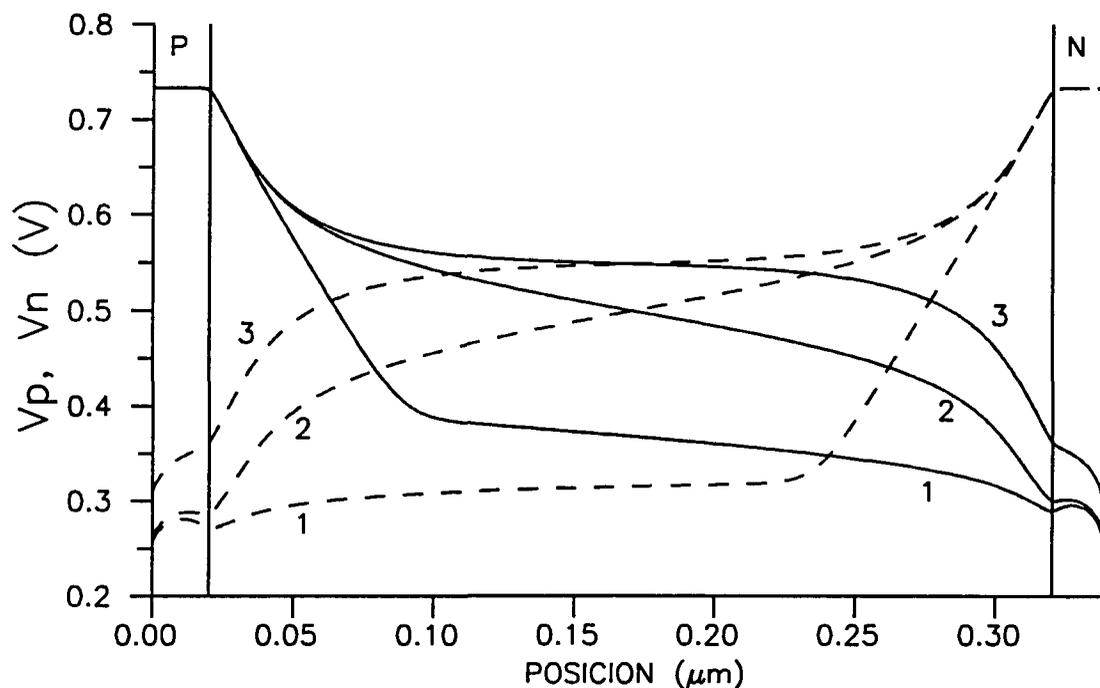


Fig. 5.14. Pseudo-potenciales de Fermi de huecos (línea continua) y electrones (línea a trazos) en función de la profundidad para tres condiciones de operación de la célula: 1, condición de cortocircuito; 2, condición de máxima potencia y 3, condición de circuito abierto.

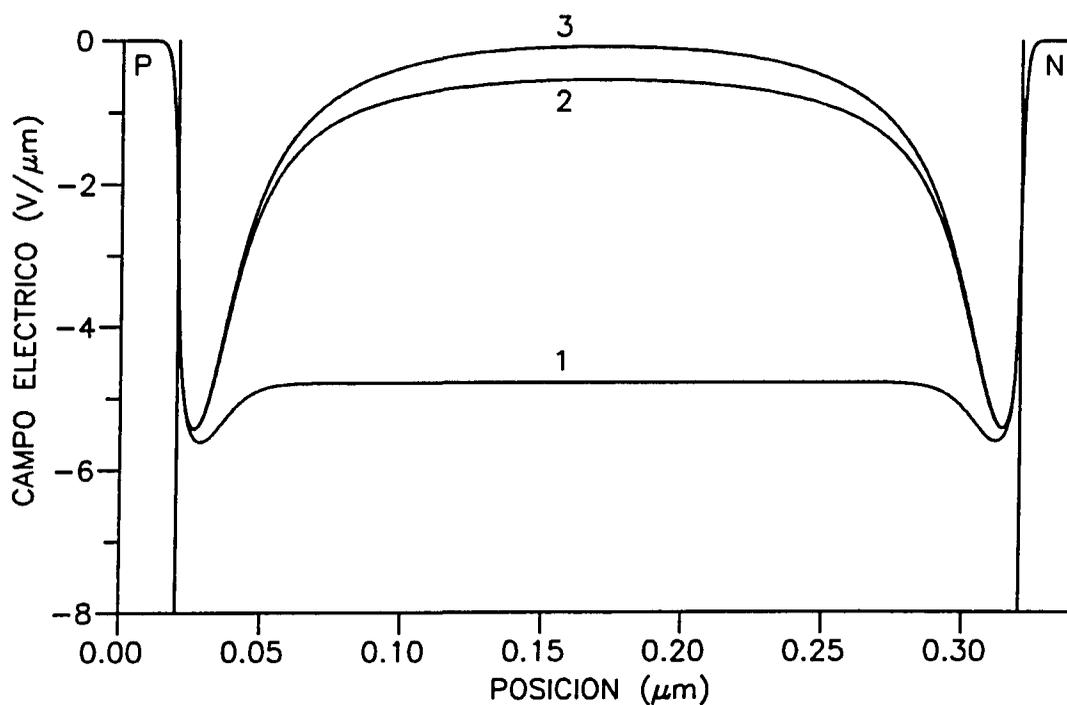


Fig. 5.15. Perfiles campo eléctrico en las tres condiciones de operación de la célula solar.

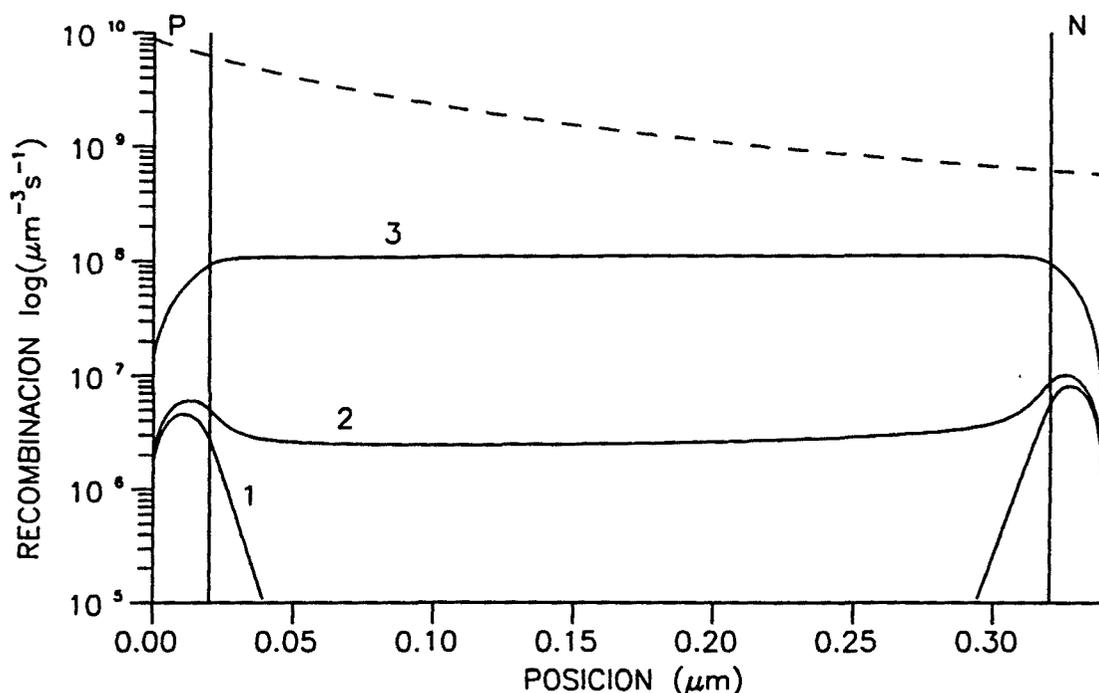


Fig. 5.16. Perfiles de velocidad de recombinación en las tres condiciones de operación de la célula solar. La línea discontinua representa el perfil de velocidad de generación correspondiente a la iluminación AM1.

de portadores minoritarios (electrones) en la zona  $p$  que, en lugar de ser arrastrados por el campo eléctrico hacia la zona  $n$ , difunden hacia el contacto metálico de la zona  $p$  ("back-diffusion") con lo que no contribuyen a la fotocorriente: obsérvese en la figura 5.15, donde se han representado los pseudo-potenciales de Fermi (o, lo que es equivalente, las concentraciones de portadores), la existencia de un gradiente de concentración de electrones hacia el contacto en la zona  $p$  (y, análogamente, la existencia de un gradiente de huecos hacia el contacto en la zona  $n$ ). Este efecto depende de la velocidad de recombinación superficial ( $S_n$  y  $S_p$ ) de los portadores minoritarios en los contactos (ver ecuaciones [4.32-35]).

**Perfiles de velocidad de recombinación:** La velocidad de recombinación, en cualquier punto del dispositivo y para cualquier potencial aplicado, es varios órdenes de magnitud inferior a la velocidad de generación de portadores (ver fig. 5.16). Este dispositivo *ideal*, sin defectos y con la ausencia de procesos importantes de recombinación, está controlado prácticamente por las corrientes de difusión: por ejemplo, el único proceso físico que limita la  $V_{oc}$  es la inyección de portadores mayoritarios desde las zonas dopadas al irse polarizando en directo la célula.

**Perfiles de campo eléctrico:** Puede comprobarse (ver fig. 5.9 y fig. 5.15) como la iluminación AM1 no cambia los perfiles de campo eléctrico que se habían calculado para el caso de la célula en oscuridad polarizada en directo. En esta situación, para este dispositivo *ideal*, de alguna forma podría considerarse válido el *principio de superposición* (ver el

apartado 4.2.1) y calcular la curva V-I sumando la intensidad en oscuridad y la intensidad fotogenerada calculada resolviendo sólo las ecuaciones de transporte para el *exceso de portadores* y una vez conocidos los perfiles de campo eléctrico.

### 5.3.3. Respuesta espectral.

**Instrucción RS:** El programa PSCF realiza la simulación de la eficiencia cuántica (ecuación [3.20]) de la estructura p-i-n en condiciones estacionarias (ver apartado 3.5.1 en el Capítulo 3) mediante la gestión de la *instrucción RS*. La subrutina de gestión de RS puede ejecutarse para cualquier condición de operación de la célula solar (bajo iluminación y/o polarización exterior aplicada). Mediante la *instrucción G2* se establece el espectro de luz monocromática utilizado en el cálculo de la dependencia espectral de la eficiencia cuántica.

**Respuesta espectral de estructuras p-i-n ideales:** En la figura 5.17 se muestra la curva de eficiencia cuántica de la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I (curva A). Para cada longitud de onda se supone un flujo de fotones equivalente a  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>. Podría comprobarse como la respuesta del dispositivo *ideal* no depende de las condiciones de iluminación de fondo (recuérdese que la iluminación no alteraba los perfiles de campo eléctrico obtenidos en oscuridad). En la misma figura se muestra la curva de eficiencia cuántica *interna*, que se define considerando únicamente el flujo absorbido de fotones (no el incidente).

Para fotones de baja energía, es decir, para el caso de débil absorción, la respuesta de la célula está limitada precisamente por la débil generación de portadores. La célula prácticamente no responde a longitudes de onda superiores a 700 nm (obsérvese la diferencia, en esta región, entre los espectros de eficiencia cuántica y eficiencia cuántica interna).

Para fotones de alta energía, es decir, para el caso de fuerte absorción, también se observa una disminución de la respuesta de la célula. Esta disminución se debe al efecto de difusión, en sentido contrario al campo eléctrico interno, de los portadores minoritarios

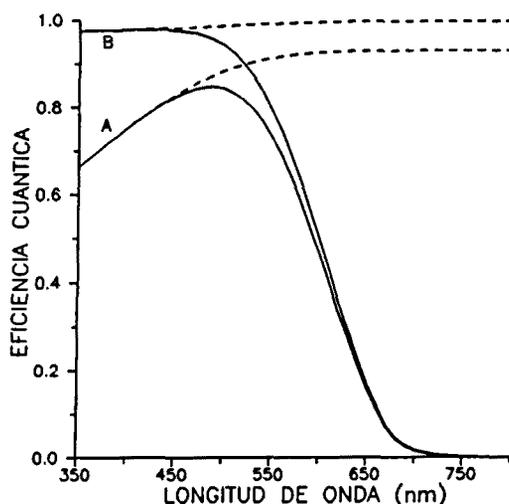


Fig. 5.17.

Eficiencia cuántica externa (línea continua) e interna (línea discontinua) de una estructura p-i-n "ideal" para dos valores de la velocidad efectiva de recombinación de portadores en los contactos:

A:  $S_p = S_n = 10^{10}$   $\mu\text{m/s}$ .

B:  $S_p = S_n = 10^5$   $\mu\text{m/s}$ .

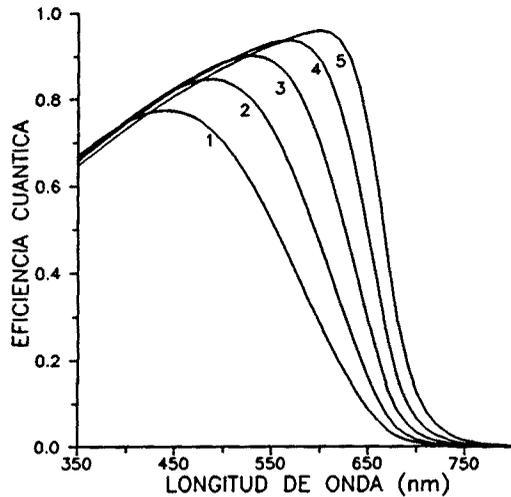


Fig. 5.18.

Respuesta espectral de células p-i-n ideales con diferente espesor de zona i:  
 1: 0.15  $\mu\text{m}$ , 2: 0.3  $\mu\text{m}$ , 3: 0.6  $\mu\text{m}$ ,  
 4: 1.2  $\mu\text{m}$ , 5: 2.4  $\mu\text{m}$ .

fotogenerados en la zona  $p$ . La difusión de los portadores minoritarios hacia los contactos depende de las velocidades efectivas de recombinación superficial ( $S_p$  y  $S_n$ ) utilizadas para definir los contactos. En la figura 5.17 se muestra el resultado de disminuir  $S_p$  y  $S_n$ . Si se utilizan pequeñas velocidades de recombinación superficial (es decir, si disminuimos la capacidad de colección de los contactos) puede llegar a obtenerse una respuesta ideal en la que cada fotón absorbido, independientemente de su energía, contribuye a la formación de la fotocorriente.

*Influencia de los espesores de la zona i y la zona p.* - Si se aumenta la anchura de la zona  $i$  (zona activa de la célula) aumenta la absorción total de fotones en dicha zona. Como consecuencia, la respuesta de la célula en la región de bajas energías, que estaba limitada por la débil absorción de la luz, aumenta de una forma notable (fig. 5.18). La respuesta a fotones

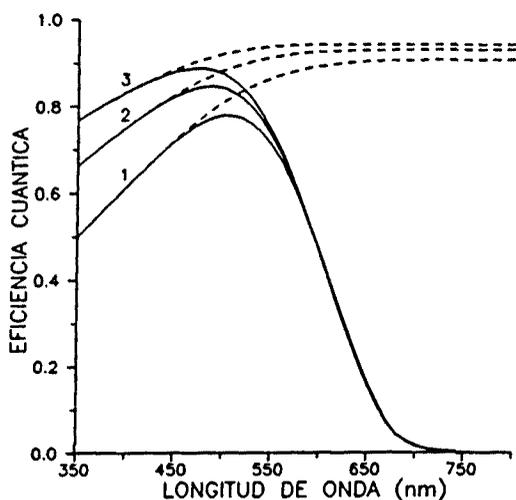


Fig. 5.19.

Eficiencia cuántica externa (línea continua) e interna (línea discontinua) de una estructura p-i-n "ideal" para varios espesores de la zona  $p$ :  
 1: 400 Å, 2: 200 Å, 3: 100 Å.

de alta energía, que son absorbidos en la zona  $p$ , prácticamente no depende del espesor de la zona  $i$ . Sin embargo, sí depende de la anchura de la zona  $p$ . En la figura 5.19 se muestra como al aumentar la anchura de la zona dopada  $p$  la respuesta del dispositivo a fotones de alta energía, que son absorbidos básicamente en la zona  $p$ , disminuye. Debido al efecto de difusión de los minoritarios en sentido opuesto a la fotocorriente, la zona  $p$ , incluso para esta célula *ideal*, se comporta como una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados en ella.

#### 5.4.4. Respuesta espectral bajo polarización eléctrica.

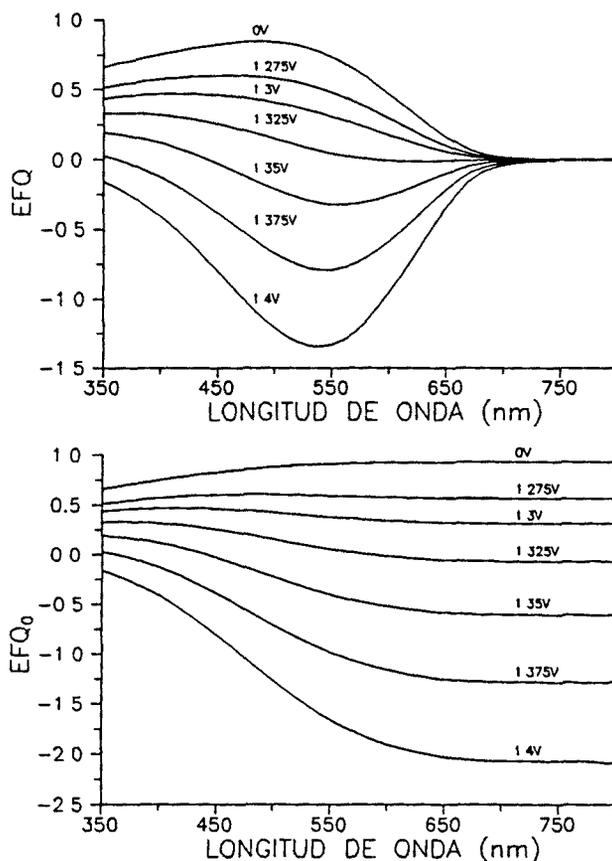
**Instrucción RSV:** La incorporación de la polarización eléctrica en la medida de la respuesta espectral complementa la caracterización del dispositivo y ayuda al análisis en detalle de los mecanismos que regulan su funcionamiento (ver p.e. [Kusian *et al.*, Sun *et al.*, 1988; Bruns *et al.*, 1991a, 1991b]). El programa PSCF puede calcular la eficiencia cuántica en función de la tensión aplicada de dos formas diferentes. En primer lugar, puede simularse un estado determinado de polarización del dispositivo y ejecutarse, posteriormente, la *instrucción RS* para calcular la curva de respuesta espectral a dicha polarización. La otra posibilidad consiste en utilizar la *instrucción RSV*, la cual permite simular la evolución de la eficiencia cuántica con el potencial exterior aplicado para unas condiciones de iluminación determinadas: en particular, para una iluminación monocromática de cierta longitud de onda. La *instrucción RSV* resulta útil para obtener una buena resolución en tensiones aplicadas, mientras que la *instrucción RS* es adecuada cuando interesa una buena resolución espectral.

**Potencial de difusión, potencial de inversión de campo y potencial de transición:** Normalmente el experimento que se analiza es la variación de la respuesta de la célula a una iluminación monocromática a medida que el dispositivo es polarizado en directo. La respuesta en inverso tiende a alcanzar un valor de saturación (ver referencias del párrafo anterior) y este valor suele utilizarse para normalizar el espectro de eficiencia cuántica a cualquier polarización<sup>2</sup>.

La respuesta o eficiencia de colección disminuye al aumentar el potencial aplicado en directo, hasta que para cierto *potencial de transición* ( $V_T$ ) la fotocorriente llega a anularse. Al seguir aumentando la polarización eléctrica, la fotocorriente invierte su sentido. En líneas generales, para tensiones inferiores a  $V_T$  la fotocorriente es de tipo *primario*: la zona  $p$  y zona  $n$  de la célula actúan como contactos *bloqueantes* y la *eficiencia de colección* está limitada a la unidad (ver p.e. [Rose, 1978]). En estas condiciones el dispositivo actúa como *generador*, es decir, produciendo potencia eléctrica. Para tensiones superiores a  $V_T$  la fotocorriente es de tipo *secundario* (como ocurre en un fotoconductor típico con contactos óhmicos) y el dispositivo actúa como *carga*, es decir, consumiendo potencia eléctrica. En general, el potencial de transición  $V_T$  puede depender de la longitud de onda de la luz incidente (*dispersión*).

---

<sup>2</sup> Algunos autores definen la *eficiencia de colección interna* mediante esta normalización respecto a la fotocorriente de saturación en inverso (que puede medirse fácilmente), en lugar de utilizar el flujo total de fotones absorbidos en el dispositivo.



**Fig. 5.20.** Respuesta espectral de una estructura p-i-n "ideal" (definida según los parámetros de la Tabla I) para varias tensiones aplicadas en directo. En la gráfica superior se muestran las curvas de eficiencia cuántica *externa* y en la inferior las curvas de eficiencia cuántica *interna* (i.e. considerando el flujo de fotones absorbidos).

La aplicación de una tensión en directo modifica básicamente el valor del campo eléctrico en el interior de la zona intrínseca (ver fig. 5.9). A partir de cierta tensión  $V_F$  el campo eléctrico llega a invertir el sentido.  $V_F$  se denomina *potencial de inversión de campo* ("flat-band voltatge") y, en principio, debería ser aproximadamente igual al potencial de difusión ( $V_b$ ) del diodo. En general, sólo para tensiones superiores a  $V_F$  pueden originarse fotocorrientes de tipo secundario. Es decir,  $V_F$  es siempre algo menor que el potencial de transición  $V_T$  observado en el experimento de respuesta espectral. No obstante, la medida de  $V_T$  puede considerarse como una estimación del potencial  $V_F$  o el potencial de difusión (ver p.e. [Isomura *et al.*, 1993]).

**Influencia de la polarización eléctrica en la respuesta espectral de estructuras p-i-n ideales:** En la figura 5.20 se muestra la dependencia con la tensión aplicada en directo de las curvas de eficiencia cuántica *externa* e *interna* de la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I, con un espesor para la zona *i* de  $0.3 \mu\text{m}$  (el cálculo se ha efectuado

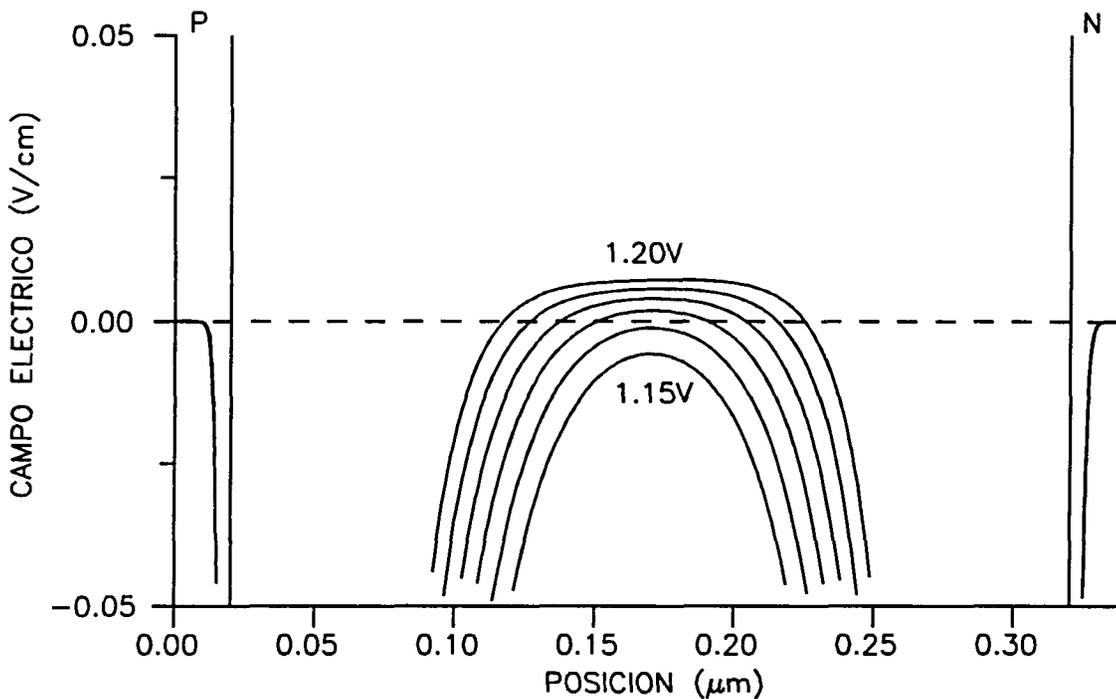
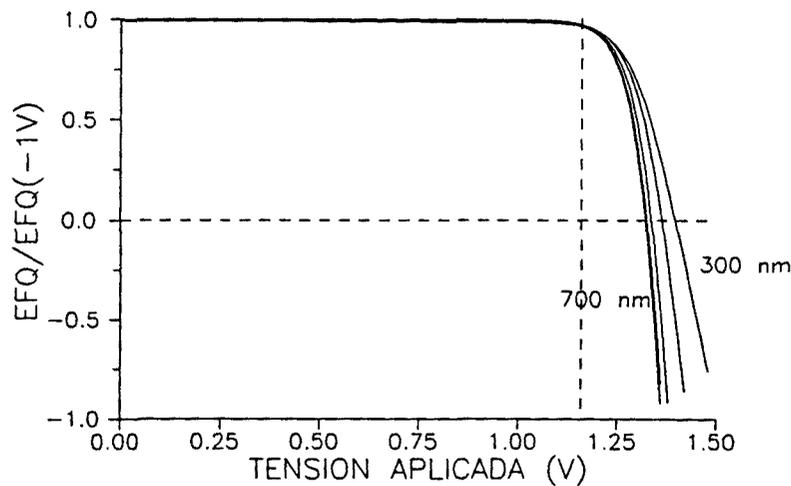


Fig. 5.21. Evolución del perfil de campo eléctrico para varias tensiones aplicadas en directo en la estructura p-i-n *ideal* en oscuridad. Obsérvese el cambio de signo del campo eléctrico en la zona intrínseca para tensiones superiores a 1.16 V (ver texto).

mediante la *instrucción RS*, la cual, como se comentaba, resulta cómoda para obtener buena resolución en longitudes de onda).

Aproximadamente para tensiones aplicadas superiores a 1.3 V se produce la transición al régimen de *fotocorriente secundaria* (la respuesta espectral se hace negativa). Obsérvese que este valor de  $V_T$  es muy superior al valor de la tensión en circuito abierto calculado para esta misma estructura ( $V_{OC}=1.1$  V). Puede observarse como la tensión de transición  $V_T$  depende de la longitud de onda incidente: aumenta al disminuir la longitud de onda (*dispersión negativa*).

El valor de 1.3V obtenido para  $V_T$  es menor que el potencial de difusión que se obtuvo para la estructura p-i-n *ideal* en equilibrio (en el apartado 5.2.2 vimos que  $V_{bi}=V_{eq}=1.46$  V). Esto contradice la idea que se comentó según la cual debe esperarse que  $V_T$  sea igual o algo superior al potencial de difusión. En la figura 5.21. se muestra la evolución del perfil de campo eléctrico para el rango de tensiones en las que comienza a producirse la inversión de campo en la zona intrínseca. La inversión del campo tiene lugar para tensiones aplicadas en directo superiores a 1.16 V (es decir, el potencial de inversión de campo  $V_F$  es de 1.16 V). Valor que sí es inferior, como es de esperar, a la tensión de transición  $V_T$  y que es mucho más bajo que el potencial de difusión  $V_{bi}$  del dispositivo.

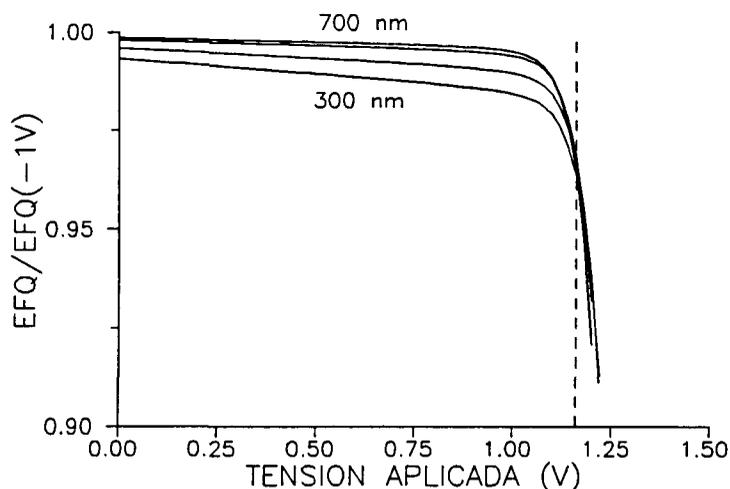


**Fig. 5.22.** Eficiencia cuántica (normalizada al valor a -1 V) en función de la tensión aplicada en directo, para la estructura p-i-n "ideal". La línea vertical discontinua representa el potencial de inversión de campo en la zona *i* ( $V_F = 1.16$  V).

Este resultado demostraría que en algunos casos puede cometerse un error considerable si se asocia directamente  $V_T$  al valor del potencial de difusión del diodo p-i-n. En el caso que estamos considerando, a medida que se polariza en directo al dispositivo, la inyección de portadores mayoritarios desde las zonas dopadas hacia la zona intrínseca modifica drásticamente el perfil de carga eléctrica en las interfases *p-i* e *i-n*: aumenta la carga positiva en la zona intrínseca cerca de la interfase *p-i* debido a la inyección de huecos y, análogamente, la carga negativa en la zona intrínseca cerca de la interfase *i-n* debido a la inyección de electrones. Este efecto es responsable de la evolución particular del perfil de campo eléctrico que se muestra en las figuras 5.9 y 5.21. Obsérvese que el potencial aplicado modifica básicamente el valor del campo en el interior de la zona *i*, mientras que cerca de las interfases, donde el campo es más intenso, apenas se altera su valor. El perfil es claramente no uniforme en la zona *i* para tensiones aplicadas elevadas. Estos efectos, que son consecuencia de la inyección de portadores mayoritarios desde las zonas dopadas, pueden explicar que llegue a obtenerse un valor del potencial de inversión  $V_F$  muy inferior al potencial de difusión  $V_{bi}$ .

**Respuesta espectral en función de la tensión aplicada:** En la figura 5.22 se ha representado la evolución de la eficiencia cuántica con la tensión aplicada en directo para varias longitudes de onda (el cálculo se ha efectuado mediante la *instrucción RSV*, la cual permite una buena resolución en tensiones aplicadas). Se muestra el valor normalizando la eficiencia cuántica a 1 para una polarización en inverso de -1 V<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> En realidad la eficiencia cuántica de la célula no ha alcanzado la saturación para una tensión aplicada en inverso de -1 V. Sin embargo, puede demostrarse que el resultado, *en este caso*, es prácticamente independiente del valor de la tensión escogido para normalizar la respuesta de la célula.



**Fig. 5.23.** Ampliación de la curva de eficiencia cuántica interna en función de la tensión aplicada en directo (fig. 5.22) el zona del *rango de superficie* (ver texto). La línea vertical discontinua representa el potencial de inversión de campo en la zona *i* ( $V_F = 1.16$  V).

Este tipo de representación permite analizar con más detalle la influencia de la tensión aplicada en la respuesta espectral de la célula solar. Así, en la figura 5.22 (o 5.23) puede observarse como las curvas  $EFQ(V)$  normalizadas, obtenidas para diferentes longitudes de onda, se cruzan en un mismo punto que corresponde, aproximadamente, al potencial  $V_F$  de inversión de campo de la zona *i*.

**Rango superficial.**- Para tensiones inferiores a  $V_F$  la colección de portadores generados por luz poco absorbente ( $\lambda = 700$  nm) es más efectiva que la colección de portadores generados por luz muy absorbente ( $\lambda = 300$  nm). En la figura 5.23 puede observarse de forma más clara la respuesta para tensiones inferiores a  $V_F$ . Algunos autores denominan a este rango de tensiones *rango superficial* ya que las pérdidas de la eficiencia interna normalizada está relacionada con fenómenos en el contacto *p* (p.e. recombinación en la interfase *p-i*, ver p.e. [Kopetzky & Schwarz, 1991]). Para longitudes de onda *muy largas* también podría esperarse una disminución de la eficiencia de colección debido a efectos en la zona *n*. En nuestro caso, la disminución de la respuesta a cortas longitudes de onda debe estar relacionada con el fenómeno, ya comentado, de "*back-diffusion*" de los electrones fotogenerados en la zona *p*.

**Rango de difusión.**- Para tensiones superiores a  $V_F$ , es decir, al producirse la inversión de campo en la zona *i*, se modifica sustancialmente el modo de operación del diodo p-i-n. Algunos autores hablan de un *régimen de doble inyección* (p.e. [Hack & W.Boer, 1985]). En principio, podría esperarse que la inversión de campo influya de forma más importante en la colección de los portadores generados por luz poco absorbente (generación uniforme)), lo que explicaría la disminución de  $V_T$  al aumentar la longitud de onda de la luz incidente. La interpretación precisa no resulta fácil (incluso con la considerable ayuda que

supone la simulación numérica). La evolución de la respuesta espectral de la célula con la polarización debe entenderse mediante el análisis de la interacción entre la componentes de *arrastre y difusión* de la fotocorriente. Por ejemplo, a partir del análisis de los perfiles de la concentración de portadores fotogenerados calculados por [Bruns *et al.*, 1991] para una célula p-i-n de *a-Si:H* (donde también se observa la *dispersión negativa* de  $V_T$ ), estos autores obtienen las siguientes conclusiones: *en equilibrio* el campo eléctrico origina una corriente de arrastre de tipo primario que es contrarrestada por la corriente de difusión de tipo secundario. Al iluminar, el exceso de portadores generados es colectado por el campo interno, lo que da lugar a una *fotocorriente* de arrastre de tipo primario. Para longitudes de onda corta, y pequeñas tensiones aplicadas (por debajo de  $V_F$ , en el *rango de superficie*), la difusión del *exceso* de portadores origina una fotocorriente de difusión también de tipo primario. Mientras que para longitudes de onda larga la difusión del exceso de portadores origina una fotocorriente de tipo secundario. Al aumentar la tensión aplicada por encima de  $V_F$  se produce la inversión del campo eléctrico y la fotocorriente de arrastre pasa a ser de tipo secundario. Para longitudes de onda corta, la fotocorriente primaria de difusión aumenta como consecuencia del aumento en el gradiente del exceso de portadores y, para longitudes de onda larga, la fotocorriente secundaria de difusión pasa a ser de tipo primario (se invierte el gradiente de la concentración del exceso de portadores). Obsérvese que en estas condiciones la fotocorriente primaria es básicamente de difusión, por este motivo, algunos autores denominan al rango de tensiones superiores a  $V_F$  *rango de difusión*. Para longitudes de onda corta, el peso de la fotocorriente de difusión primaria es más importante que en el caso de longitudes de onda larga, por lo que la transición al régimen secundario de la fotocorriente *total* se produce a mayores tensiones ( $V_T$  es mayor para longitudes de onda corta).

*Influencia de la relación entre las movilidades de huecos y electrones.*- La discusión anterior (para explicar la *dispersión negativa* de  $V_T$ ) es quizás demasiado simple. La situación en el interior del dispositivo es compleja. De hecho, las distintas componentes de la fotocorriente son de tipo primario o secundario dependiendo de la posición en el interior de la célula. Además, el análisis de la influencia de las componentes de *difusión y arrastre* de portadores (huecos o electrones). Las distintas propiedades de transporte de los huecos y electrones pueden tener una influencia significativa en el comportamiento de la célula solar.

Para ilustrar estos comentarios en la figura 5.24 se ha representado la evolución de los perfiles de concentración del *exceso* de portadores (electrones y huecos) con la tensión aplicada en directo, para dos longitudes de onda de la luz incidente (300 nm y 700 nm). El signo del gradiente indica el tipo de fotocorriente de difusión, primaria o secundaria, en cada punto de la célula. Obsérvese como, para una misma tensión aplicada, el sentido de la corriente de difusión tiene distintos signos dependiendo de la zona en el interior de la célula. La discusión anterior ([Bruns *et al.*, 1991]) era válida sólo para lo que ocurre en el interior de la zona intrínseca.

Si nos restringimos al análisis de la zona intrínseca, puede observarse como, para longitudes de onda corta (caso de fuerte absorción) y a cualquier polarización, los electrones fotogenerados dan lugar básicamente a una fotocorriente de difusión de tipo primario y los huecos una fotocorriente de difusión de tipo secundario. Para longitudes de onda larga (caso

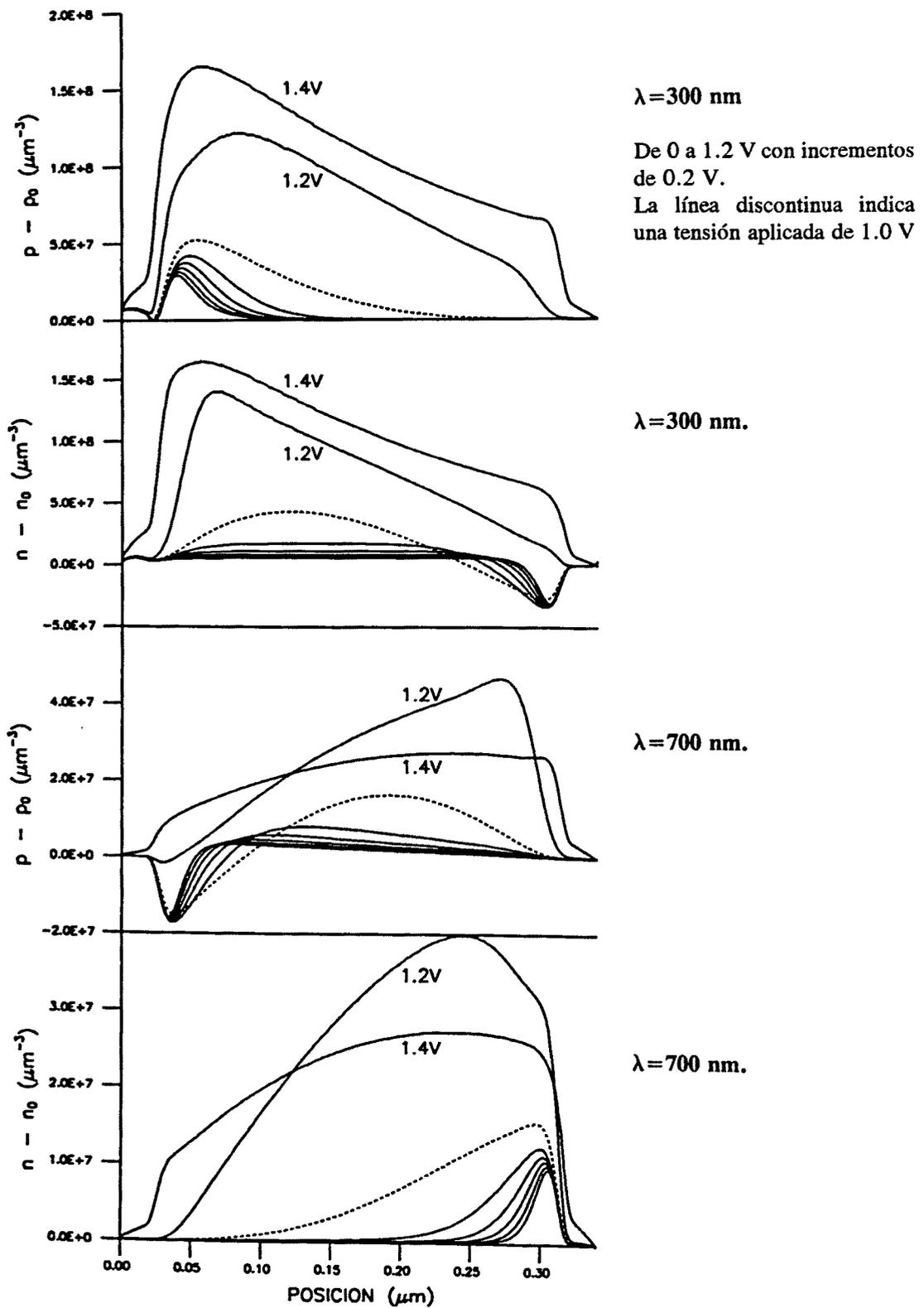
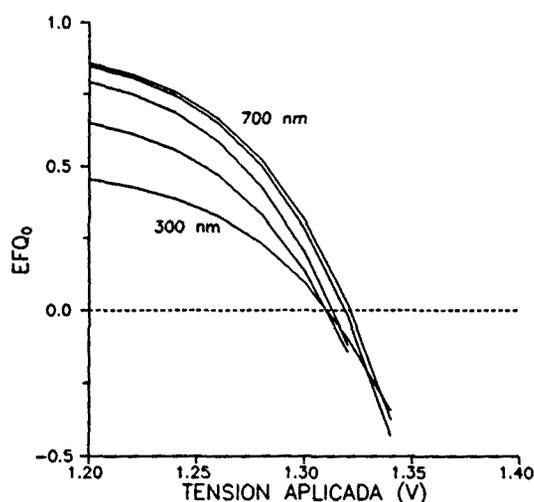


Fig. 5.24. Evolución de los perfiles de portadores fotogenerados con la tensión aplicada en directo para los casos de fuerte y débil absorción. ( $\mu_n = 13 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\mu_p = 0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )



**Fig. 5.25.** Curvas de eficiencia cuántica interna (normalizada al flujo total de fotones absorbidos) en función de la tensión aplicada en directo para el *rango de difusión* (ver texto), para la célula p-i-n "ideal" iluminada a través de la zona n.

de débil absorción) la situación es la opuesta: los electrones originan básicamente una fotocorriente de tipo secundario y los huecos una fotocorriente de tipo primario. En vista de este resultado, podría especularse que el peso de las distintas contribuciones de electrones o huecos en la fotocorriente de difusión está determinada por la mayor movilidad de los primeros (un factor 20, según los datos de la Tabla I)<sup>4</sup>. Esto explicaría la *dispersión negativa* de  $V_T$ .

Si invertimos la situación, es decir, si se supone que la movilidad de los huecos es mayor que la movilidad de los electrones, el resultado que se obtiene es distinto:  $V_T$  aumenta al aumentar la longitud de onda de la luz incidente (*dispersión positiva*). El resultado se muestra en la figura 5.25. Los perfiles de concentración de portadores fotogenerados (fig. 5.26) muestran un comportamiento diferente al caso anterior. Ahora, los electrones siempre originan, tanto para longitudes de onda corta o larga, una fotocorriente de difusión de tipo primario y los huecos de tipo secundario.

<sup>4</sup> De hecho, la única *asimetría* de la célula solar "ideal" definida en la Tabla I, es la diferencia entre las movilidades entre electrones y huecos.

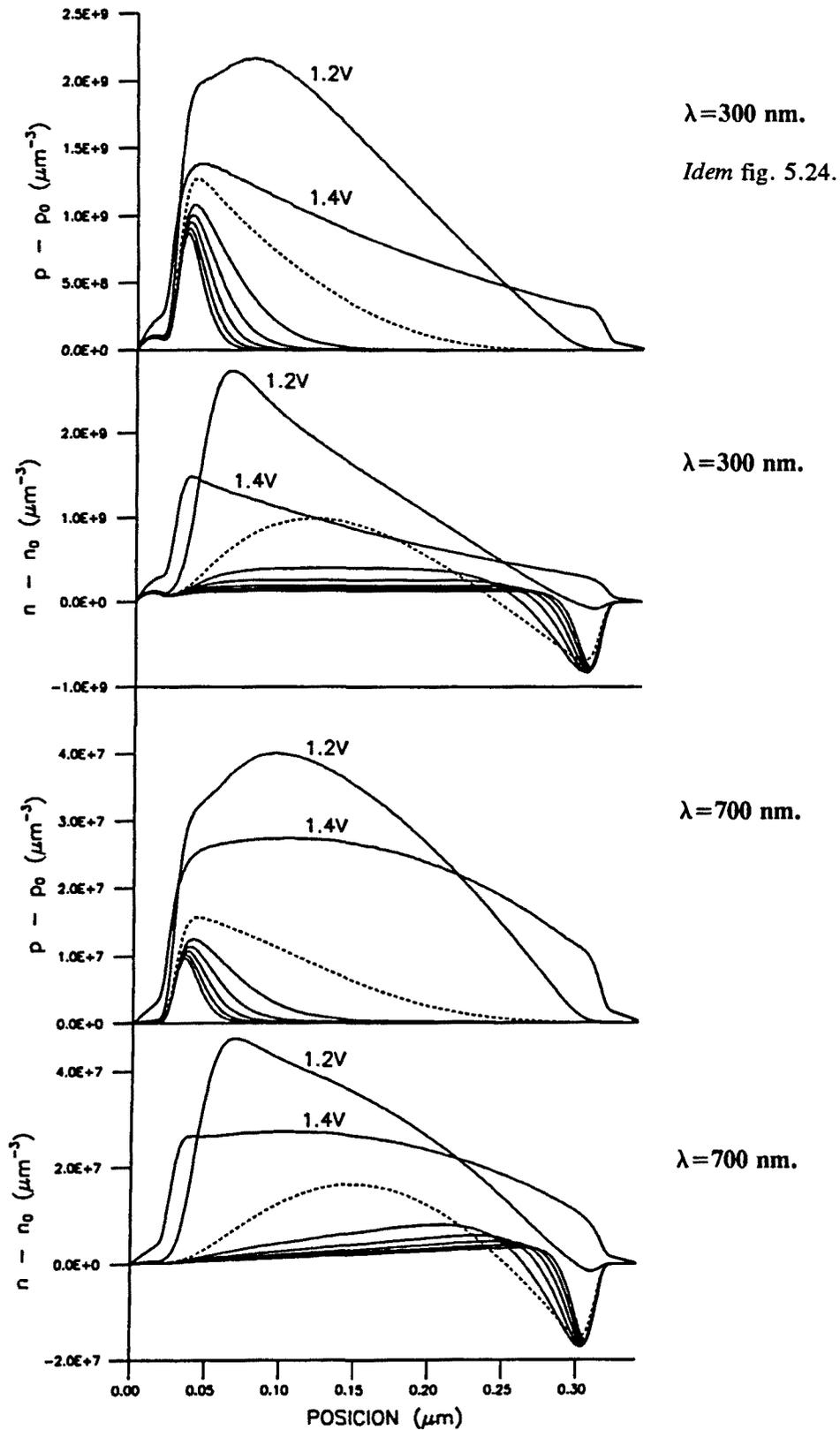


Fig. 5.26. Evolución de los perfiles de portadores fotogenerados con la tensión aplicada en directo para los casos de fuerte y débil absorción. ( $\mu_n = 0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\mu_p = 13.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )



## 6. ANALISIS DEL FUNCIONAMIENTO DE UNA CELULA SOLAR DE a-Si:H SEGUN EL MODELO CONVENCIONAL DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL a-Si:H.

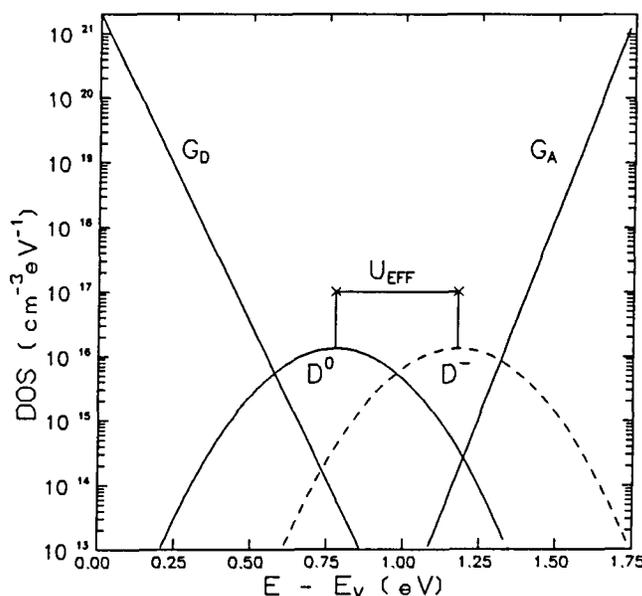
6.1.	INTRODUCCION.	229
6.1.1.	El modelo convencional del DOS.	230
6.1.2.	Descripción de la estructura p-i-n según el modelo convencional del DOS.	230
	<i>Secciones eficaces de captura.</i>	231
	<i>Perfiles de dopantes y defectos.</i>	232
6.2.	SIMULACION DE LA CONDUCTIVIDAD Y LA FOTOCONDUCTIVIDAD.	235
6.2.1.	Ecuaciones básicas.	235
6.2.2.	Conductividad en función de la temperatura en el a-Si:H intrínseco.	237
6.2.3.	Conductividad en el material dopado.	239
6.2.4.	Fotoconductividad en el material intrínseco.	240
	<i>Influencia de las secciones eficaces de captura.</i>	241
	<i>Dependencia de la fotoconductividad con la intensidad de iluminación.</i>	242
6.2.5.	Fotoconductividad en el material dopado.	244
6.3.	ANALISIS DE LA OPERACION DE LA CELULA SOLAR DE a-Si:H.	245
6.3.1	Estructura p-i-n en equilibrio.	245
	<i>Potencial de difusión.</i>	245
	<i>Implicaciones de la relación entre las concentraciones de dopantes y defectos.</i>	245
	<i>Papel de los defectos en el perfil de campo eléctrico.</i>	248
	<i>Discusión y conclusiones.</i>	248
6.3.2.	Característica V-I bajo iluminación AM1.	249
A.	<u>Cálculo inicial: influencia de la relación entre las concentraciones de dopantes y defectos.</u>	249
B.	<u>La zona p como "zona de muerte" para los portadores fotogenerados.</u>	254
	<i>Diferencia de potencial de contacto.</i>	256
	<i>Movilidad de los portadores en las zonas dopadas.</i>	262
	<i>Sección eficaz de captura de los defectos cargados.</i>	265
	<i>Resumen y conclusión.</i>	270
C.	<u>Influencia de los parámetros geométricos.</u>	271
	<i>Influencia del espesor de la zona intrínseca.</i>	272

	<i>Influencia del espesor de la zona p.</i>	278
6.3.3.	Respuesta espectral bajo polarización eléctrica.	281
	<i>Característica V-I en oscuridad.</i>	282
	<i>Respuesta espectral en función de la tensión aplicada.</i>	284

## 6.1. INTRODUCCION.

En el capítulo anterior se discutió, a modo de ejemplo y *test* del funcionamiento del programa de simulación PSCF, aspectos del comportamiento fotoeléctrico de un dispositivo p-i-n *ideal*, es decir, sin estados de defecto en el gap. Sin embargo, el silicio amorfo *real* tiene una concentración relativamente importante de defectos electrónicos (ver los Capítulos 1 y 2) que necesariamente deben influir y limitar el comportamiento de la célula solar realizada con este material. En este capítulo y en el siguiente se analiza dicha influencia.

En los últimos años, antes de que surgiera la nueva interpretación de los defectos en a-Si:H basada en conceptos de *equilibrio químico*, ha podido hablarse de un modelo *convencional* para la distribución de defectos profundos en el gap (DOS). Dicho modelo, que considera el *enlace no saturado* como el principal defecto de la red del a-Si:H que origina estados electrónicos profundos en el centro del gap, hace hipótesis sobre el valor de la energía de correlación efectiva y sobre la posición de los niveles energéticos de dichos estados. A pesar de la existencia de algunos resultados experimentales que contradicen dichas hipótesis (ver Capítulo 1), el *modelo convencional* del DOS continúa siendo en la actualidad



**Fig. 6.1.** Esquema de la distribución energética de DOS según el *modelo convencional*. Se han representado las *colas exponenciales* de estados localizados cerca de las bandas. La distribución gaussiana de defectos profundos (de anchura 0.15 eV) se supone centrada a 1 eV de la banda de conducción: en línea continua se representa la distribución de  $D^0$  (de acuerdo con la representación según el esquema *monoelectrónico*; recuérdese que en este caso la energía  $E$  del estado electrónico representa realmente la energía de transición  $D^+ \rightarrow D^0$ ), y en línea discontinua se representa la de distribución de  $D^-$  (se supone  $U_{eff} = +0.4$  eV).

ampliamente aceptado y utilizado en el análisis de las implicaciones de la peculiar estructura electrónica del a-Si:H. De hecho, esta visión ha sido útil para explicar gran variedad de datos experimentales (ver p.e. [Marshall *et al.*, 1986; Stutzmann & Street, 1985a]).

### 6.1.1. El modelo convencional del DOS.

Las principales hipótesis del *modelo convencional* para el DOS en el a-Si:H son las siguientes:

(a) La energía de correlación efectiva del enlace no saturado es positiva: del orden de 0.4 eV. Es decir: la energía electrónica del nivel  $D^-$  es superior al nivel  $D^0$  (ver el apartado 4.5).

(b) Como consecuencia del carácter amorfo del a-Si:H, se admite la posibilidad de una distribución de tipo *gaussiano* para los niveles energéticos de los estados de defecto. La anchura de la distribución es relativamente estrecha: del orden de la décima de eV.

(c) Los niveles energéticos del enlace no saturado en el material intrínseco y en el material dopado son idénticos.

(d) La concentración de defectos aumenta con la concentración de átomos dopantes. En principio puede admitirse una dependencia de tipo lineal, p.e. en [Hack & Shur, 1981]:

$$D = D_{\min} + DK \cdot (N_A + N_D) \quad [6.1]$$

donde  $D_{\min}$  es la densidad de defectos en el material intrínseco,  $N_A$  es la densidad de impurezas aceptadoras,  $N_D$  es la densidad de impurezas donadoras y  $DK$  es una constante de proporcionalidad. De acuerdo con la teoría de Street para explicar la posibilidad del dopado en el a-Si:H (según la cual cada átomo dopante activo implica la existencia de un defecto, ver el Capítulo 1),  $DK$  debería ser igual a 1 en [6.1].

En la figura 6.1 se muestra el esquema de la distribución de defectos en el *gap* para el a-Si:H intrínseco de acuerdo con estas hipótesis. Una característica importante del *modelo convencional* radica en el hecho de que, en condiciones de equilibrio electrónico y en el material intrínseco, prácticamente la totalidad de defectos se encuentra en estado neutro; ésto es una consecuencia natural de las hipótesis (a) y (b) (ver el apartado 4.5).

### 6.1.2. Descripción de la estructura p-i-n según el modelo convencional del DOS:

Los parámetros básicos utilizados para describir el material y el dispositivo se muestran en la Tabla I. De hecho, son los mismos que los utilizados en el capítulo anterior para el caso *ideal* pero incluyendo ahora los estados de defecto en el *gap*, es decir, la dependencia exponencial de los estados en las *colas* de banda y la distribución gaussiana en

el centro del *gap* para los estados asociados al *enlace no saturado*. Las características energéticas de la distribución de defectos en el *gap* son las mostradas en la figura 6.1. Dichas características determinan, admitiendo una concentración de *enlaces no saturados* para el material intrínseco del orden de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , una energía de activación para la conductividad de 0.8 eV (que corresponde a un carácter ligeramente *n*), de acuerdo con lo observado experimentalmente.

**Secciones eficaces de captura:** Los valores de las *secciones eficaces de captura* de los defectos pueden tener una notable influencia en el resultado de los cálculos. Influyen directamente en el peso de los distintos procesos de recombinación inducidos por los defectos (*centros de recombinación*) e indirectamente al determinar el estado de ocupación y, por lo tanto, el estado de carga de los defectos (*trampas*), lo que repercute en el perfil de campo eléctrico en el dispositivo.

**TABLA I** Archivo *dispositivo* de los parámetros físicos que describen una célula solar de a-Si:H *real*, de acuerdo con el modelo *convencional* de la densidad de estados en el a-Si:H.

EQUI=e:\pscf\equi.dat	archivo solución-equilibrio (PSEQ.C)
TEMP=300	temperatura [K]
DP=2.E-2	anchura de la zona p [ $\mu\text{m}$ ]
DI=3.E-1	anchura de la zona i [ $\mu\text{m}$ ]
DN=2.E-2	anchura de la zona n [ $\mu\text{m}$ ]
NV=2.E+8,CTE	densidad efectiva de estados de la B.V. [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
NC=2.E+8,CTE	densidad efectiva de estados de la B.C. [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
EG=1.75,CTE	gap de movilidad [eV]
AFN=0,CTE	afinidad electrónica [eV]
ND=1.0e+6,ND_TIP.dat	concentración de impurezas donadoras [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
NA=1.0e+6,NA_TIP.dat	concentración de impurezas aceptadoras [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
EA_IMP=.1,CTE	energía estado aceptador (centro-gaussiana) [eV]
ED_IMP=.1,CTE	energía estado donador (centro-gaussiana) [eV]
SIGA=0.1,CTE	anchura-gaussiana de estados aceptadores [eV]
SIGD=0.1,CTE	anchura-gaussiana de estados donadores [eV]
UP=0.5.e+8,CTE	movilidad de huecos libres [ $\mu\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
UN=13.e+8,CTE	movilidad de electrones libres [ $\mu\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
CNBT=1.0E-9,CTE	secc. eficaz captura-estados neutros B.T. [ $\mu\text{m}^2$ ]
SN=1.E+10	velocidad efectiva-recombinación superficial-e [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]
SP=1.E+10	velocidad efectiva-recombinación superficial-h [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]
EOPT=1.00,EG_TIP.dat	gap óptico [eV]
EURB=.055,CTE	energía del frente de Urbach [eV]
B=650.,CTE	constante-ley de Tauc [ $\text{cm}^{-1/2}\text{eV}^{-1/2}$ ]
GEXT=2.0E+9,CTE	densidad de estados en los extremos B.T. [ $\mu\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$ ]
EA=0.045,CTE	energía característica-V.B.T. [eV]
ED=0.045,CTE	energía característica-C.B.T. [eV]
C=100.0,CTE	secc. eficaz trampa cargada/trampa neutra (B.T.)
NDBT=5.0E+3,NDB_TIP.dat	densidad total-D.B. [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
EP=0.675,CTE	energía $E_{+0}$ -D.B. (centro-distribución gaussiana) [eV]
SIGP=0.1,CTE	anchura-gaussiana D.B. [eV]
UEFF=+0.4,CTE	energía de correlación efectiva D.B. [eV]
CNO=2.7E-7,CTE	secc. eficaz de captura de e <sup>-</sup> -D.B. neutros [ $\mu\text{m}^2$ ]
CNP=1.3E-6,CTE	secc. eficaz de captura de e <sup>-</sup> -D.B. positivos [ $\mu\text{m}^2$ ]
CP0=8.0E-7,CTE	secc. eficaz de captura de h <sup>+</sup> -D.B. neutros [ $\mu\text{m}^2$ ]
CPN=2.0E-6,CTE	secc. eficaz de captura de h <sup>+</sup> -D.B. negativos [ $\mu\text{m}^2$ ]
RBB=2.6e+2,CTE	coef. de recombinación banda-banda [ $\mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ]

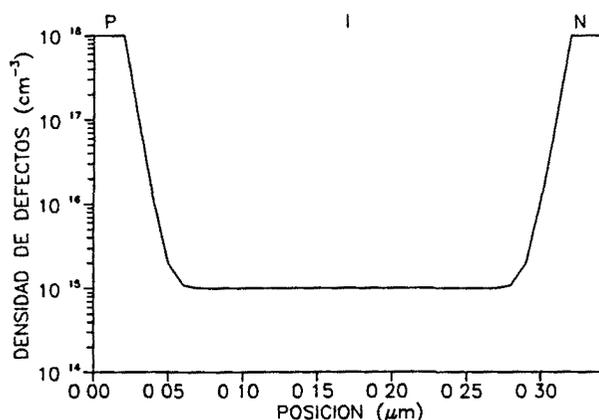


Fig. 6.2.

Perfil de concentración de defectos. Se supone  $DK=1$ . y  $D_{\min}=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

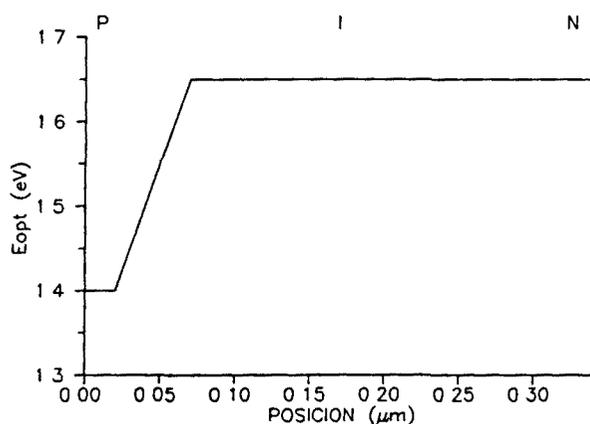


Fig. 6.3.

Perfil de gap óptico.

La determinación experimental de las secciones eficaces de captura es difícil: deben deducirse de forma indirecta de experimentos relativamente complejos y admitiendo ciertas hipótesis. En general, se ha reportado para la sección eficaz de captura de los defectos en estado neutro (CNO y CP0, en la Tabla I) valores en el rango de  $10^{-15} \text{ cm}^2$  [Street, 1982, 1984; Abeles *et al.*, 1982; Moustakas *et al.*, 1981]. Existe más controversia en cuanto al valor de la sección eficaz de captura de los defectos con estado de carga (CNP y CPN, en la Tabla I). El efecto de la atracción coulombiana permite especular con secciones eficaces entre 10 y 1000 veces superiores a la sección eficaz del defecto en estado neutro [Henry & Lang, 1977]. Los valores mostrados en la Tabla I son los reportados en [Street, 1984].

**Perfiles de concentración de dopantes y defectos:** En general, y al igual que en el capítulo anterior, supondremos que la concentración de dopantes en las zonas dopadas es de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y que a partir de estas zonas la concentración decrece un orden de magnitud cada  $100 \text{ \AA}$  (ver fig. 5.2). La densidad total de defectos es, en cada punto de la célula, proporcional a la concentración de dopantes (según la ecuación [6.1]). En la zona intrínseca la concentración total de defectos se supone del orden de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (ver figura 6.2).

Suponiendo  $DK=1$  en la ecuación [6.1] e imponiendo la condición de neutralidad eléctrica, la posición del nivel de Fermi se localiza a 0.4 eV por encima de la banda de valencia, en el material tipo  $p$ , y 0.27 eV por debajo de la banda de conducción, en el material tipo  $n$ . Estos valores son consistentes con las medidas de la energía de activación de la conductividad reportadas para el material dopado (ver p.e. [Street, 1991]). Las implicaciones del *modelo convencional* de la densidad de estados en las propiedades eléctricas del a-Si:H se analizan con más detalle en el siguiente apartado.

La concentración de dopantes afecta a otras características del material, por ejemplo: el aumento de la concentración de dopantes implica un incremento de desorden de la red amorfa del a-Si:H, lo que se traduce en un aumento de la anchura de las colas exponenciales de estados de defecto en los extremos de las bandas (aumento del frente de Urbach). Este efecto del dopado no lo hemos tenido en cuenta, puede comprobarse que a temperatura ambiente (o superior) las características del material y del dispositivo están controladas básicamente por los defectos asociados a los *enlaces no saturados*. Otro efecto, que si hemos tenido en cuenta, y que puede afectar de una forma drástica al comportamiento de la célula solar, es la disminución del gap óptico con la concentración de boro en el material tipo  $p$  (hasta 250 meV con respecto al valor del gap óptico del material intrínseco). En la figura 6.3 mostramos el perfil de gap óptico que correspondería al perfil de concentración de dopantes de la figura 5.2. Obsérvese que el gap óptico en el material intrínseco (1.65 eV) se supone ligeramente inferior al gap de movilidad (1.75 eV). No está claro si el dopado con boro también afecta al gap de movilidad.



## 6.2. SIMULACION DE LA CONDUCTIVIDAD Y LA FOTOCONDUCTIVIDAD.

Antes de realizar el cálculo del funcionamiento de la estructura p-i-n conviene comprobar si los parámetros utilizados en la Tabla I reproducen de forma realista propiedades conocidas del a-Si:H. En particular, el análisis de los experimentos de conductividad y fotoconductividad puede resultar de un interés especial por el importante papel que desempeñan los defectos electrónicos en este tipo de medidas.

### 6.2.1. Ecuaciones básicas.

Suponiendo que la conducción se produce únicamente a través de los estados extendidos, la conductividad puede calcularse a partir de la concentración de electrones ( $n$ ) y huecos ( $p$ ) en dichos estados extendidos:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad [6.2]$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $\mu_n$  es la movilidad de los electrones en la banda de conducción y  $\mu_p$  es la movilidad de los huecos en la banda de valencia.

Las concentraciones de electrones y huecos pueden determinarse imponiendo la condición de neutralidad eléctrica (obsérvese que, en condiciones de equilibrio, las concentraciones de portadores son función de la posición del nivel de Fermi  $E_F$ , es decir  $n$  y  $p$  no son independientes). La neutralidad eléctrica puede expresarse mediante la siguiente relación:

$$Q(E_F) = p - n + N_D^+ - N_A^- + N_{BT} + N_{DB} = 0 \quad [6.3]$$

donde  $N_D^+$  es la concentración de impurezas donadoras ionizadas,  $N_A^-$  es la concentración de impurezas aceptadoras ionizadas,  $N_{BT}$  es la concentración de carga atrapada en los estados de las colas de banda y  $N_{DB}$  es la concentración de carga atrapada en los *enlaces no saturados*.

El fenómeno de la fotoconductividad ocurre cuando los portadores son excitados ópticamente desde estados de no conducción a estados de conducción. A diferencia de la estructura p-i-n, la fotoconductividad en una muestra homogénea es de tipo *secundario*, es decir, no existe únicamente contribución de los portadores fotoexcitados, los electrones o huecos absorbidos en un contacto pueden ser reemplazados por portadores inyectados desde el otro contacto. La fotocorriente puede ser muy superior al flujo de fotones absorbidos. La fotoconductividad se define como el incremento de la conductividad que experimenta el material al ser iluminado:

$$\sigma_{ph} = e(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad [6.4]$$

donde  $\Delta n$  y  $\Delta p$  representan el incremento en la concentración de electrones y huecos ( $\Delta n = n - n_{osc}$  y  $\Delta p = p - p_{osc}$ ).

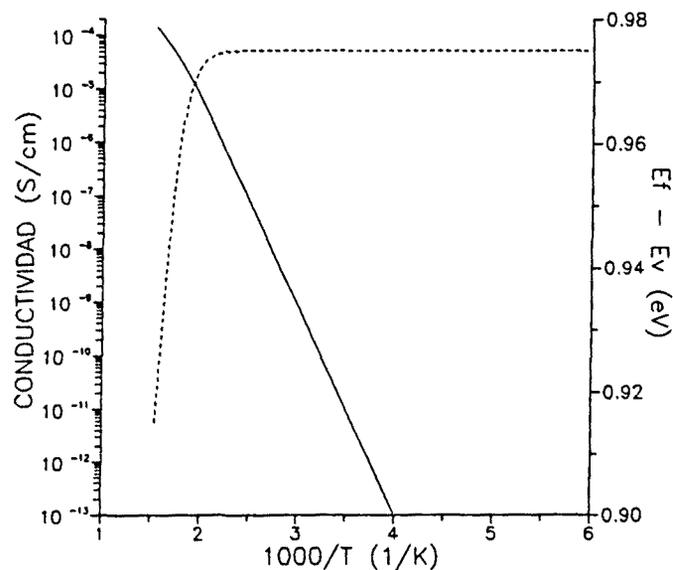
En condiciones de desequilibrio, como ocurre al iluminar el material, las concentraciones de portadores libres dejan de ser función del nivel de Fermi. Puede suponerse que las distintas poblaciones de electrones y huecos se hayan en equilibrio térmico entre sí y definir los pseudo-niveles de Fermi para electrones y huecos ( $E_{Fn}$  y  $E_{Fp}$ ). Es necesario añadir una nueva ecuación a la condición de neutralidad eléctrica [6.3] para determinar las concentraciones  $n$  y  $p$ : en condiciones estacionarias, la velocidad de generación  $G$  de pares  $e-h$  debe ser igual a la velocidad total de recombinación:

$$G = R_{BT} + R_{DB} \quad [6.5]$$

donde  $R_{BT}$  y  $R_{DB}$  representan, respectivamente, las velocidades de recombinación inducidas por los estados de las colas de banda y los estados profundos asociados al enlace no saturado.

Las expresiones generales para determinar la carga atrapada y la velocidad de recombinación inducida por los distintos tipos de defectos pueden encontrarse en los apartados 4.4 y 4.5. Las ecuaciones [6.3] y [6.5] se han resuelto numéricamente aplicando el *método de Newton*.

**Fig. 6.4.** Conductividad (línea continua) y posición del nivel de Fermi (línea discontinua) en función de la temperatura para el a-Si:H intrínseco con una distribución de defectos definida según la Tabla I.



### 6.2.2. Conductividad en función de la temperatura en el a-Si:H intrínseco.

En la figura 6.4 se muestra la evolución con la temperatura de la conductividad para el a-Si:H intrínseco definido según los parámetros de la Tabla I. En el cálculo hemos incluido una dependencia de la densidad efectiva de estados en las bandas ( $N_v$  y  $N_c$ ) proporcional a la temperatura, y una dependencia de las movilidades inversamente proporcional a la temperatura. Los parámetros mostrados en la Tabla I se refieren a temperatura ambiente ( $T=300$  K).

A temperatura ambiente se obtiene un valor para la conductividad del orden de  $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  que es consistente con el rango de valores reportados para el material no dopado (ver el Capítulo 3 ó, p.e., [Street, 1991]). Al ir aumentando la temperatura se encuentra un comportamiento térmicamente activado con un prefactor de  $360 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y una energía de activación de 0.775 eV. El valor del prefactor resulta algo pequeño comparado con los valores experimentales habituales ( $10^3$ - $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), esta discrepancia puede evitarse incluyendo la dependencia lineal con la temperatura del gap de movilidad (ver el subapartado 1.1.1 en el Capítulo 1).

A temperaturas inferiores a la ambiente deberían considerarse otros mecanismos de conducción ("*hopping*" o saltos de los portadores en los distintos estados localizados en las colas de banda o entre defectos profundos). Esto no se tiene en cuenta en el resultado de la figura 6.4.

*Observación de "codos de pendiente creciente" en la dependencia exponencial de la conductividad con la temperatura.*- El resultado de la figura 6.4. permite realizar algunos comentarios adicionales. A alta temperatura se aprecia un cambio de la dependencia exponencial de la conductividad: la energía de activación de la conductividad disminuye. Este comportamiento se encuentra en muchas muestras de a-Si:H y ha dado lugar a diferentes interpretaciones (ver p.e. [Kasaneva, 1990]). En nuestro caso, puede comprobarse como este cambio de pendiente se produce en un rango de temperaturas donde existe una variación relativamente brusca de la posición del nivel de Fermi. Debe esperarse que esta variación sea la causa de la disminución *aparente* de la energía de activación.

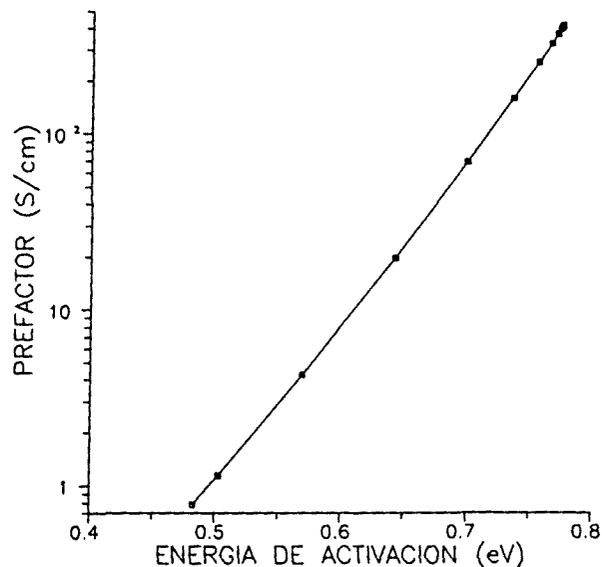
La distribución particular de defectos del a-Si:H le confiere un ligero carácter *n*. En nuestro caso, en un rango importante de temperaturas, la posición del nivel de Fermi está determinada por la posición energética de la distribución gaussiana de defectos profundos:  $E_F - E_v = 0.775$  eV (ver Tabla I); lo que  *fija*  la posición del nivel de Fermi ( $E_F - E_v$ ) en  $E_F + UEFF/2 - E_v = 0.975$  eV. Debido a la proximidad de  $E_F$  a la banda de conducción (y a la mayor movilidad de los electrones respecto a los huecos) la conductividad está determinada por la concentración de electrones en la banda de conducción. La energía de activación coincide con la diferencia energética del nivel de Fermi al borde de movilidad  $E_c$  (recuérdese que no hemos considerado el efecto de la variación del gap de movilidad con la temperatura). A muy altas temperaturas, la carga atrapada en los defectos deja de tener el peso predominante, y la posición del nivel de Fermi queda determinada por la carga asociada a los portadores libres: el material tiende a hacerse intrínseco. A ésto se debe la variación de la posición del nivel de Fermi mostrada en la figura 6.4. Si se continúa aumentando la temperatura (suponiendo que ésto no modifica la estructura electrónica del material), podría

comprobarse como el nivel de Fermi acaba situándose en el centro del gap ( $E_F - E_V = 0.875$  eV) e, igualmente, como la energía de activación vuelve a aumentar hasta alcanzar el valor de 0.875 eV. Sin embargo, en la zona donde se produce la variación de la posición del nivel de Fermi, esta variación se traduce en una energía de activación muy inferior ( $\sim 0.5$  eV).

En el Capítulo 1 se discutió como la variación de la posición del nivel de Fermi con la temperatura (*desplazamiento estadístico de  $E_F$* ) puede ser una explicación de la *regla de Meyer-Neldel* (ver el apartado 1.1.1). En la figura 6.5 hemos representado el prefactor de la conductividad en función de la energía de activación calculados para diferentes temperaturas. Se obtiene una dependencia exponencial con pendiente 0.04 eV, de acuerdo con lo observado experimentalmente.

Los resultados anteriores son independientes de las secciones eficaces de captura de los defectos: en condiciones de equilibrio termodinámico las funciones de ocupación no dependen de las secciones eficaces de captura. Sin embargo la densidad total de defectos y, sobre todo, la posición en el *gap* de la distribución energética de los estados de defecto sí influyen de forma notable en el valor de la conductividad y en su dependencia con la temperatura.

**Fig. 6.5.** Prefactor de la conductividad en función de la energía de activación deducida de la dependencia de la conductividad con la temperatura mostrada en la fig. 6.4. (Explicación de la "Regla de Meyer-Neldel" mediante el *desplazamiento estadístico* de la posición del nivel de Fermi).



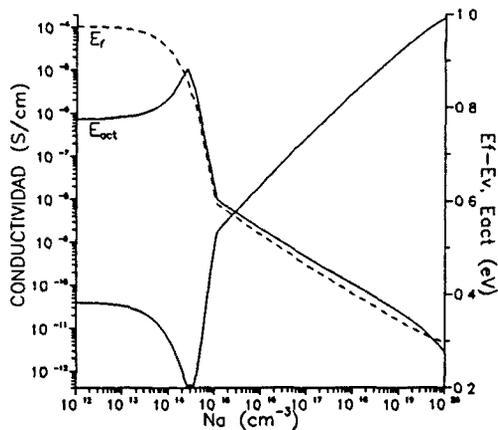


Fig. 6.6.

Dependencia de la conductividad, la energía de activación y la posición del nivel de Fermi, con la concentración de impurezas aceptadoras.

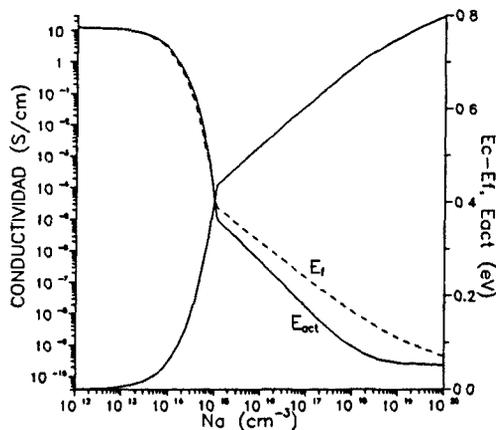


Fig. 6.7.

Dependencia de la conductividad, la energía de activación y la posición del nivel de Fermi, con la concentración de impurezas donadoras.

### 6.2.3. Conductividad en el material dopado.

En las figuras 6.6 y 6.7 se muestra, respectivamente, la dependencia de la conductividad a 300 K con la concentración de impurezas aceptadoras y donadoras, para un material definido según los parámetros de la Tabla I. Se supone válido el modelo propuesto por R.A. Street para explicar el mecanismo de dopado en el a-Si:H (ver apartado 1.2.1. en el Capítulo 1), según el cual cada átomo de impureza en configuración *substitucional* implica la existencia de un *enlace no saturado* ( $DK=1$  en la ecuación [6.1]). Suponemos, de acuerdo con el modelo convencional del DOS, que simplemente se produce un aumento de la concentración total de defectos y no se modifica la distribución energética de los estados asociados al defecto.

Teniendo presente la dificultad que supone determinar la concentración de dopantes *activos*, puede comprobarse que el comportamiento encontrado reproduce lo observado experimentalmente (ver p.e. [Spear & LeComber, 1975]). El dopado con una pequeña concentración de impurezas aceptadoras compensa el carácter *n* del a-Si:H convirtiéndolo en

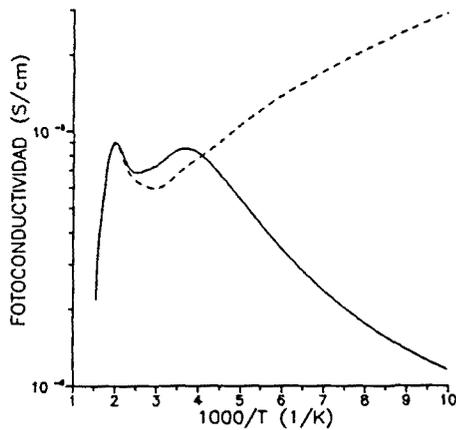


Fig. 6.8.

Dependencia de la fotoconductividad con la temperatura en el material intrínseco ( $G=10^{19}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ). La línea discontinua es el resultado de no considerar los defectos de las colas de banda (ver texto).

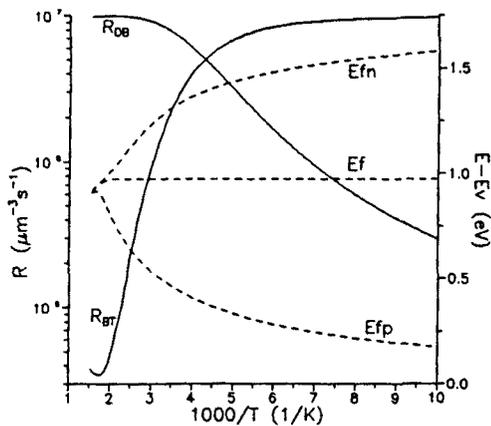


Fig. 6.9.

Dependencia con la temperatura de la velocidad de recombinación a través de las colas de banda ( $R_{BT}$ ) y enlaces no saturados ( $R_{DB}$ ), posición del nivel ( $E_F$ ) y de los pseudoniveles de Fermi ( $E_{Fn}$  y  $E_{Fp}$ ).

intrínseco: ésto se traduce en una disminución de la conductividad, hasta dos órdenes de magnitud, y en un aumento de la energía de activación (fig. 6.6). Para concentraciones bajas de dopantes, la conductividad y de la energía de activación (o la posición del nivel de Fermi) varían rápidamente al aumentar la proporción de impurezas en el material. A partir de cierta concentración el aumento de la densidad de defectos *frena* esta evolución. El efecto de aumentar la concentración de impurezas donadoras es similar (fig. 6.7).

#### 6.2.4. Fotoconductividad en el material intrínseco.

La fotoconductividad ([6.4]) puede calcularse resolviendo de forma simultánea las ecuaciones [6.3] y [6.5], es decir, imponiendo neutralidad eléctrica y admitiendo que, en condiciones estacionarias, la velocidad de generación de pares electrón-hueco es igual a la velocidad de recombinación. De alguna forma, la fotoconductividad representa una medida indirecta de los procesos de recombinación que están teniendo lugar en el material. En el *a*-Si:H se admite que los dos mecanismos de recombinación dominantes son las transiciones

*radiativas* entre portadores atrapados en los estados de las colas de banda y las transiciones *no radiativas* desde los estados extendidos a los distintos estados de defecto. El primer mecanismo suele dominar a temperaturas inferiores a 100 K y no debe tener influencia en el funcionamiento del dispositivo ni en los experimentos habituales de fotoconductividad. Por debajo de 100 K, las transiciones *no radiativas* a través de los defectos se producen por *efecto túnel*; al aumentar la temperatura dicho mecanismo cambia y acaba dominando la captura directa del portador móvil por el defecto, suele admitirse un atrapamiento de tipo *balístico*. En los cálculos de la fotoconductividad del a-Si:H suponemos transiciones *no radiativas* entre los estados extendidos y los estados defecto (*colas exponenciales y enlaces no saturados*), inducidas por atrapamiento de tipo balístico (apartado 4.4 y 4.5).

La interpretación de los distintos resultados relacionados con la fotoconductividad puede llegar a ser muy compleja y, en realidad, no es el objetivo de este trabajo. Sin embargo, intentaremos ilustrar como el modelo convencional del DOS (fig. 6.1.) utilizado en la simulación del funcionamiento de la estructura p-i-n reproduce aceptablemente algunos resultados conocidos. Así, en la figura 6.8 mostramos la dependencia de la fotoconductividad con la temperatura para un material intrínseco definido según los parámetros de la Tabla I, para una velocidad de generación uniforme<sup>1</sup> de pares *e-h* de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Tanto el comportamiento obtenido como el rango de valores de la fotoconductividad es consistente con los datos experimentales (ver p.e. [Street, 1991] o [Kasaneva, 1990]). Por ejemplo, puede apreciarse el fenómeno de la "caída térmica" de la fotoconductividad que se observa normalmente al ir disminuyendo la temperatura por debajo de la temperatura ambiente. Dicho fenómeno se puede interpretar como un efecto de *sensibilización* de los estados de las colas de banda, cuando los pseudo-niveles de Fermi se localizan en esta zona (en la misma figura 6.8, puede observarse como la "caída térmica" desaparece si no se tienen en cuenta dichos estados). A más altas temperaturas, cuando los pseudo-niveles se aproximan al nivel de Fermi en oscuridad, aparece un máximo en la fotoconductividad y una disminución *brusca* al continuar aumentando la temperatura. En la figura 6.9 se muestra la evolución de los pseudo-niveles de Fermi y las contribuciones de los estados de las colas de banda y *enlaces no saturados* a la velocidad de recombinación. Una conclusión importante es la comprobación de que la recombinación a través de los estados profundos (los *enlaces no saturados*) representan el mecanismo de recombinación dominante a las temperaturas habituales de funcionamiento de la célula solar.

**Influencia de las secciones eficaces de captura:** A diferencia de la conductividad, las secciones eficaces de captura de los defectos desempeñan un papel importante en la determinación de la fotoconductividad del a-Si:H. Las diferentes estadísticas de ocupación y la velocidad de recombinación dependen de dichos valores. En particular, en la figura 6.10 mostramos el efecto de aumentar la sección eficaz de captura de los *enlaces no saturados* cargados. Puede observarse como, en el material intrínseco, éste no afecta apenas al resultado del cálculo de la fotoconductividad (a bajas temperaturas ésto es evidente, pues entonces la recombinación está controlada por los estados de las colas de banda). Sin

---

<sup>1</sup> Una comparación más precisa de los resultados experimentales con los teóricos podría hacerse a partir del perfil exponencial de velocidad generación que corresponde a un determinado flujo incidente de fotones, es decir, teniendo en cuenta el coeficiente de absorción del a-Si:H.

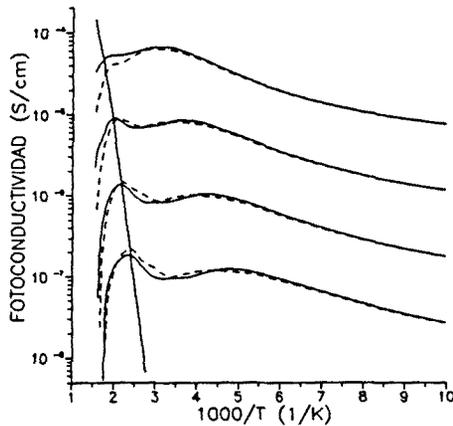


Fig. 6.10.

*Influencia de la sección de captura de los defectos cargados.*

Dependencia de la fotoconductividad con la temperatura en el material intrínseco para varias iluminaciones:

$$G = 10^{20}, 10^{19}, 10^{18}, 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Línea continua:  $\sigma_p^-/\sigma_p^0 = \sigma_n^+/\sigma_n^0 = 5$ .

Línea discontinua:  $\sigma_p^-/\sigma_p^0 = \sigma_n^+/\sigma_n^0 = 500$ .

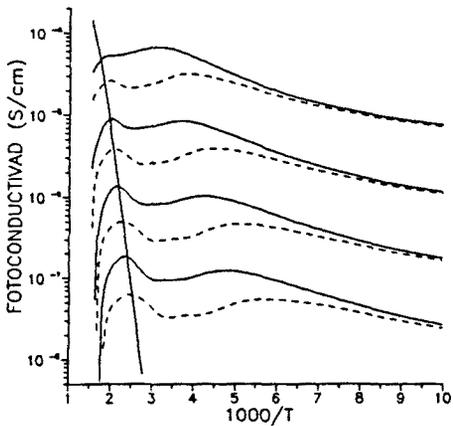


Fig. 6.11.

*Influencia de la sección de captura de los defectos neutros:*

Dependencia de la fotoconductividad con la temperatura en el material intrínseco para varias iluminaciones:

$$G = 10^{20}, 10^{19}, 10^{18}, 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Línea continua:  $\sigma_p^0 = \sigma_n^0 = 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ .

Línea discontinua:  $\sigma_p^0 = \sigma_n^0 = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ .

embargo sí se aprecia un cambio notable (en la región de altas temperaturas) si se modifica la sección eficaz de captura del defecto en estado neutro (fig. 6.11). En el material intrínseco, la sección eficaz de captura del enlace no saturado neutro determina la capacidad de dicho defecto como centro de recombinación.

**Dependencia de la fotoconductividad con la intensidad de iluminación:** El estudio combinado de la dependencia de la fotoconductividad con la intensidad de iluminación y la temperatura, aunque resulta complicado, puede proporcionar una importante información sobre las características de la distribución de defectos del material.

En las figuras 6.10 y 6.11 se muestra la dependencia de la fotoconductividad con la temperatura para distintas velocidades de generación de pares *e-h* o, lo que es lo mismo, para distintas intensidades de iluminación.

En general, los fotoconductores muestran una dependencia de la fotoconductividad con la velocidad *G* de generación volúmica de portadores del tipo  $\sigma_{PH} \propto G^\gamma$ , donde el factor

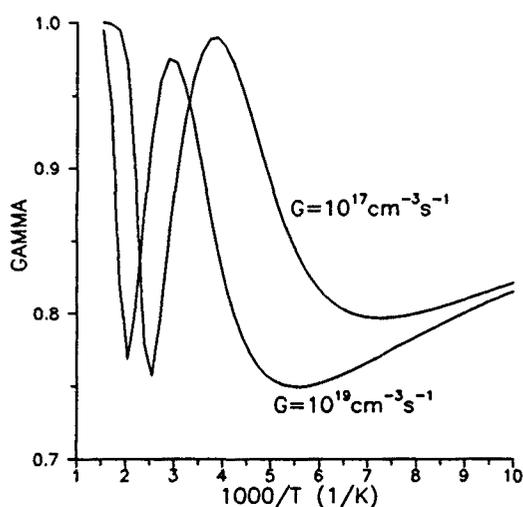


Fig. 6.12.

Cálculo de la dependencia del factor  $\gamma$  (ver texto) con la temperatura, para dos iluminaciones, en el a-Si:H intrínseco definido según los parámetros de la Tabla I.

$\gamma$  puede ser la unidad (dependencia lineal), mayor que la unidad (dependencia supralineal) o menor que la unidad (dependencia sublineal). En el a-Si:H se han encontrado todos estos comportamientos. El factor  $\gamma$  es función tanto de la intensidad de iluminación como de la temperatura. La interpretación de la influencia de la distribución particular de defectos en el valor de  $\gamma$  puede ser complicada (ver p.e. [A. Rose, 1978]). En principio, este análisis escapa de los objetivos de este trabajo, aunque debe resaltarse el interés que puede suponer un estudio exhaustivo de la fotoconductividad del a-Si:H a la hora de analizar la validez de los distintos modelos del DOS. Como ejemplo, en la figura 6.12 mostramos la dependencia del factor  $\gamma$  con la temperatura para dos iluminaciones en el a-Si:H intrínseco definido según los parámetros de la Tabla I. El comportamiento calculado reproduce de forma bastante aceptable resultados experimentales obtenidos en el LFCF: ver [Kasaneva, 1990].

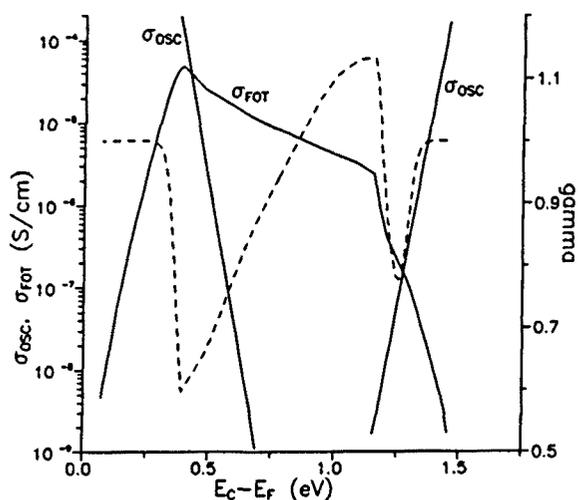


Fig. 6.13.

Dependencia de la conductividad ( $\sigma_{osc}$ ), fotoconductividad ( $\sigma_{ph}$ ) y factor  $\gamma$  con la posición del nivel de Fermi.  $T=300K$ . (ver texto).

### 6.2.5. Fotoconductividad en el material dopado.

En la figura 6.13 se muestra la fotoconductividad y el factor  $\gamma$ , para una iluminación  $G=10^{19}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  y una temperatura de 300 K, en función de la posición del nivel de Fermi. El cálculo se ha realizado variando las concentraciones de impurezas donadoras y aceptadoras en el rango  $10^{12}\text{-}10^{20}\text{ cm}^{-3}$  y teniendo en cuenta el aumento de la densidad de defectos provocado por el dopaje (de igual forma que en las figuras 6.6 y 6.7). Destaca la brusca caída de la fotoconductividad, a partir de cierto nivel de dopado, provocado por el importante aumento de centros de recombinación. Esta disminución de la fotoconductividad es confirmada por la observación experimental (p.e. [Kasaneva, 1991]). Por otra parte, se observa una evolución compleja del factor  $\gamma$  de la fotoconductividad. Para altas concentraciones de dopantes, cuando el nivel de Fermi se aproxima a los extremos de las bandas de conducción y valencia,  $\gamma$  tiende a saturarse en 1, es decir, se encuentra una dependencia lineal de la fotoconductividad con la intensidad de iluminación, lo que se asocia a una recombinación de tipo *monomolecular* (ver [A. Rose, 1978]). Para el material intrínseco se encuentra un valor de  $\gamma$  ligeramente inferior a 1, a medida que el material se va haciendo tipo *n*,  $\gamma$  tiende a disminuir (dependencia sublineal), mientras que cuando el material se hace tipo *p*,  $\gamma$  tiende a aumentar (dependencia supralineal).

### 6.3. ANALISIS DE LA OPERACION DE LA CELULA SOLAR DE a-Si:H.

#### 6.3.1. Estructura p-i-n en equilibrio.

**Potencial de difusión:** El primer paso en el análisis de la operación de la célula solar de a-Si:H consiste en el cálculo del estado de equilibrio (es decir, sin ningún tipo de excitación exterior) mediante la resolución de la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico o, lo que es equivalente, la ecuación de Gauss para el campo eléctrico. La hipótesis de neutralidad eléctrica en los contactos permite deducir el potencial de equilibrio (o *difusión*) que se utilizará como condición de contorno en la resolución de la ecuación diferencial.

Si se realiza el cálculo para la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I (se supone una concentración de dopantes de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y  $DK=1$  en la ecuación [5.1]), se obtiene un potencial de equilibrio de 1.1 V: lo que corresponde a  $E_F - E_V = 0.40 \text{ eV}$  en el contacto *p* y  $E_C - E_F = 0.27 \text{ eV}$  en el contacto *n*. Este valor es muy inferior al potencial de difusión que se obtuvo en el caso "ideal" (sin defectos). Esta es la primera consecuencia importante que puede extraerse del hecho de considerar la distribución de estados de defecto en el *gap*: el atrapamiento de los portadores libres del material dopado en los estados de defecto dificulta el desplazamiento del nivel Fermi hacia los bordes de movilidad, lo que acaba reduciendo de forma notable el potencial de difusión de la estructura p-i-n de a-Si:H.

**Implicaciones de la relación entre las concentraciones de dopantes y defectos:** En el resultado anterior, de acuerdo con los parámetros de la Tabla I, se ha mantenido la hipótesis de R.A. Street (apartado 6.1.1.) según la cual a cada átomo dopante *activo* le corresponde un *enlace no saturado*, es decir, se supone  $DK=1$  en la ecuación [6.1]. Veremos más adelante que esta hipótesis (que, de hecho, es una consecuencia de la *Teoría Termodinámica* de creación de defectos) puede tener implicaciones importantes en la interpretación de la operación del dispositivo. Sin embargo, ya se observa una consecuencia en el perfil de campo eléctrico en equilibrio que se muestra, en línea continua (para  $DK=1$ ), en la figura 6.14. El campo eléctrico en los contactos no es nulo y es diferente en el contacto *p* que en el contacto *n* (esta diferencia indica que la carga eléctrica total en el volumen de la célula no es nula). Esto debe producirse cuando el espesor de las zonas dopadas es insuficiente para mantener el potencial de difusión: las zonas de carga espacial son más anchas que las zonas dopadas. En estas condiciones no es una buena hipótesis imponer la neutralidad eléctrica como condición de contorno en los contactos: p.e. en la figura 6.17 puede observarse como el perfil de carga eléctrica se ve *muy forzado* (cuando se impone la condición  $DK=1$ ) a tender a cero en el contacto *p*. Cuando sucede esto, la alternativa más conveniente sería utilizar condiciones de contorno basadas en la diferencia entre las *funciones de trabajo* del metal y el semiconductor (ver el apartado 4.2.6 en el Capítulo 4).

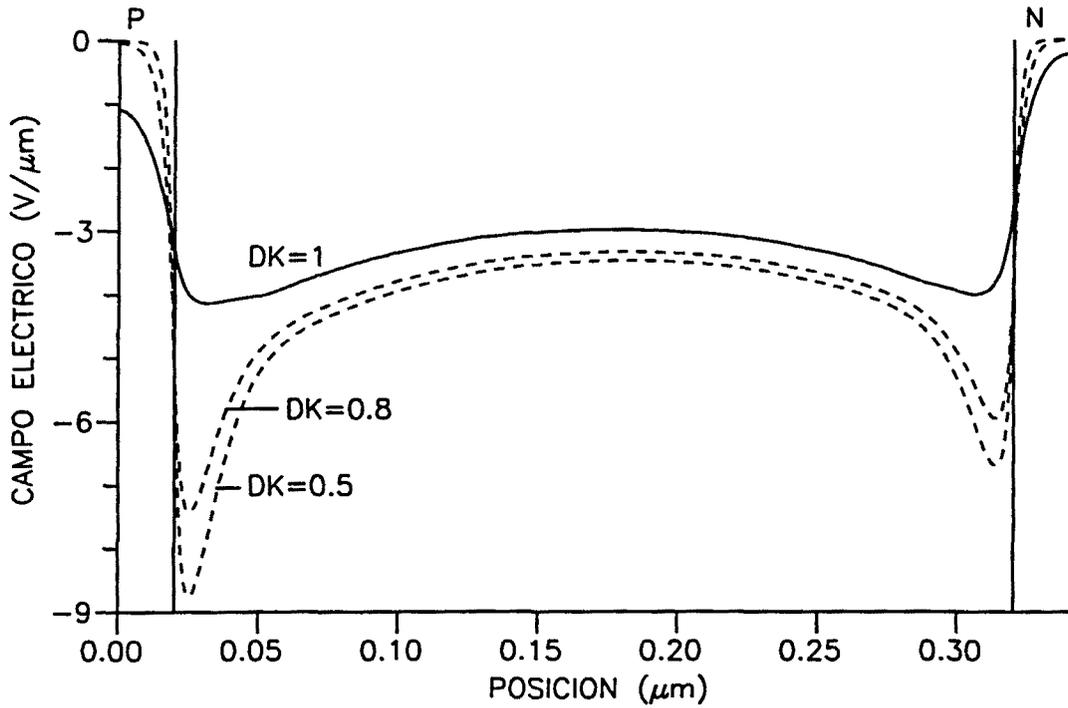


Fig. 6.14. Perfil de campo eléctrico de la estructura p-i-n de *a*-Si:H según los parámetros de la Tabla I. Se muestra el resultado de considerar distintas relaciones *DK* (ver texto) entre la concentración de dopantes y la densidad de defectos.

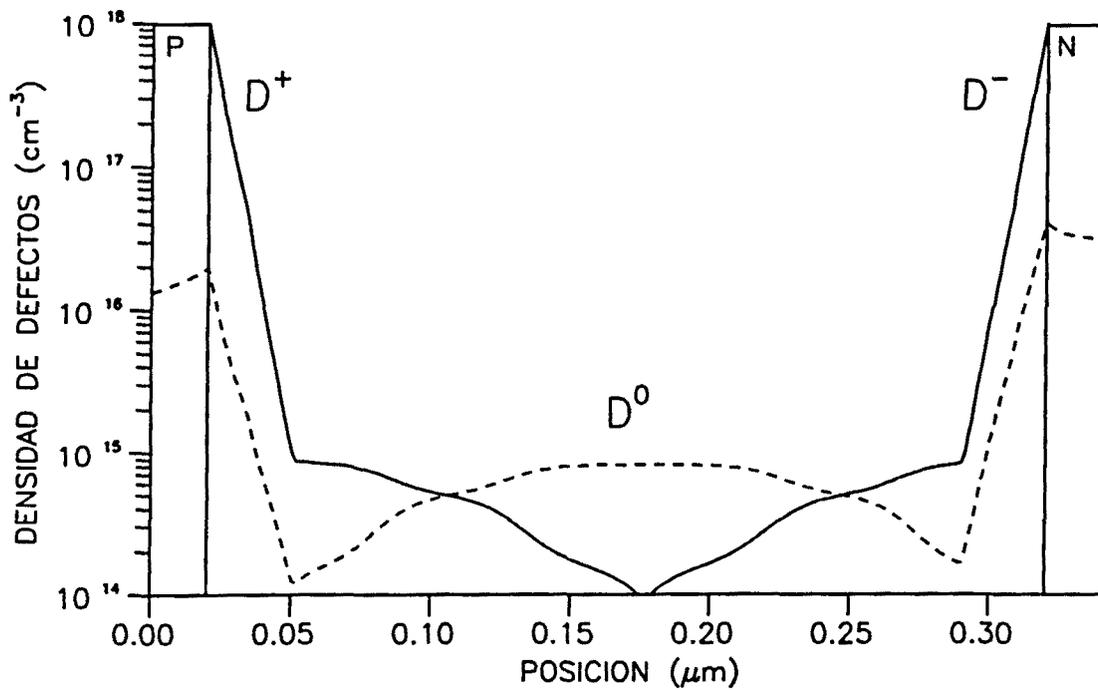


Fig. 6.15. Perfiles de concentración de defectos (*enlaces no saturados*) según el estado de carga. Se supone *DK*=1 para la relación entre dopantes y defectos.

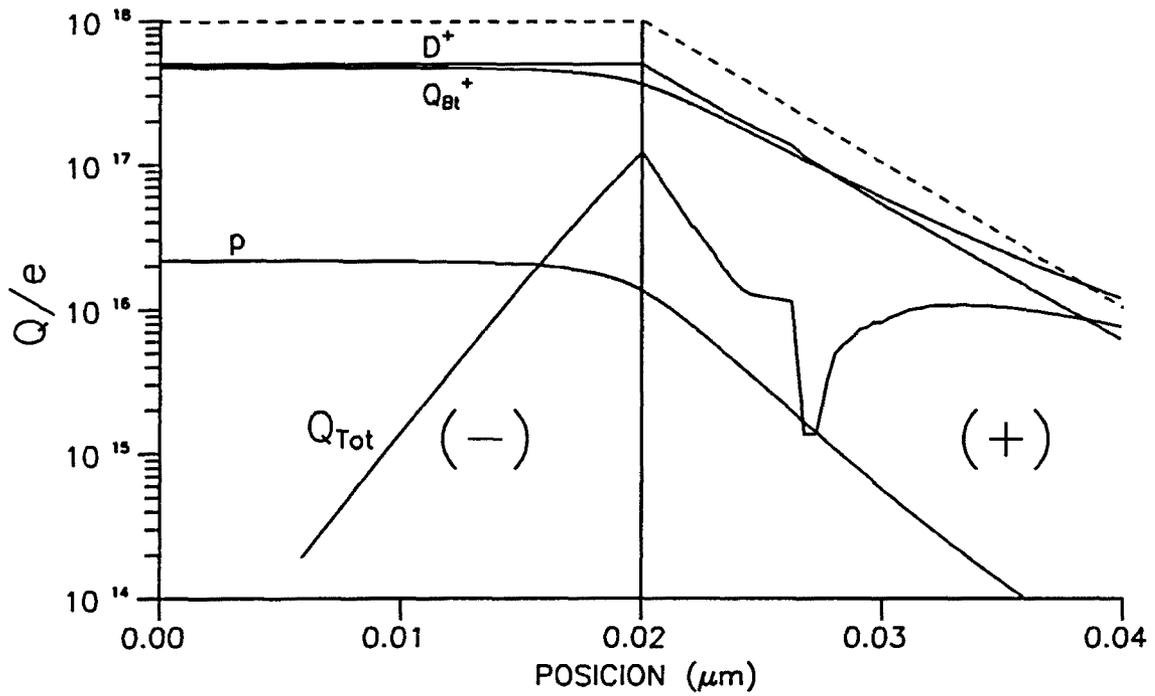


Fig. 6.16 Perfil de carga eléctrica en la unión  $p-i$  para  $DK=.5$ . Contribución de los huecos ( $p$ ), enlaces no saturados con carga positiva ( $D^+$ ), huecos atrapados en los estados de la cola de la B.V. ( $Q_{Bt^+}$ ) e impurezas aceptadoras ionizadas (línea discontinua).

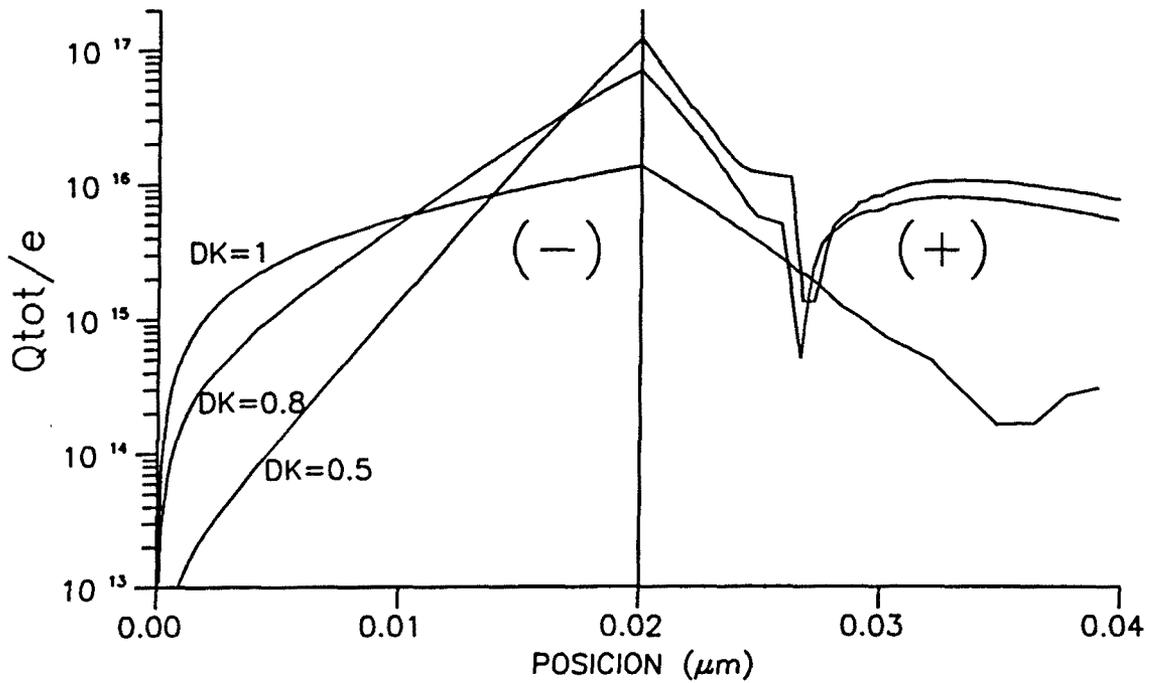


Fig. 6.17 Perfil de carga eléctrica en la unión  $p-i$  para varios valores de  $DK$  (ver texto).

En la figura 6.14 se muestra también el perfil de campo eléctrico para los casos  $DK=.8$  y  $DK=.5$ . Esta situación, en la que la densidad de defectos se supone algo inferior a la concentración de dopantes *activos* es la más usual en los trabajos sobre modelización de la estructura p-i-n de  $\alpha$ -Si:H (ver p.e. [Gray, 1989]). Al disminuir la densidad de defectos en las zonas dopadas aumenta el potencial de difusión de la célula: se encuentra  $V_{bi}=1.26$  V para  $DK=.8$  y  $V_{bi}=1.33$  V para  $DK=.5$  (que siguen siendo inferiores al obtenido en el caso "*ideal*"). A pesar de que la concentración de defectos sigue siendo muy importante en las zonas dopadas, para ambos valores de  $DK$  el campo eléctrico en los contactos  $p$  y  $n$  sí llega a hacerse nulo y la hipótesis de neutralidad eléctrica en dichos contactos podría considerarse adecuada como condición de contorno. Puede observarse también, como el aspecto del perfil de campo en el interior de la zona intrínseca sufre un cambio apreciable según se considere  $DK=1$  o  $DK < 1$ : a disminuir la constante de proporcionalidad  $DK$  el campo eléctrico en las interfaces  $p-i$  e  $i-n$  aumenta respecto a su valor en el interior de la zona  $i$ . El perfil es menos uniforme que en el caso  $DK=1$ , para el que apenas existe un aumento del campo eléctrico en las interfaces.

**Papel de los defectos en el perfil de campo eléctrico:** En el caso "*ideal*" pudo comprobarse que las concentraciones de portadores libres tenían una influencia importante en el aspecto del perfil de campo eléctrico (ver fig. 5.5): en concreto, la difusión de los portadores mayoritarios desde las zonas dopadas a la zona intrínseca provocaba un exceso de carga eléctrica positiva cerca de la interfase  $p-i$  (difusión de huecos) y un exceso de carga negativa en la interfase  $i-n$  (difusión de electrones). Estos excesos de carga implican que ya en el caso "*ideal*" el perfil de campo eléctrico no sea uniforme en la zona intrínseca.

La situación en el  $\alpha$ -Si:H real es muy diferente. El *peso* de los portadores libres en el perfil de carga eléctrica (y, por lo tanto, en el perfil de campo eléctrico) es despreciable frente al *peso* de los defectos cargados. Como ejemplo, obsérvese la figura 6.16, en la cual se muestra, para el caso  $DK=.8$ , la carga eléctrica total en la unión  $p-i$  y la distinta contribución de los portadores libres y los portadores atrapados en los defectos. La carga eléctrica (negativa en la zona  $p$ ), que resulta del balance entre las impurezas ionizadas y los defectos cargados, es máxima (en valor absoluto) justo en la interfase  $p-i$ . A partir de este límite, la carga eléctrica disminuye (en valor absoluto) debido al mayor peso de los defectos positivos. A cierta distancia de la interfase  $p-i$ , la concentración de defectos positivos supera a la concentración de impurezas ionizadas y la carga eléctrica total se hace positiva. De alguna forma, la situación es parecida al caso "*ideal*" pero, en lugar de difusión de portadores libres, en la interfase  $p-i$  existe una *difusión aparente* de defectos con carga positiva (análogamente, en la interfase  $i-n$  existe una "*difusión*" de defectos negativos). Esto se traduce, también de forma *similar* al caso "*ideal*", en un perfil de campo eléctrico no uniforme con dos máximos cerca de las interfaces  $p-i$  e  $i-n$ , justo en los puntos donde la concentración de defectos cargados supera a la concentración de impurezas.

**Discusión y conclusiones:** Ya en condiciones de equilibrio, la carga atrapada en los defectos determina el perfil de carga eléctrica en la estructura p-i-n de  $\alpha$ -Si:H y, como consecuencia, el perfil de campo eléctrico. Es de esperar que las distintas hipótesis sobre la densidad y la distribución energética de los defectos afecten de forma sustancial el aspecto del perfil de campo eléctrico y tengan implicaciones importantes en la interpretación de la operación del dispositivo. En particular, la hipótesis  $DK=1$  en la ec. [6.1] (tantos defectos

como átomos dopantes) supone una situación límite en la que el aspecto del perfil de campo eléctrico presenta un aspecto peculiar: prácticamente desaparecen los máximos en las interfases *p-i* e *i-n*, y el campo no llega a anularse en los contactos.

### 6.3.2. Característica V-I bajo iluminación AM1.

Ya del análisis de la situación de equilibrio se comprueba la importancia de los defectos del a-Si:H al determinar el perfil de campo eléctrico en la célula solar. Al considerar el dispositivo en condiciones de desequilibrio (bajo iluminación y/o una tensión aplicada), la existencia de defectos electrónicos en el material tiene otra consecuencia: la aparición de un nuevo, e importante, *camino de recombinación* para los portadores libres. En este apartado se discutirá con algún detalle el papel de los estados de defecto en la operación de la célula solar, bajo el punto de vista del modelo *convencional* y, básicamente, mediante el cálculo de la característica V-I bajo iluminación AM1. El análisis de la evolución de los distintos perfiles (campo eléctrico, recombinación, etc...), y la comparación con resultados experimentales, debe permitir extraer consecuencias sobre el valor de los parámetros que definen la densidad de defectos y sobre el origen de los mecanismos físicos que limitan el funcionamiento de una célula solar p-i-n de a-Si:H.

#### A. Cálculo inicial: influencia de la relación entre la concentración de dopantes y defectos.

En la figura 6.18 se muestra la curva V-I bajo iluminación AM1 para la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I, considerando dos casos:  $DK=1$  y  $DK=.8$ . Los parámetros fotoeléctricos deducidos de la curva V-I son similares en ambos casos, salvo la  $V_{oc}$ , que es inferior ( $\sim 0.1$  V) para  $DK=1$ , es decir, cuando se supone que en las zonas dopadas la concentración de defectos profundos (*enlaces no saturados*) es exactamente igual

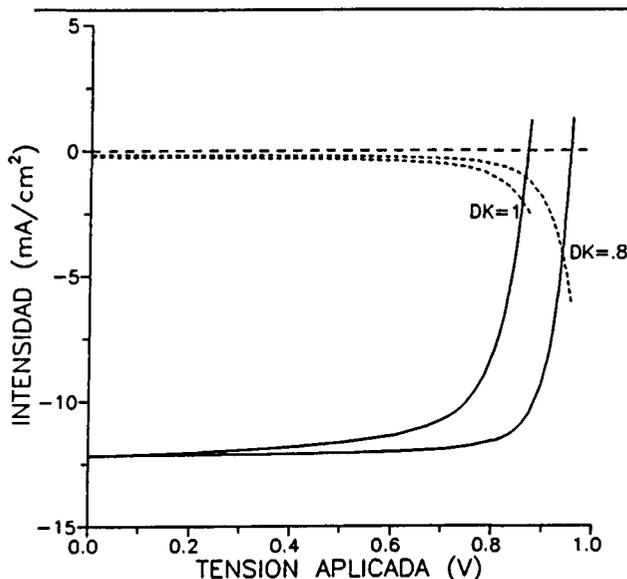


Fig. 6.18.

Característica V-I bajo iluminación AM1 de la estructura p-i-n de a-Si:H definida según los parámetros de la Tabla I. Se consideran dos casos:

- a.-  $DK = 1$ :  $I_{sc} = 12.2 \text{ mA/cm}^2$   
 $V_{oc} = 0.87 \text{ V}$   
 $FF = 0.72$   
 $\eta = 8.2 \%$
- b.-  $DK = .8$ :  $I_{sc} = 12.2 \text{ mA/cm}^2$   
 $V_{oc} = 0.95 \text{ V}$   
 $FF = 0.81$   
 $\eta = 10.2 \%$

La línea discontinua representa la *intensidad de recombinación*.

a la concentración de dopantes (el factor de forma FF también es ligeramente inferior en este caso). El menor valor de la  $V_{\infty}$  está relacionado con el menor potencial de difusión que se obtuvo para la estructura con  $DK=1$  (ver apartado 6.1.1). En la misma figura 6.18 se ha representado la evolución de la *intensidad de recombinación* (que se obtiene integrando en todo el volumen de la célula el perfil de velocidad de recombinación) con el potencial aplicado. Puede comprobarse como, en la condición de circuito abierto, la intensidad de recombinación es menos importante en el caso  $DK=1$  que en el caso  $DK=.8$ . Este resultado, que está de acuerdo con lo publicado por otros autores (ver p.e. [Hack & Shur, 1985]), demuestra que la  $V_{\infty}$  en estructuras p-i-n con bajo potencial de difusión está limitada por la inyección de portadores mayoritarios al polarizar en directo el dispositivo (es decir, por la *corriente de difusión*), mientras que, si el potencial de difusión es suficiente elevado, es la recombinación en el volumen del dispositivo lo que limita el valor de la  $V_{\infty}$ .

A pesar de que las curvas V-I son muy similares, salvo en el valor de  $V_{\infty}$ , los procesos físicos que están ocurriendo en el dispositivo son bastante diferentes según se considere  $DK=1$  o  $DK<1$ . En las figuras 6.19 y 6.20 se muestran los perfiles de campo eléctrico en los tres puntos de operación de la célula (cortocircuito, máxima potencia y circuito abierto) según ambas hipótesis. Antes de discutir las diferencias que aparecen en ambos casos, debe notarse como, a diferencia del caso "*ideal*", la iluminación sí altera el perfil de campo eléctrico respecto al obtenido en oscuridad. Compárese, por ejemplo, el perfil de campo en la condición de cortocircuito (sin potencial exterior aplicado) con el perfil en equilibrio (línea discontinua en las figuras 6.19 y 6.20): la generación de portadores en el dispositivo tiene como consecuencia un aumento del campo eléctrico en la región cercana a la interfase p-i (la unión p-i se polariza en inverso, este efecto es más acusado para  $DK=1$ ) y una disminución del campo en la región cerca de la interfase i-n (la unión i-n se polariza en directo). Para entender este cambio del perfil de campo con la iluminación, debe tenerse en cuenta la distinta capacidad de colección de los contactos (recuérdese que el contacto p debe coleccionar huecos y el n electrones) y el perfil particular de generación que resulta de la iluminación AM1 (ver p.e. [Misiakos & Lindholm, 1988]). Así, en nuestro caso, debido a la menor movilidad de los huecos (y, presumiblemente, por la existencia de una mayor concentración de trampas para huecos), la capacidad de colección de huecos del contacto p debe ser bastante inferior a la capacidad de colección de electrones del contacto n<sup>2</sup>. La iluminación AM1 produce un perfil de generación relativamente uniforme (téngase en cuenta el pequeño espesor de la zona i). De esta forma, en el instante inicial, justo después de iluminar la célula, el flujo de electrones hacia el contacto n debe superar al flujo de huecos que alcanzan el contacto p. Sin embargo, en condiciones estacionarias la fotocorriente debe mantenerse constante. Para lograr esto último, la unión i-n se *autopolariza* en directo y la unión p-i en inverso: la inyección de electrones desde el contacto n hacia la zona intrínseca compensa la diferencia inicial entre los flujos de electrones y huecos<sup>3</sup>.

---

<sup>2</sup> Puede definirse la "longitud de colección"  $l_c$ , como  $l_c = E\mu\tau$ . Donde  $E$  es el campo eléctrico,  $\mu$  la movilidad del tipo de portador considerado y  $\tau$  el tiempo de vida medio del portador. En general, en la estructura p-i-n de a-Si:H,  $l_c$  es inferior para los huecos.

<sup>3</sup> En el caso de fuerte absorción, es decir, si la mayoría de los portadores son generados cerca del contacto p, la situación es la opuesta. El flujo inicial de huecos hacia el contacto p puede llegar a superar al de electrones hacia el contacto n, con lo que la unión p-i se *autopolariza* en directo y la unión i-n en

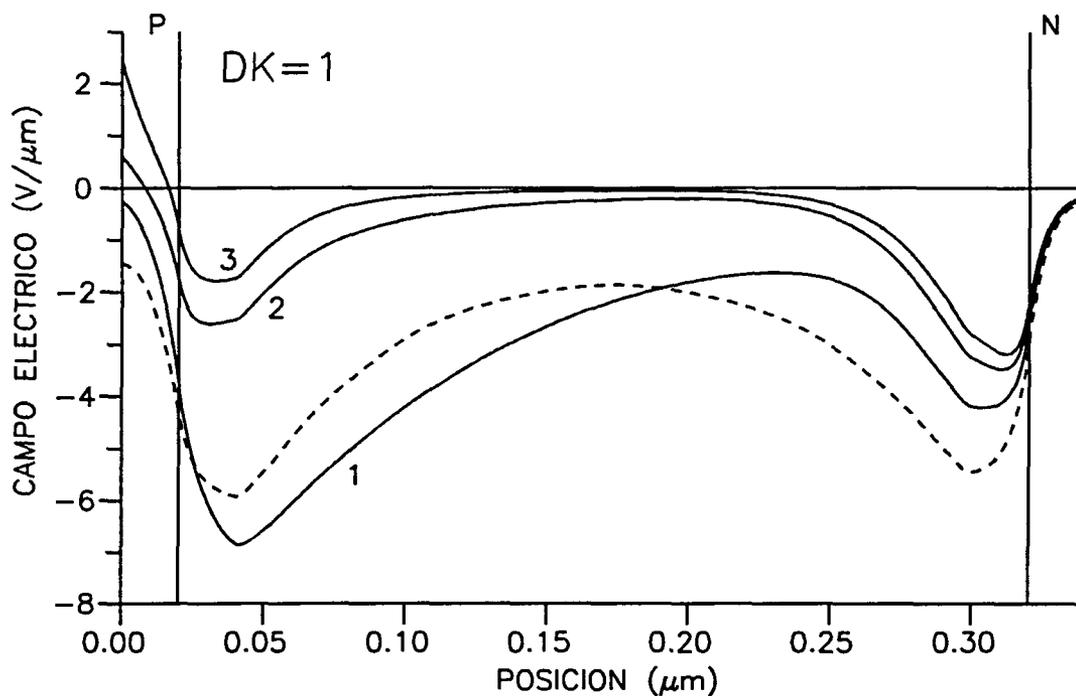


Fig. 6.19. Perfiles de campo eléctrico en las tres condiciones de operación de la célula solar (1: cortocircuito, 2: máxima potencia y 3: circuito abierto) definida según los parámetros de la Tabla I, para  $DK=1$ . La línea discontinua representa el perfil de campo en el caso de equilibrio.

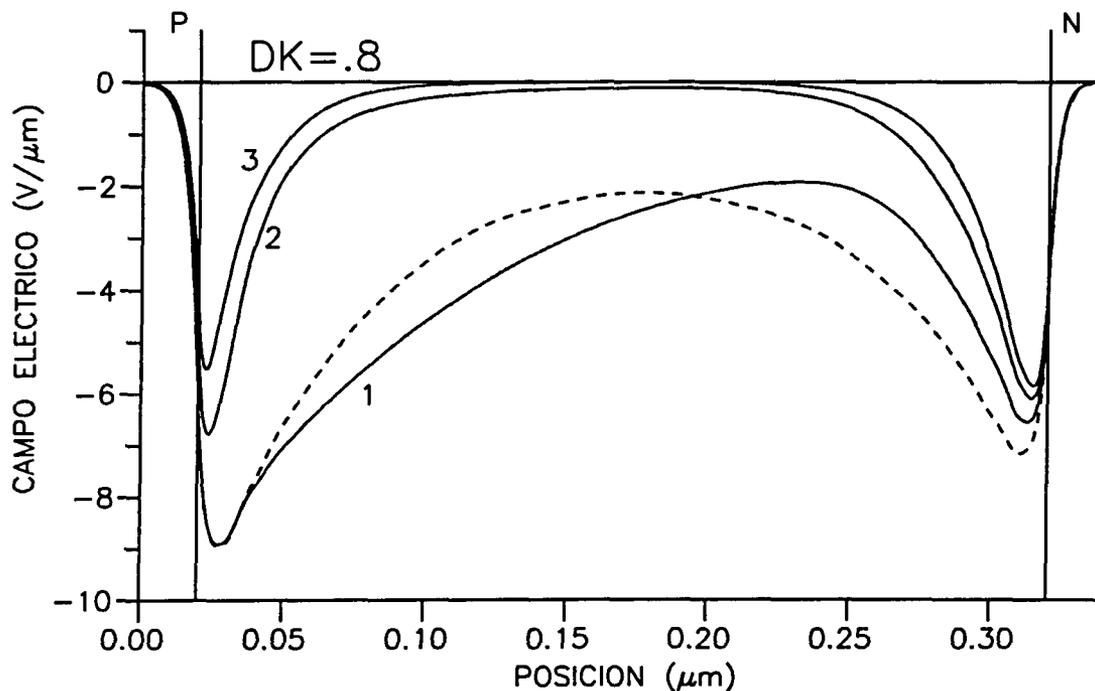


Fig. 6.20. *Idem* que en la fig. 6.19, pero para  $DK=.8$ .

inverso.

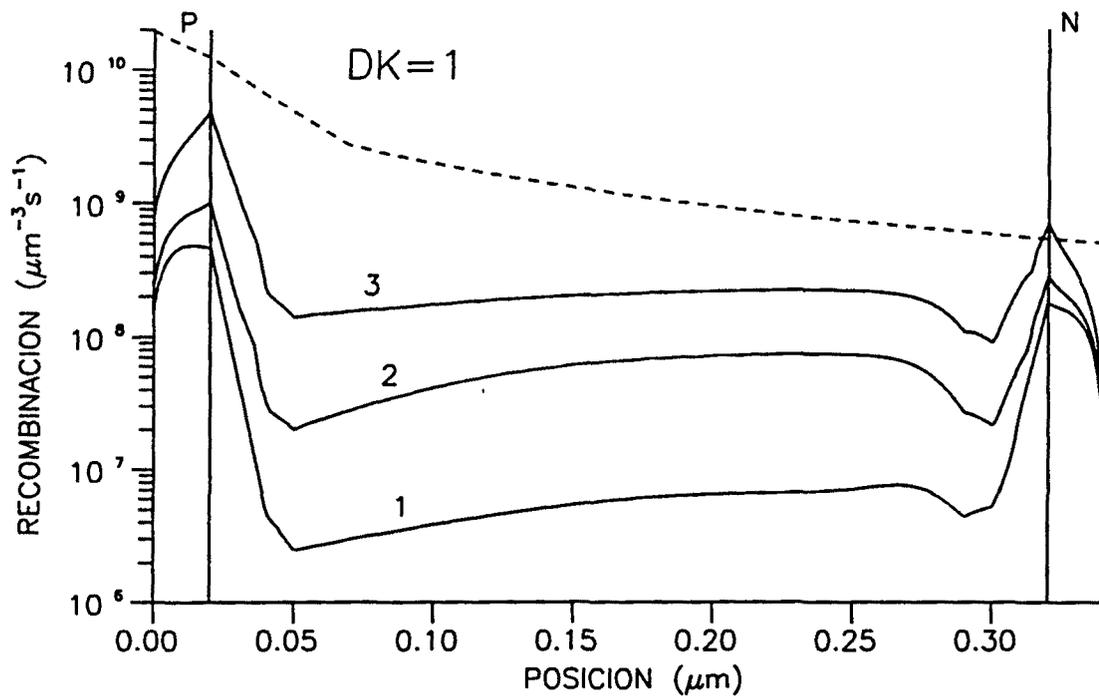


Fig. 6.21. Perfiles de velocidad de recombinación en las tres condiciones de operación de la célula solar (1: cortocircuito, 2: máxima potencia y 3: circuito abierto) definida según los parámetros de la Tabla I, para  $DK=1$ . La línea discontinua representa el perfil de generación.

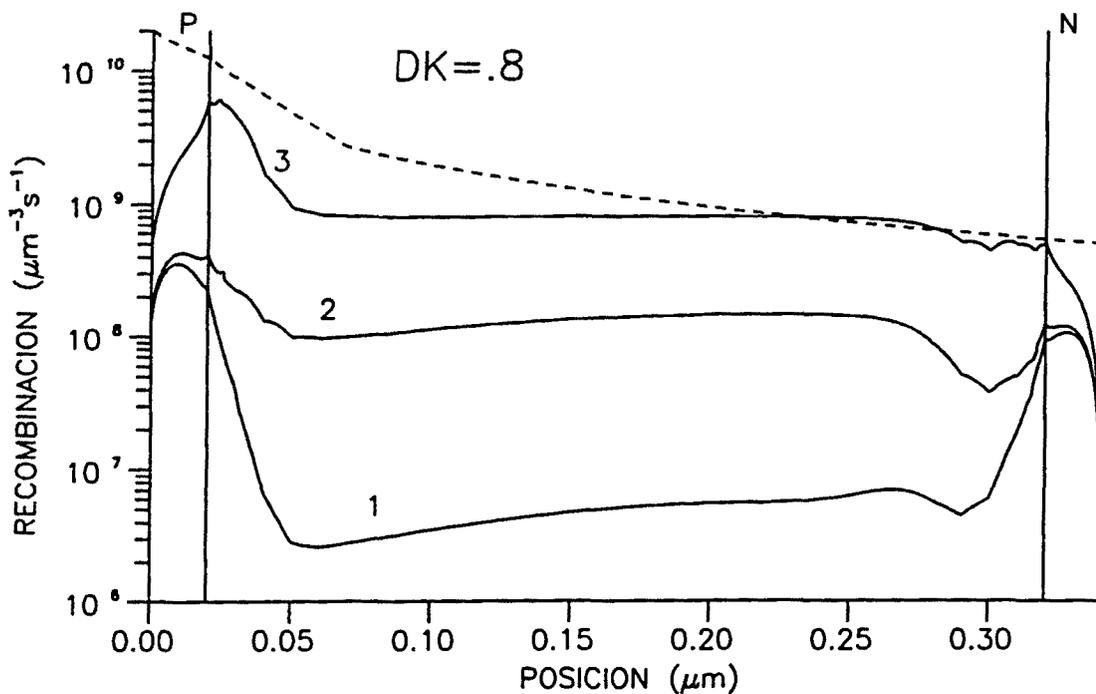


Fig. 6.22. *Idem* que en la fig. 6.21, pero para  $DK=.8$ .

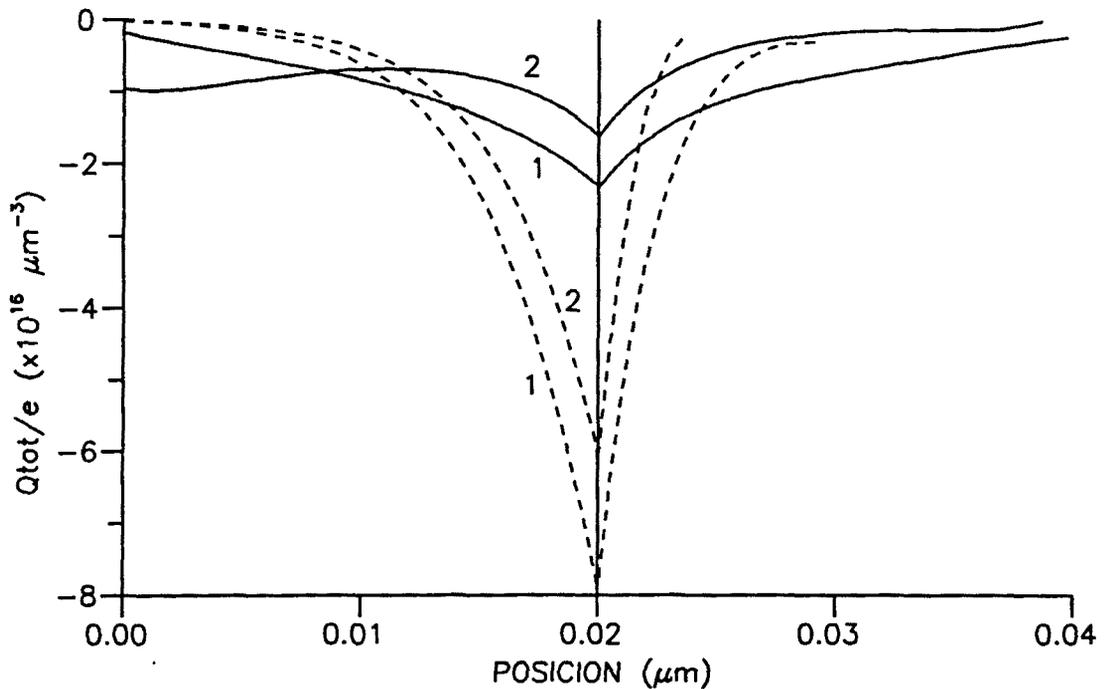


Fig. 6.23. Perfiles de concentración de carga eléctrica en la condición de cortocircuito (1) y circuito abierto (2) para la célula con  $DK=1$  (línea continua) y  $DK=.8$  (línea discontinua).

En la célula solar de a-Si:H el estado de ocupación de los defectos determina el perfil de carga eléctrica y, como consecuencia, el perfil de campo eléctrico. Esto puede tener efectos muy importantes según se considere la relación  $DK$  entre defectos y dopantes igual o menor que 1. Obsérvese como, en el primer caso (fig. 6.19), al polarizar en directo la célula, el campo eléctrico se invierte (pasa a ser positivo) en la zona  $p$ . Esto no ocurre si la densidad de defectos es ligeramente inferior a la concentración de dopantes (fig. 6.20), en este caso la polarización del dispositivo apenas altera el valor del campo eléctrico en las zonas dopadas (tampoco la iluminación). Debe entenderse que la condición  $DK=1$  representa una situación límite en la que pequeños cambios en el estado de ocupación de los defectos repercute de forma casi drástica en el perfil de carga en la célula solar y, por lo tanto, en el valor del campo eléctrico. En la figura 6.23 se han representado los perfiles de carga eléctrica en la unión  $p-i$ , en los dos casos ( $DK=1$  y  $DK=.8$ ), para las condiciones de cortocircuito y circuito abierto. Para  $DK=1$  se observa, al polarizar en directo la célula (condición de circuito abierto) un aumento importante de la concentración de carga negativa en la zona  $p$  junto al contacto metálico. Este aumento puede explicarse como consecuencia de la inyección de electrones desde la zona  $n$ , que llega a modificar el estado de ocupación de los defectos en la zona  $p$ : disminuye ligeramente la concentración de  $D^+$ , lo que provoca un exceso de carga negativa en la zona  $p$  (en esta situación crítica,  $DK=1$ , la concentración de  $D^+$  no compensa la concentración de carga negativa debida a las impurezas ionizadas).

En las figuras 6.21 y 6.22 se muestran, para  $DK=1$  y  $DK=.8$ , los perfiles de velocidad de recombinación en las tres condiciones de operación de la célula solar. En comparación con el caso "ideal" (ver fig. 5.16) la recombinación de portadores libres,

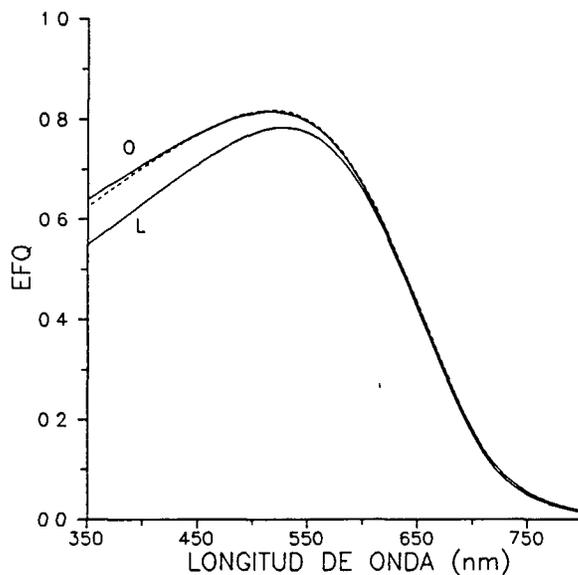


Fig. 6.24.

Curvas de eficiencia cuántica en oscuridad (O) y con iluminación AM1 de fondo (L) para la célula solar con  $DK=1$  (línea continua) y  $DK=.8$  (línea discontinua).

provocada ahora por la existencia de defectos en el gap, es mucho más importante. La velocidad de recombinación es superior en las zonas dopadas, donde existe una mayor concentración de defectos, y aumenta con la polarización en directo. Puede observarse, de acuerdo con lo ya comentado, como en el primer caso (para  $DK=1$ ) en la condición de circuito abierto la recombinación total en la célula es claramente inferior a la generación total de portadores. Mientras que para el caso  $DK=.8$ , la generación y la recombinación resultan comparables. Debe notarse también el hecho de que, a pesar de que la recombinación en la zona *p* es importante, es muy inferior (en ambos casos,  $DK=1$  y  $DK=.8$ ) a la generación total de portadores en dicha zona. Esto parece contradecir la idea habitual de que la zona *p* (por donde incide la luz) debe comportarse como una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados en ella, es decir, que, dichos portadores no contribuyen a la formación de fotocorriente. Esto se discute a continuación.

### B. La zona p como zona de muerte para los portadores fotogenerados.

En el apartado anterior no se discutió un aspecto importante de los resultados obtenidos en la simulación de la curva V-I: el rendimiento calculado supera el 8% para la estructura p-i-n definida con  $DK=1$  y supera el 10% para la estructura con  $DK=.8$  (debido básicamente a su mayor  $V_{oc}$ ). En ambos casos el rendimiento es claramente superior al que puede esperarse en una *homounión* p-i-n, donde difícilmente se alcanzan valores superiores al 6%. Mientras que los valores de  $V_{oc}$  y FF son consistentes con el rango de valores reportados para este tipo de estructuras, el valor de  $I_{sc}$  ( $12 \text{ mA/cm}^2$ ) es bastante superior. En la figura 6.18 (o en las 6.21 ó 6.22) puede comprobarse como en la condición de cortocircuito la recombinación total en el volumen del dispositivo es despreciable frente al

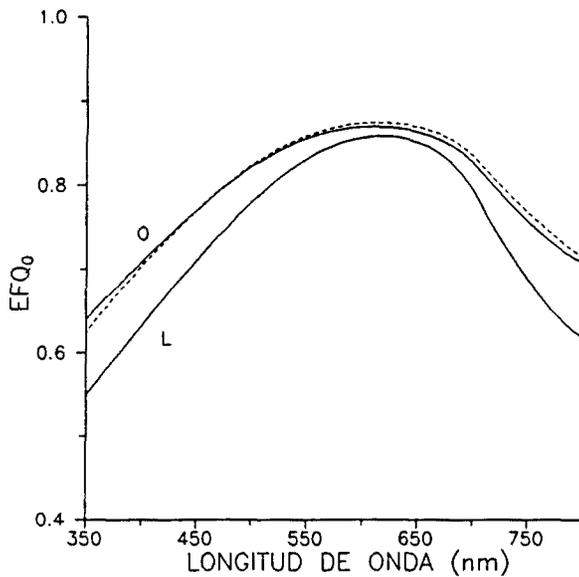


Fig. 6.25.

Curvas de eficiencia cuántica *interna* en oscuridad (O) y con iluminación AM1 de fondo (L) para la célula solar con  $DK=1$  (línea continua) y  $DK=.8$  (línea discontinua).

flujo total de fotones absorbidos<sup>4</sup>:  $14.9 \text{ mA/cm}^2$ . Obsérvese que este flujo es algo superior al valor de la  $I_{sc}$ . Esta diferencia podría explicarse, al igual que en las estructuras p-i-n "ideales", como un efecto de la difusión de portadores minoritarios fotogenerados en sentido opuesto a la fotocorriente ("*back diffusion*", ver capítulo anterior). Este mecanismo de pérdida es el responsable de la disminución de la respuesta de la célula a longitudes de onda corta (ver fig. 6.24). Para longitudes de onda larga también pueden ser significativas estas pérdidas (ver fig. 6.25) pero el efecto queda enmascarado por la débil absorción de la luz<sup>5</sup>.

Lo más importante es que, en comparación con los resultados experimentales obtenidos en *homouniones p-i-n*, la eficiencia de colección para longitudes de onda corta (fuerte absorción) es superior a lo esperado. En una célula solar p-i-n de a-Si:H la zona p (por donde incide la luz) se comporta como una *zona de muerte* para los portadores generados en ella. Es decir, la mayoría de los portadores fotogenerados en la zona p no contribuyen a la fotocorriente y la respuesta de la célula se pierde a longitudes de onda muy corta. La prueba más clara de este hecho es la gran mejora que ha supuesto para el rendimiento del dispositivo la utilización de *ventanas de a-SiC:H* de amplio gap que evitan la absorción en la zona p. En vista de los resultados, es evidente que en la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I (tanto para  $DK=1$  y  $DK < 1$ ) la zona p no se está comportando como una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados en ella. En lo que

<sup>4</sup> El flujo total de fotones absorbidos es superior al que se consideraba en el caso "ideal" debido al menor *gap óptico* que se está suponiendo en el cálculo.

<sup>5</sup> En las figuras 6.24 y 6.25 se muestra la respuesta de la célula para el caso de oscuridad y el caso de considerar la iluminación de fondo AM1 (es decir, en las condiciones reales de funcionamiento de la célula solar). Puede observarse como, para el caso  $DK=1$ , la iluminación hace disminuir la respuesta espectral del dispositivo.

sigue se discutirá que cambios en la lista de parámetros físicos de la Tabla I podrían significar un mejor ajuste de los resultados experimentales y teóricos. En particular se analizará:

(a) la posible existencia de una *diferencia de potencial de contacto* entre el electrodo transparente ( $\text{SnO}_2$ ) y la zona  $p$ ,

(b) la influencia de la movilidad de los portadores libres en el material dopado,

(c) la influencia de las secciones eficaces de captura de los defectos cargados.

Se demostrará que nuevas hipótesis con respecto a los puntos (a), (b) y (c) pueden explicar el comportamiento de la zona  $p$  como una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados en ella.

**Diferencia de potencial de contacto:** En todo lo anterior hemos estado suponiendo que en equilibrio existe neutralidad eléctrica en los contactos. En equilibrio, las concentraciones de huecos y electrones (o, lo que es lo mismo, los *pseudo-potenciales* de Fermi) se ajustan de forma que se verifique la condición de neutralidad eléctrica en los contactos. Se vió que esta hipótesis no resultaba muy correcta para el caso  $\text{DK}=1$ : las anchuras de las zonas de carga espacial en cada unión eran superiores a la anchura de las zonas dopadas. En este caso podría ser más conveniente utilizar condiciones de contorno basadas en la diferencia entre las funciones de trabajo del metal y el semiconductor (ecuaciones [4.30] y [4.31]).

Para el caso del a-Si:H tipo  $p$  se estima que la función de trabajo ( $\Phi$ ) es 4.8 eV y para el  $\text{SnO}_2$  (electrodo transparente habitual en las células de a-Si:H) de 3.7 eV (ver p.e. [Roca i Cabarrocas & Eicker, 1991]). Debido a que la función de trabajo del  $\text{SnO}_2$  es inferior a la del a-Si:H, $p$ , la unión de los dos materiales provoca un flujo de electrones desde el  $\text{SnO}_2$  al a-Si:H, $p$ , con lo que en este último, junto al contacto, aparece un exceso de carga negativa: el nivel de Fermi se desplaza hacia el borde de la banda de conducción una energía  $eV_c = \Phi(\text{SnO}_2) - \Phi(\text{a-Si:H},p) = 1.1$  eV respecto a su posición en el caso de neutralidad eléctrica. El potencial  $V_c$  recibe el nombre de *diferencia de potencial de contacto* (obsérvese que en los cálculos realizados hasta ahora se ha supuesto  $V_c = 0\text{V}$ )<sup>6</sup>. Esta diferencia de potencial prácticamente cae por completo en la región de precontacto del a-Si:H, $p$ . De esta forma, el campo eléctrico en esta zona es positivo (para contrarrestar el flujo de electrones desde el metal) favoreciendo el flujo de electrones del semiconductor al metal y oponiéndose al paso de los huecos. Es decir, el campo eléctrico en la zona  $p$  se opone al sentido normal de la fotocorriente. Es de esperar que ésto repercuta en el funcionamiento de la célula solar: la inversión del campo eléctrico en la zona  $p$  favorece la difusión de los portadores minoritarios fotogenerados (electrones) hacia el contacto  $p$  (y dificulta la colección de huecos), lo que podría explicar el comportamiento de la zona  $p$  como una *zona de muerte* para los portadores

<sup>6</sup> En el contacto, en la zona del semiconductor, la diferencia de energías entre la banda de conducción y el nivel de Fermi es la *barrera de contacto metal-semiconductor*  $\Phi_{ms} = \Phi(\text{SnO}_2) - \chi(\text{a-Si:H},p)$ , la cual, en este caso, se ve reducida de una forma considerable (ver fig. 4.3 en el Capítulo 4).

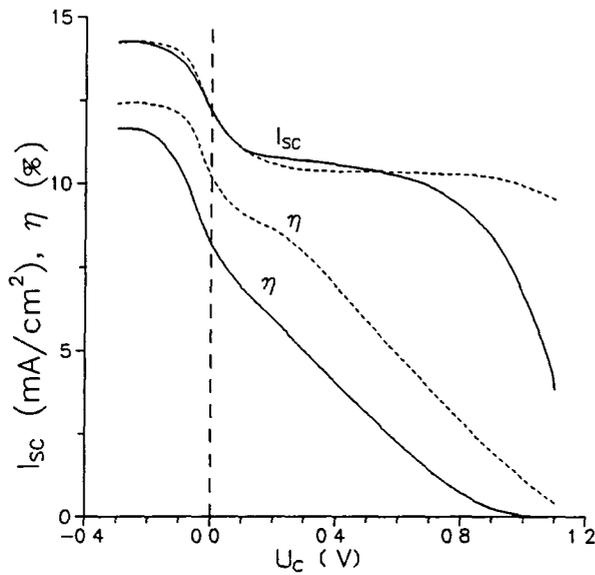


Fig. 6.26.

Intensidad en cortocircuito ( $I_{sc}$ ) y rendimiento ( $\eta$ ) en función del potencial de contacto ( $U_c$ ) en la zona  $p$ , para la célula con  $DK=1$  (línea continua) y  $DK=.8$  (línea discontinua).

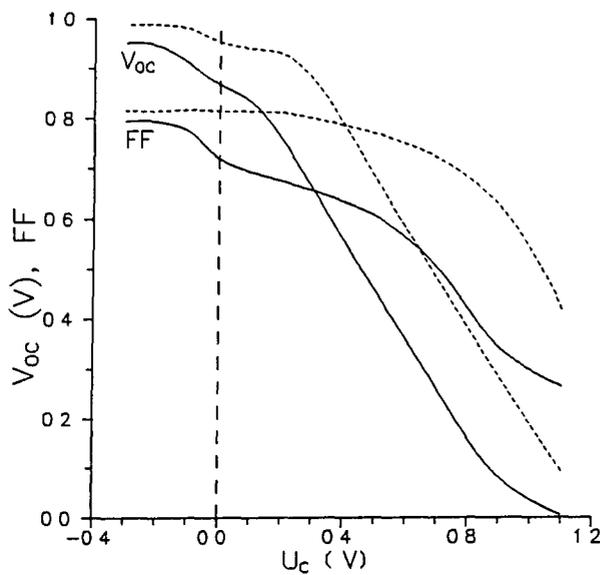
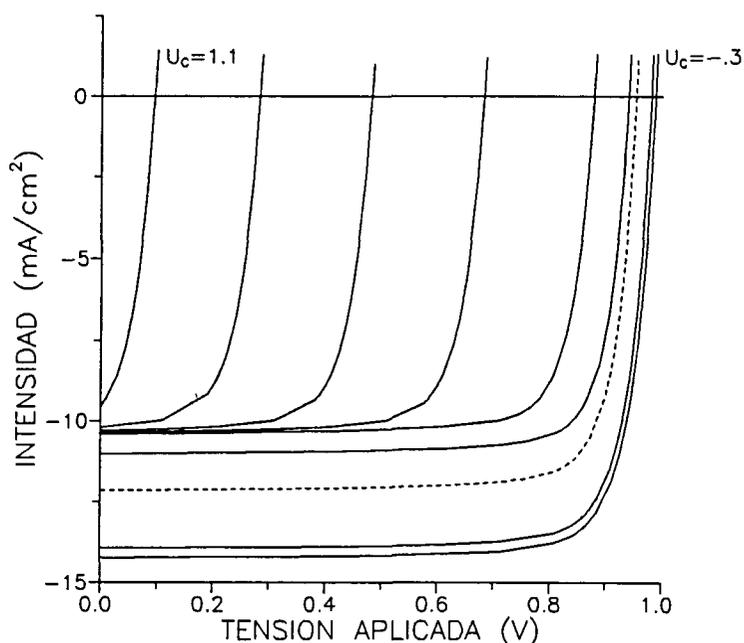


Fig. 6.27.

Tensión en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y factor de forma (FF) en función del potencial de contacto ( $U_c$ ) en la zona  $p$ , para la célula con  $DK=1$  (línea continua) y  $DK=.8$  (línea discontinua).

fotogenerados en ella.

Debería advertirse que el análisis de los efectos relacionados con las propiedades de los contactos es un tema complicado. No sólo es necesario conocer las diferencias entre las funciones de trabajo de los metales (tanto para el SnO<sub>2</sub> como para el contacto metálico posterior), también debería tenerse en cuenta la existencia de los posibles defectos de interficie (el efecto de la carga atrapada y la recombinación inducida por estos defectos) y, sobre todo, los distintos mecanismos de conducción que pueden tener lugar entre el metal y



**Fig. 6.28.** Característica V-I para varios valores de  $U_c$  (de 1.1V a -0.3V en incrementos de -0.2V) para la estructura p-i-n con  $DK=0.8$ . La línea discontinua representa el caso  $U_c=0V$ .

semiconductor. Por ejemplo, para el caso de un elevado potencial de contacto en la zona  $p$  (como el que se deduce de considerar las funciones de trabajo del  $\text{SnO}_2$  y del  $\alpha\text{-Si:H,p}$ ), el flujo de huecos hacia el metal por *efecto túnel* puede no ser despreciable (ver p.e. [Arch *et al.*, 1991]).

En las figuras 6.26 y 6.27 se muestra la influencia del potencial de contacto  $U_c$  de la zona  $p$  en los valores de los parámetros fotoeléctricos, deducidos de la curva V-I bajo iluminación AM1, para la estructura p-i-n con  $DK=1$  y  $DK=0.8$ , manteniendo el resto de parámetros de la Tabla I (la anchura de la zona  $p$  se supone de 200 Å, un análisis más exhaustivo de la influencia del potencial de contacto debería incluir el cálculo para diferentes espesores de zona  $p$ : ver p.e. [Arch *et al.*, 1991]). En la figura 6.28 se muestran las características V-I para el caso  $DK=0.8$ .

Tanto la  $I_{sc}$  como la  $V_{oc}$  muestran una dependencia importante con el valor del potencial de contacto  $U_c$ . Existe una zona crítica (que incluye la situación  $U_c=0V$ , tanto para  $DK=1$  como  $DK=0.8$ ) en la que  $I_{sc}$  disminuye de forma notable al aumentar  $U_c$ . En esta región comienzan a ser importantes las pérdidas debidas al flujo hacia el contacto  $p$  de los portadores minoritarios fotogenerados en la zona  $p$ . Este flujo se ve favorecido con la inversión del campo eléctrico (provocada por el valor positivo de  $U_c$ ) en dicha zona. Aproximadamente para valores de  $U_c$  superiores a 0.3 V la  $I_{sc}$  tiende a saturarse en un valor de 10  $\text{mA/cm}_2$ . Al seguir aumentando  $U_c$  el rendimiento de la célula continúa disminuyendo pero por otra causa: debido a la disminución casi drástica de la  $V_{oc}$ . Para este rango de

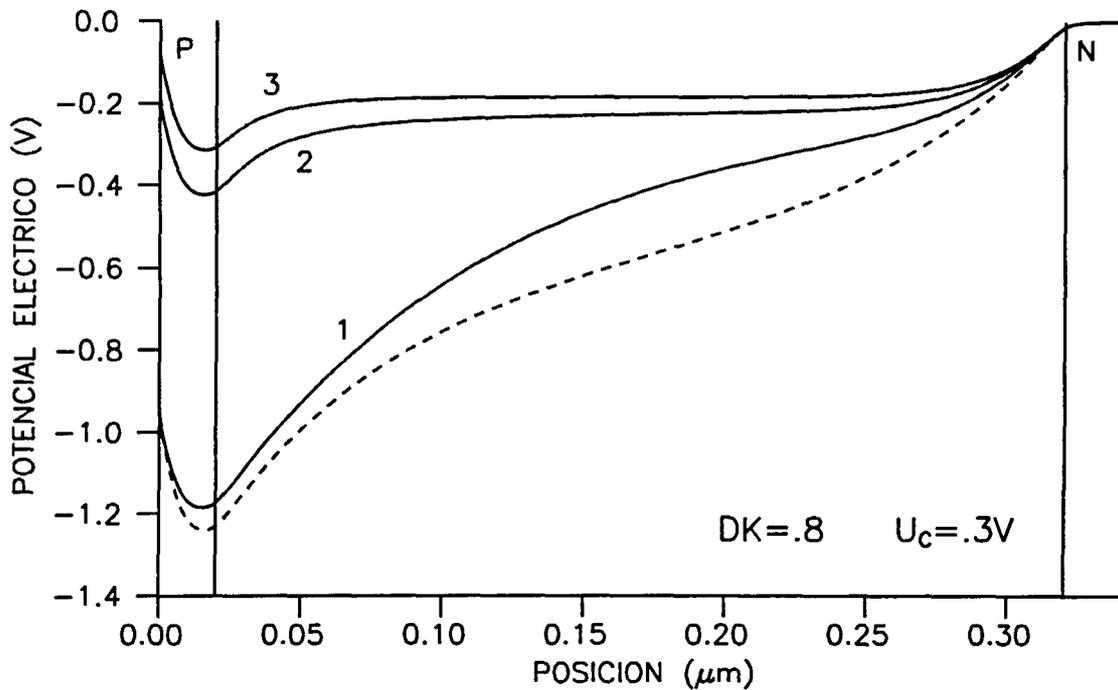


Fig. 6.29. Perfiles de potencial eléctrico en las tres condiciones de operación de la célula solar (1: cortocircuito, 2: máxima potencia y 3: circuito abierto) definida según los parámetros de la Tabla I, para  $DK=.8$  y  $U_c=.3V$ . La línea discontinua representa el perfil de potencial eléctrico en el caso de equilibrio (en oscuridad).

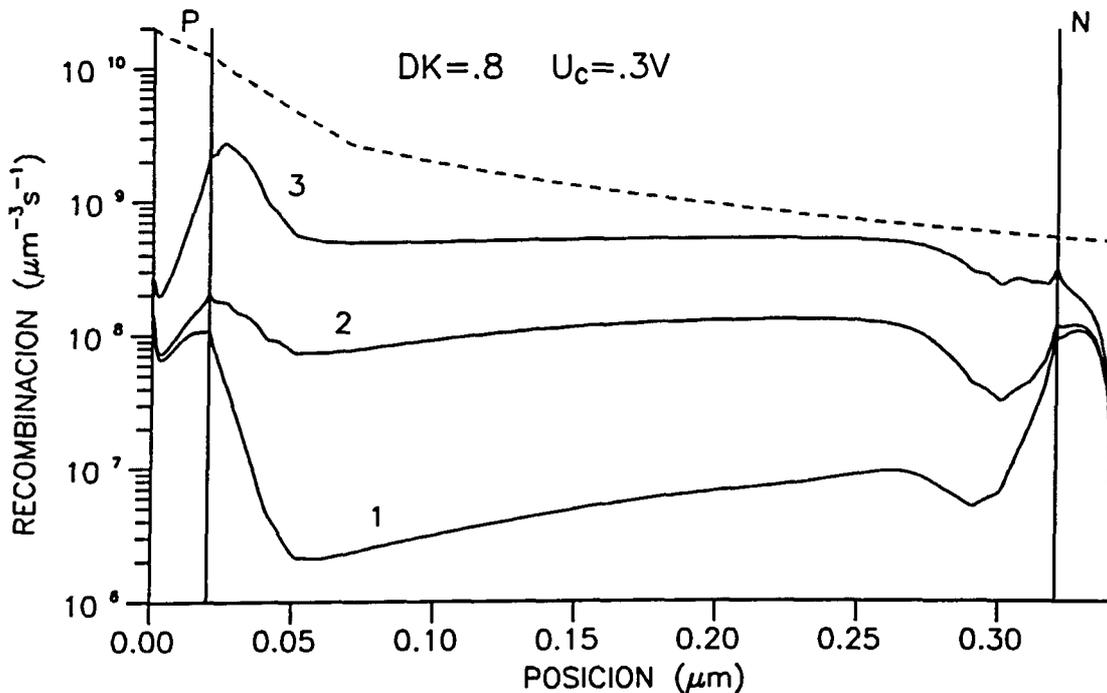
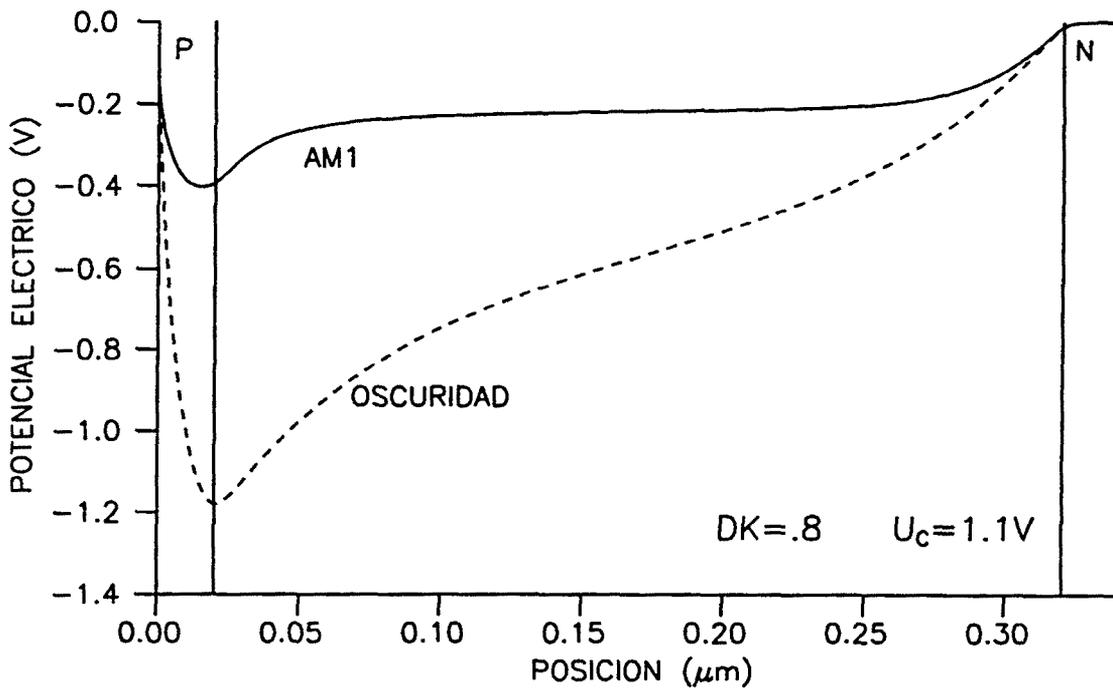


Fig. 6.30. Perfiles de velocidad de recombinación en las tres condiciones de operación de la célula solar de la figura 6.29. La línea discontinua representa el perfil de velocidad de generación de pares  $e-h$ .



**Fig. 6.31.** Perfil de potencial eléctrico en oscuridad y bajo iluminación AM1, en la condición de cortocircuito, para una estructura p-i-n de *a-Si:H* definida según los parámetros de la Tabla I, con  $DK = .8$  y una diferencia de potencial de contacto en la zona *p* de 1.1 V (es decir, el que se deduce de considerar las funciones de trabajo del  $\text{SnO}_2$  y el *a-Si:H,p*).

valores de  $U_c$ , se encuentra que la  $V_{\infty}$  depende de forma lineal con el potencial de contacto  $U_c$ : un incremento de  $U_c$  supone la disminución en un mismo factor de la  $V_{\infty}$ . En esta zona la  $V_{\infty}$  está limitada por el bajo valor del potencial de difusión de la célula. Obsérvese que al disminuir  $U_c$  (incluso tomando valores negativos), lo que se traduce en el aumento del potencial de difusión, la  $V_{\infty}$  tiende a saturarse (ver fig. 6.28). En esta región la  $V_{\infty}$  está limitada por la recombinación de portadores en el volumen de la célula.

En la figura 6.29 y 6.30 se muestran, respectivamente, los perfiles de potencial eléctrico y velocidad de recombinación en los tres puntos de operación de la célula solar (cortocircuito, máxima potencia y circuito abierto) definida con  $DK = .8$  y suponiendo  $U_c = .3V$ . Es decir, en un caso en el cual el potencial de contacto en la zona *p* provoca básicamente la disminución de  $I_{sc}$ . Comparando los perfiles de recombinación de la figura 6.30 con los perfiles de la figura 6.21 (donde se mostraba el resultado para  $U_c = 0V$ ), se observa que la recombinación en el dispositivo siempre es inferior para el primer caso. Es decir, puede comprobarse que la disminución de la fotocorriente ocasionada por el aumento de  $U_c$  no se debe a un aumento de la recombinación, sino que sólo puede deberse al flujo de electrones generados en la zona *p* que no contribuyen a la fotocorriente al ser colectados en el contacto *p*.

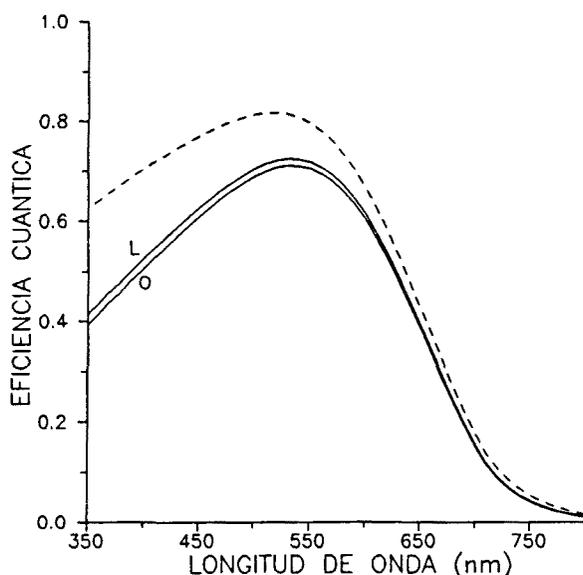


Fig. 6.32.

Eficiencia cuántica *externa* en oscuridad (O) y con una iluminación AM1 de fondo (L), para la estructura p-i-n con  $DK = .8$  y  $U_c = .3$  V. La línea discontinua representa el resultado para  $U_c = 0$  V.

Otra consecuencia que puede extraerse del análisis de los perfiles de potencial o campo eléctrico, es la notable influencia que tiene la iluminación en dichos perfiles, sobre todo para elevados valores de la diferencia de potencial de contacto. Por ejemplo, en la figura 6.31 se muestran los perfiles del potencial eléctrico en el caso de considerar los valores *reales* de las funciones de trabajo del electrodo de  $\text{SnO}_2$ , y el *a-Si:H,p* (obsérvese que en este caso el rendimiento calculado de la célula es extremadamente bajo debido al pequeño valor de la  $V_{\infty}$ ). En oscuridad la estructura p-i-n presenta un elevado potencial de difusión, a pesar del elevado valor de  $U_c$ , sin embargo, al iluminar la célula, el potencial de difusión disminuye considerablemente, lo que explica la *caída drástica* de la tensión en circuito abierto de la célula. Presumiblemente, al aumentar la diferencia de potencial de contacto en la zona *p*, el dispositivo es más sensible a los cambios en el estado de carga de los defectos provocados por la iluminación, lo que repercute, como se discutió anteriormente, en el perfil de carga eléctrica y, como consecuencia, en el perfil de campo o potencial eléctrico en la zona *p*.

Por último, en la figura 6.32 se muestra la respuesta espectral de la célula con  $DK = .8$  y  $U_c = +0.3$  V (es decir, para uno de los casos en que la curva V-I calculada se ajusta *razonablemente* al resultado experimental). Se comprueba como el aumento de  $U_c$  repercute básicamente en la disminución de la respuesta a longitudes de onda corta, es decir, como cabe esperar cuando la zona *p* se comporta como una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados en ella. Sin embargo, también se observa un resultado algo sorprendente, la eficiencia de colección *mejora* cuando existe una iluminación AM1 de fondo. Esto puede entenderse si se analizan los perfiles de potencial eléctrico de la figura 6.29 (o la figura 6.31, para el caso  $U_c = 1.1$  V). El campo eléctrico, positivo en la zona *p* y que provoca (por este motivo) la disminución de la fotocorriente, disminuye al iluminar el dispositivo, con lo que mejora la respuesta de la célula *en cortocircuito*.

**Movilidad de los portadores en las zonas dopadas:** Para que la zona  $p$  se comporte como una auténtica *zona de muerte* para los portadores generados en ella caben dos posibilidades. Una de ellas es la que se acaba de discutir: que los portadores minoritarios (electrones) generados en la zona  $p$  se vean incapaces de alcanzar la zona intrínseca al ser colectados en el primer contacto. La otra posibilidad consiste en que los portadores fotogenerados en la zona  $p$  acaben recombinando en dicha zona  $p$ . Es decir, cuando la *longitud de difusión* de los portadores libres en el material dopado es muy inferior a la anchura de la zona dopada. En principio, para que esto último ocurra pueden darse dos situaciones: en la primera, que se discute en el próximo apartado, la concentración de centros de recombinación, o la sección eficaz de captura de dichos centros, son lo suficiente importantes como para reducir de forma significativa el *tiempo de vida* de los portadores libres en el material  $p$ . La otra posibilidad, que analizamos en este apartado, puede ser la reducción de la movilidad de los portadores libres en la zona  $p$ .

En las figuras 6.33 y 6.34 se muestra la curva V-I bajo iluminación AM1 para las estructuras p-i-n con  $DK=.8$  y  $DK=1$  (respectivamente) cuando las movilidades de los portadores se reducen un factor 100 en las zonas dopadas respecto al material intrínseco (en la simulación se ha introducido un perfil de movilidades en el *archivo de definición del dispositivo*). Se supone que no existe diferencias de potencial de contacto. En las mismas figuras se compara con el resultado obtenido cuando la movilidad de los portadores es constante a lo largo de la célula solar.

La reducción de la movilidad en las zonas dopadas produce dos efectos en la curva V-I. Por una parte, disminuye la intensidad en cortocircuito casi un 20% respecto al caso de movilidad constante ( $I_{sc}=10.3$  mA/cm<sup>2</sup>, para la célula con  $DK=.8$ , y  $I_{sc}=10.4$  mA/cm<sup>2</sup>, para la célula con  $DK=1$ ). Por otra parte, la tensión en circuito abierto de las células aumenta. Esto último es más significativo en la célula con  $DK=1$  (un aumento de casi 0.1 V). El resultado final es que el rendimiento disminuye:  $\eta=8.7\%$  para la célula con  $DK=.8$  (todavía demasiado alto) y  $\eta=7.4\%$  para la célula con  $DK=1$ .

La disminución de  $I_{sc}$  se explica como consecuencia del aumento de la recombinación en la zona  $p$  (obsérvese el valor de la intensidad de recombinación para  $V=0$  en las figuras 6.33 y 6.34). En las figuras 6.35 y 6.36, donde se han representado los perfiles de velocidad de recombinación en las tres condiciones de operación de la célula solar, se observa como la reducción de la movilidad a provocado un aumento considerable de la velocidad de recombinación en las zonas dopadas. La zona  $p$  sí se comporta ahora como una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados en ella y, prácticamente, todo lo que se genera en dichas zonas acaba recombinando. El aumento de la tensión de circuito abierto resulta más difícil de explicar. En principio, puede entenderse como una consecuencia del aumento de la *capacidad bloqueante* de los contactos, que acaba traducéndose en la disminución de la corriente de difusión al polarizar en directo la célula solar. De esta forma, la disminución de la corriente difusión, que actuaba de forma significativa (sobre todo en el caso  $DK=1$ ) como mecanismo limitador de la  $V_{oc}$ , acaba provocando un aumento de la  $V_{oc}$ . En este nuevo caso, puede comprarse (p.e en las figuras 6.33 y 6.34) como el mecanismo que limita el valor de  $V_{oc}$  es la recombinación en todo el volumen del dispositivo (sobre todo en la interfase  $p-i$ , como puede observarse en las figuras 6.35 y 6.36).

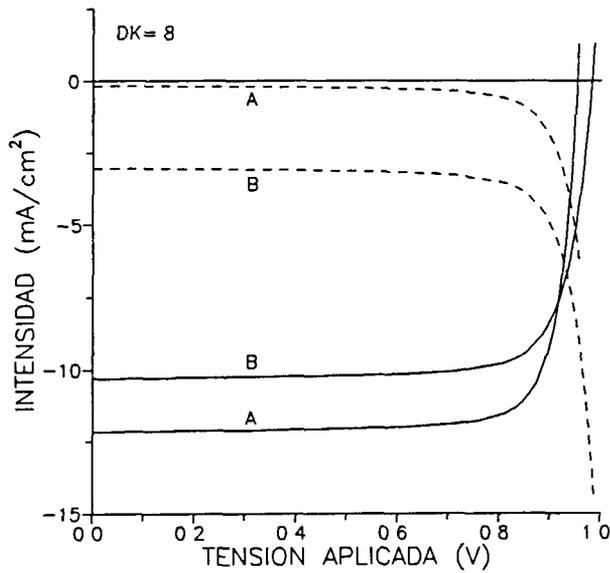


Fig. 6.33.

Curva V-I bajo iluminación AM1 calculada para la estructura p-i-n con  $DK = .8$ , suponiendo que la movilidad de los portadores libres se reduce un factor 100 en las zonas dopadas (A) y en la situación normal (B). La línea discontinua representa la intensidad de recombinación.

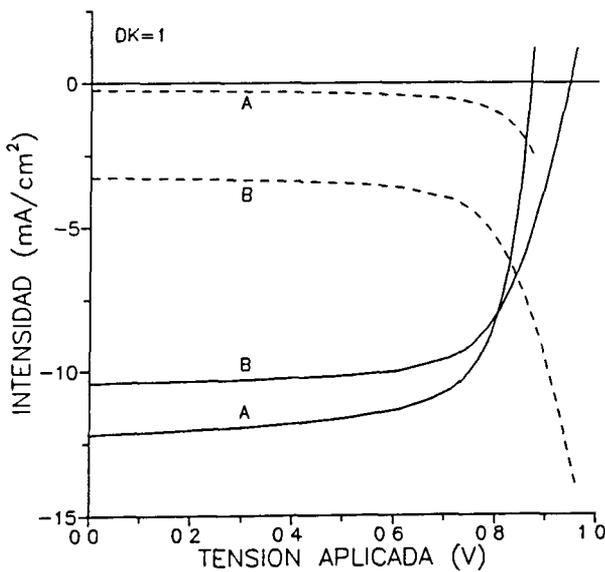


Fig. 6.34.

Idem que en fig. 6.33., para la estructura p-i-n con  $DK = 1$ .

En lo anterior se ha supuesto que, en las zonas dopadas, tanto las movilidades de los portadores minoritarios como la de los mayoritarios disminuía. Puede comprobarse que la disminución de la  $I_{sc}$ , y el aumento de la  $V_{oc}$ , depende básicamente de la disminución de la movilidad de los portadores minoritarios (ver figura 6.37). La disminución de la movilidad de sólo los portadores mayoritarios produce un efecto totalmente opuesto (curva C en la figura 6.37).

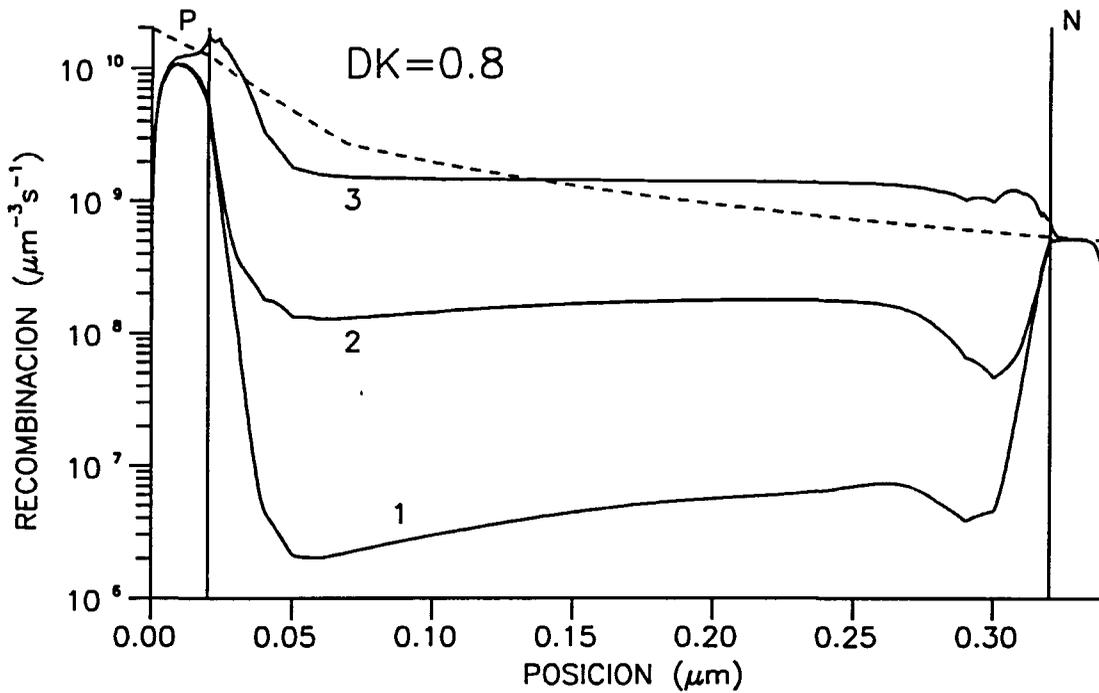


Fig. 6.35. Perfiles de velocidad de recombinación en las tres condiciones de operación de la célula solar, para  $DK=.8$ , suponiendo que las movilidades de los portadores libres se reducen un factor 100 en las zonas dopadas. La línea discontinua representa el perfil de generación de pares e-h.

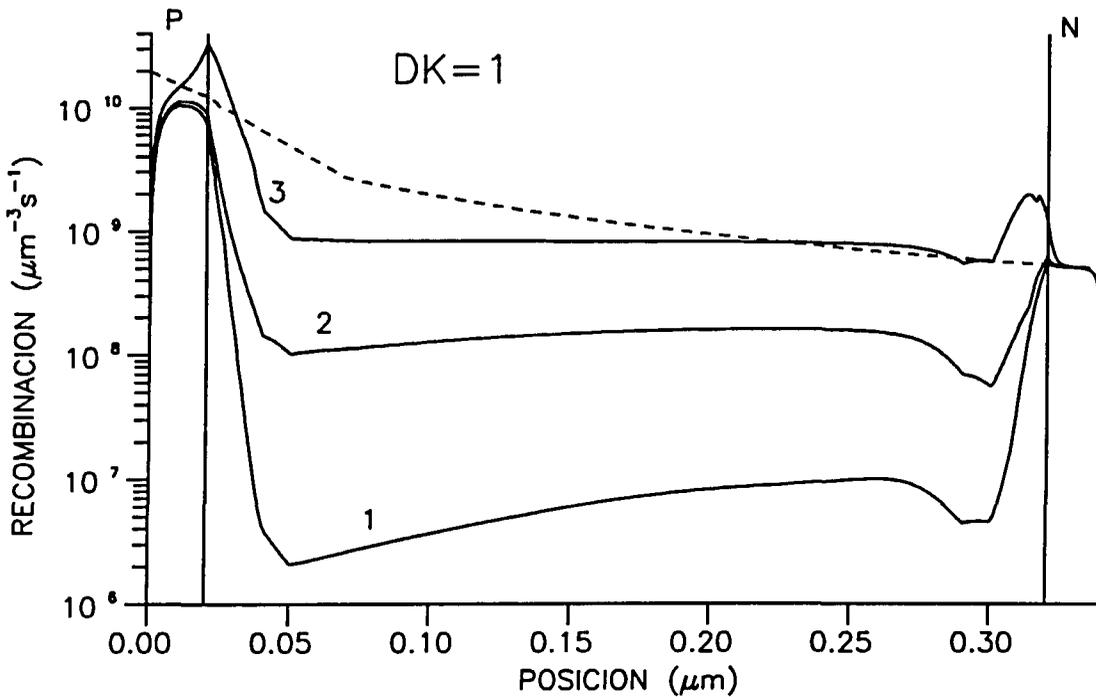


Fig. 6.36. *Idem* que en la fig. 6.35, pero para  $DK=1$ .

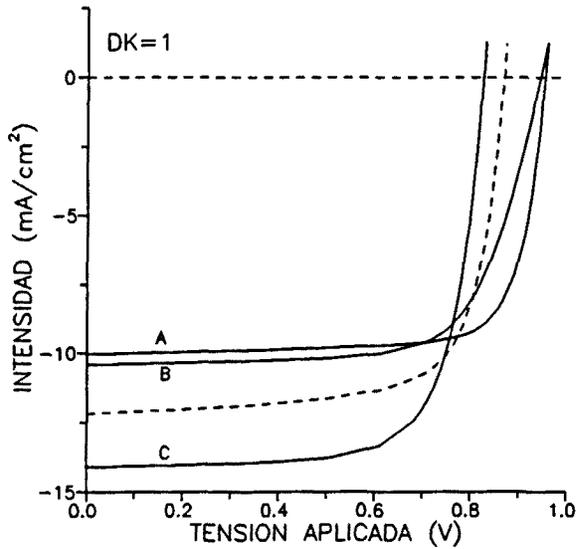


Fig. 6.37.

Característica V-I bajo iluminación AM1 de la estructura p-i-n con  $DK=1$  para varios casos:

- A: se reduce la movilidad de los minoritarios en las zonas dopadas.
- B: se reduce la movilidad de los minoritarios y mayoritarios.
- C: se reduce la movilidad de los mayoritarios en las zonas dopadas.

La línea discontinua representa la situación *normal* (movilidad constante).

El valor de la movilidad de los electrones y huecos en los estados extendidos del a-Si:H, incluso para el a-Si:H intrínseco, es un tema controvertido. Como se discutía en el Capítulo 1, no es posible una medida directa de esta magnitud (los experimentos de *tiempo de vuelo* sólo permiten determinar la *movilidad efectiva de arrastre*: ver el subapartado 1.1.1 en el Capítulo 1).

**Sección eficaz de captura de los defectos cargados:** La otra posibilidad para convertir la *zona p* en una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados es el aumento de la concentración de centros de recombinación o el aumento de la sección eficaz de captura de éstos (lo que, en principio, debería tener implicaciones similares en el aumento de la velocidad de recombinación). En cuanto al aumento de la concentración de defectos (es decir, el aumento de la concentración de centros de recombinación: básicamente *enlaces no saturados*) debe observarse que ya nos hemos situado en una situación límite: el caso  $DK=1$ . En estas condiciones la concentración de defectos es igual a la concentración de dopantes. Aumentar la concentración de defectos por encima de este valor tiene efectos drásticos en la posición del nivel de Fermi ( $E_F$ ): la condición de neutralidad eléctrica obliga a que  $E_F$  se sitúe hacia la mitad del gap en las zonas dopadas, por lo que el potencial de difusión del dispositivo debe reducirse de forma notable (en estas condiciones, la energía de activación de la conductividad del material dopado debería ser muy superior a lo observado experimentalmente). Sorprendentemente, incluso en la situación límite  $DK=1$ , la recombinación en la *zona p* no es suficiente para que ésta pueda considerarse una *zona de muerte* para los portadores libres fotogenerados en ella.

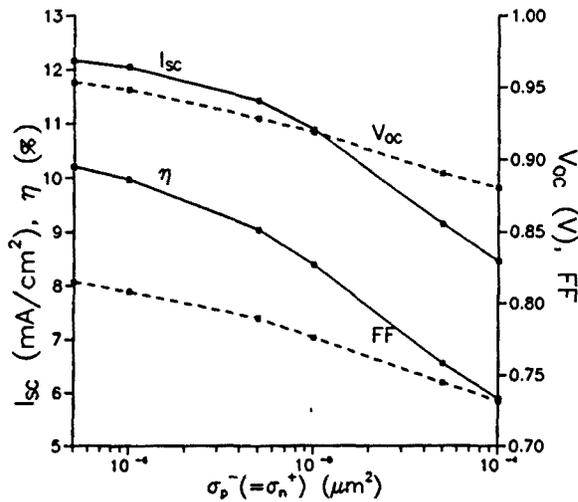


Fig. 6.38.

Parámetros fotoeléctricos calculados para la estructura p-i-n con  $DK=0.8$  bajo iluminación AM1, en función de la sección eficaz de captura de los defectos (*enlaces no saturados*) con carga eléctrica. La sección eficaz de captura de los defectos neutros se supone  $10^{-7} \mu\text{m}^2$ .

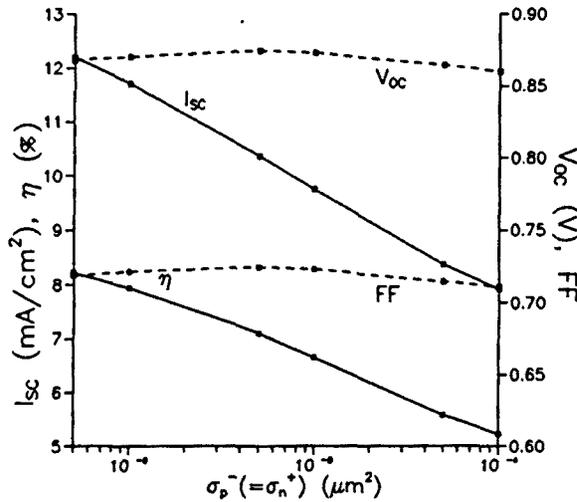


Fig. 6.39.

*Idem* que en fig. 6.38, para la estructura p-i-n con  $DK=1$ .

Por consiguiente, para lograr aumentar la recombinación en la zona  $p$ , sólo cabe la posibilidad de reajustar las secciones eficaces de captura de los defectos. Como se comentaba al inicio de este capítulo, la determinación experimental de las secciones eficaces de captura es un tema difícil. Existe bastante controversia sobre su valor en el a-Si:H, sobre todo, en cuanto a la sección eficaz de captura de los defectos con carga eléctrica (ver apartado 6.1.2). Hasta ahora, en todos los cálculos se han supuesto valores en el rango de lo reportado por R.A. Street (ver p.e. [Street, 1991]).

Mientras que la velocidad de recombinación en el material intrínseco está controlada por las secciones eficaces de captura de los defectos neutros, en el a-Si:H dopado son precisamente las secciones eficaces de los defectos con carga eléctrica las que determinan la recombinación (ver p.e [Shah *et al.*, 1992]). Por ejemplo, en el material tipo  $p$ , donde la

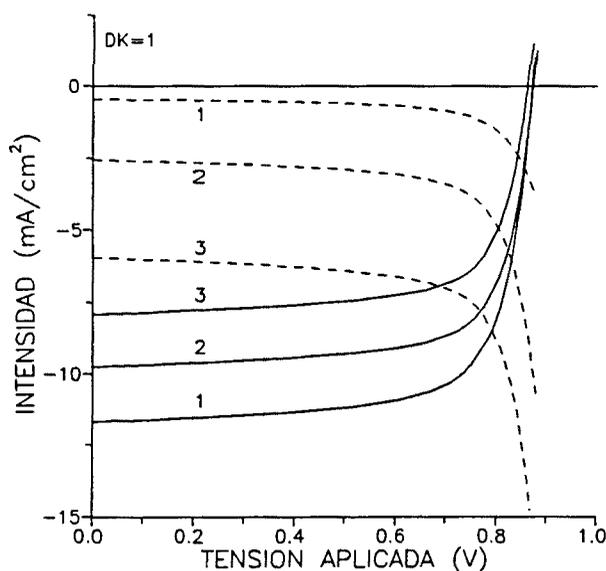


Fig. 6.40

Característica V-I bajo iluminación AM1 de la estructura p-i-n con  $DK=1$  para varios valores de la sección eficaz de captura de los defectos cargados:

- 1:  $\sigma_p^- = \sigma_n^+ = 10^{-6} \mu\text{m}^2$ .
- 2:  $\sigma_p^- = \sigma_n^+ = 10^{-5} \mu\text{m}^2$ .
- 3:  $\sigma_p^- = \sigma_n^+ = 10^{-4} \mu\text{m}^2$ .

La sección eficaz de captura de los defectos neutros es, en todos los casos:

$$\sigma_p^0 = \sigma_n^0 = 10^{-7} \mu\text{m}^2.$$

La línea discontinua representa la intensidad de recombinación.

mayoría de los defectos se encuentran cargados positivamente, Shah *et al.* demuestran que la velocidad de recombinación (la expresión general para la velocidad de recombinación inducida por los *enlaces no saturados* se deduce en el apartado 4.5) puede aproximarse por la siguiente expresión:

$$R \sim R_{DB} \sim n_f v_{th} \sigma_n^+ N_{DB} \quad [6.6]$$

donde  $n_f$  es la concentración de electrones libres (del exceso respecto a la situación de equilibrio),  $v_{th}$  es la velocidad térmica de los electrones libres,  $\sigma_n^+$  es la sección eficaz de captura de electrones de los defectos con carga positiva ( $D^+$ ) y  $N_{DB}$  es la concentración total de defectos. A continuación se discute la influencia de las secciones eficaces de captura de los defectos (*enlaces no saturados*) con carga eléctrica en el comportamiento fotoeléctrico del dispositivo.

En las figuras 6.38 y 6.39 se muestra, para los casos  $DK=.8$  y  $DK=1$ , la dependencia de los distintos parámetros fotoeléctricos, deducidos de la curva V-I bajo iluminación AM1, con la sección eficaz de captura de los defectos cargados. Se supone que el potencial de contacto  $U_c$  es 0 V y que la movilidad de los portadores se mantiene constante a lo largo de la célula solar. El resto de parámetros son los de la Tabla I. En dichas figuras se observa como el aumento de la sección eficaz de captura de los defectos significa la disminución del rendimiento de la célula solar de a-Si:H. Esta disminución se debe, básicamente, al empeoramiento de la intensidad en cortocircuito. Los otros parámetros de la característica V-I ( $V_{oc}$  y FF) se mantienen prácticamente constantes (sobre todo en el caso  $DK=1$ ). Con secciones eficaces de captura del orden de  $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$  (es decir, muy superiores a los valores supuestos habitualmente [Street, 1991]) se consiguen curvas V-I muy similares a las obtenidas experimentalmente en homouniones p-i-n de a-Si:H.

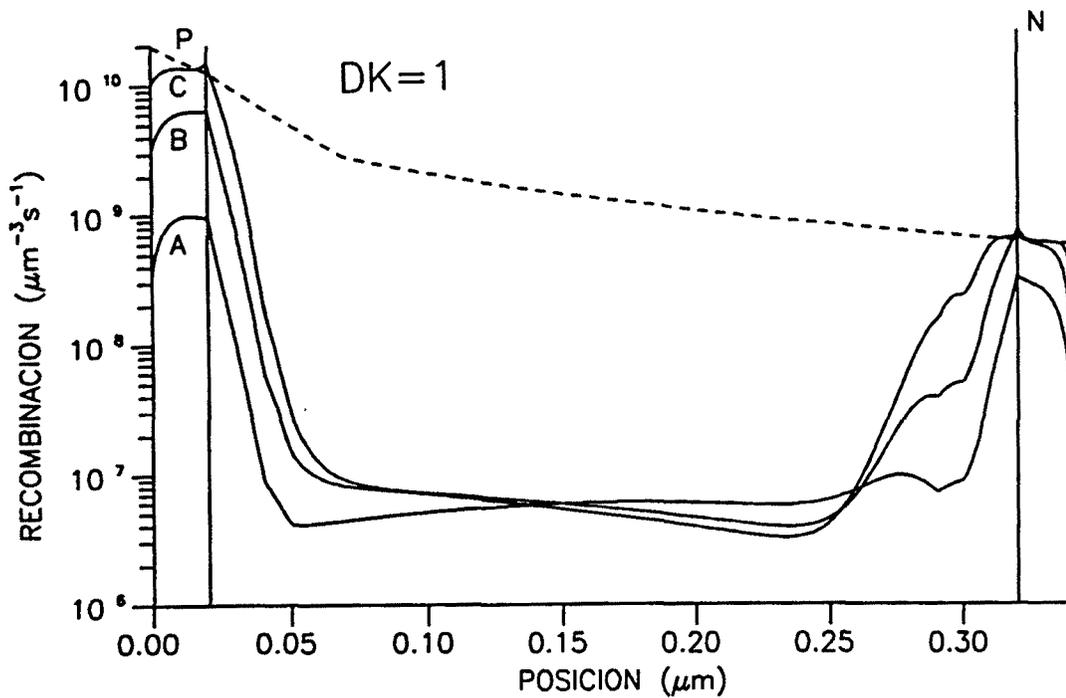


Fig. 6.41. Perfiles de velocidad de recombinación en la condición de cortocircuito, bajo iluminación AM1, para la estructura p-i-n con  $DK=1$  y para 3 valores de la sección eficaz de captura de los defectos cargados ( $\sigma_p^- = \sigma_n^+$ ):  $10^{-6}$  (A),  $10^{-5}$  (B) y  $10^{-4} \mu\text{m}^2$  (C). La línea discontinua es el perfil de generación de pares e-h.

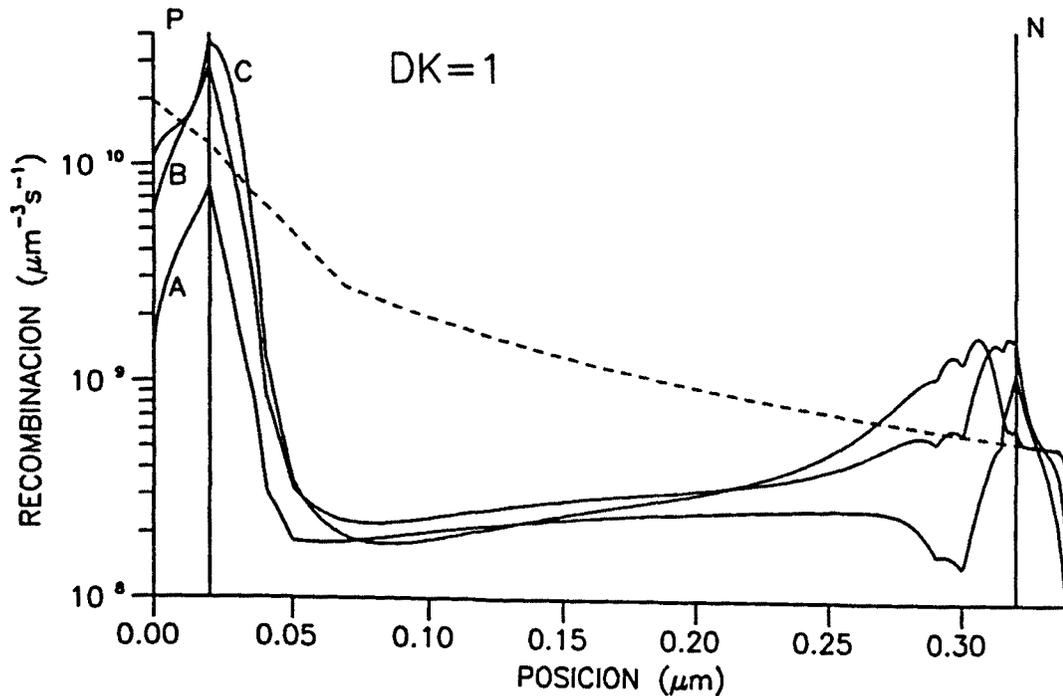


Fig. 6.42. *Idem* a la figura 6.41, para la condición de circuito abierto.

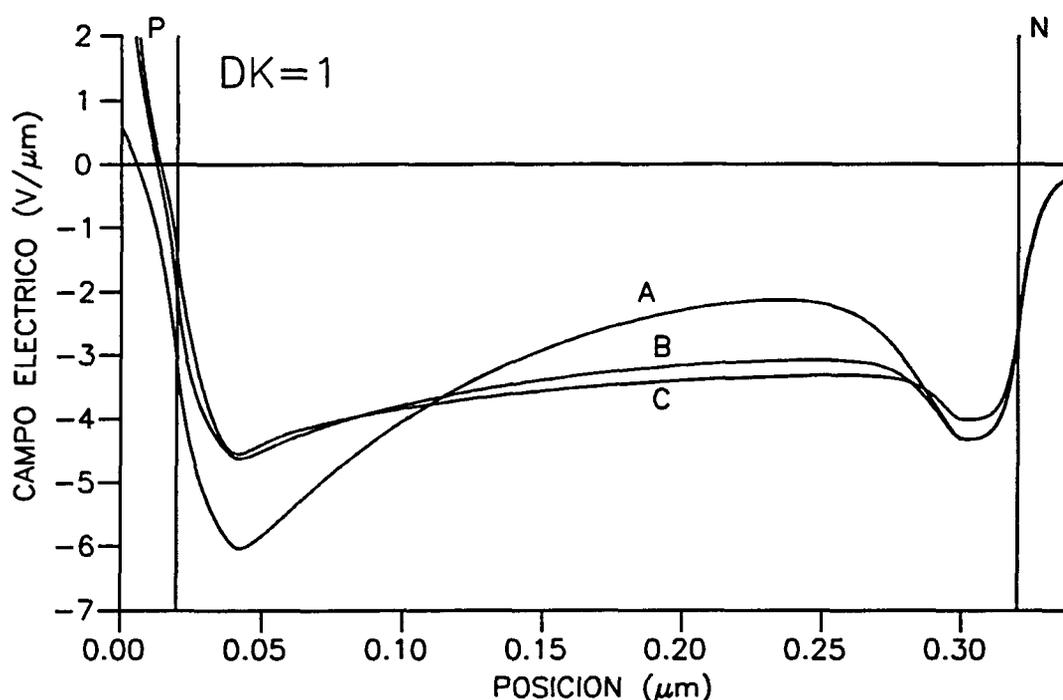


Fig. 6.43. Perfiles de campo eléctrico en la condición de cortocircuito, bajo iluminación AM1, para la estructura p-i-n con  $DK=1$ , para los mismos valores de la sección eficaz de captura de los defectos con carga eléctrica de la fig. 6.41.

La disminución de la  $I_{sc}$  es provocada por el aumento de los procesos de recombinación en la célula, que llegan a ser importantes incluso cuando no existe un potencial exterior aplicado (ver fig. 6.40). En la figura 6.41 se han representado los perfiles de velocidad de recombinación en la condición de cortocircuito, para varios valores de la sección eficaz de captura de los defectos cargados ( $10^{-14}$ ,  $10^{-13}$  y  $10^{-12}$   $\text{cm}^2$ ) y para el caso  $DK=1$ . El aumento de la sección eficaz de captura supone un aumento de la recombinación en las zonas dopadas, que llega a ser significativa (en comparación con la generación de portadores), sobre todo en la zona dopada  $p$ , donde la generación de pares  $e-h$  es más importante. En estas condiciones, la zona  $p$  llega a convertirse en una verdadera *zona de muerte* para los portadores fotogenerados.

En la figura 6.40, donde además de la curva  $V-I$  para los tres valores de la sección eficaz de captura, se muestra la evolución con la tensión aplicada de la intensidad de recombinación (para el caso  $DK=1$ ), puede comprobarse como el aumento de las secciones eficaces de captura acaba modificando el mecanismo que limita el valor de la  $V_{oc}$  (incluso a pesar de que el valor de la  $V_{oc}$  no cambia apreciablemente). Así, en este caso  $DK=1$ , para pequeños valores de la sección eficaz de captura, la  $V_{oc}$  está determinada básicamente por el aumento de la *corriente de difusión* con la polarización en directo la célula solar. Sin embargo, al aumentar el valor de la sección eficaz de los defectos cargados, la  $V_{oc}$  queda determinada por el aumento de la recombinación en la célula. En la figura 6.42., donde se muestran los perfiles de velocidad de recombinación en la condición de circuito abierto, puede observarse como el aumento de la velocidad de recombinación, en la condición de  $V_{oc}$ ,

se produce en las interfases *p-i* e *i-n* (sobre todo en la interfase *p-i* donde la generación de portadores es más importante).

En la figura 6.43 se muestra el perfil de campo en la condición de cortocircuito (bajo iluminación AM1) para los mismos tres valores de la sección eficaz de captura de las figuras 6.40-6.42, y para el mismo caso  $DK=1$ . Ya habíamos visto que en esta situación, en la que se suponen tantos defectos como átomos dopantes, los perfiles de campo eléctrico siguen un comportamiento *anómalo* en comparación con los resultados del caso  $DK < 1$  (la hipótesis más habitual en la simulación del funcionamiento de la estructura *p-i-n*). Ya sin potencial aplicado, la iluminación provocaba un aumento del campo eléctrico en la zona dopada *p*, el cual llegaba a invertir su signo (se hacía positivo) al polarizar en directo del dispositivo. Este fenómeno lo relacionábamos con el cambio de estado de ocupación de los defectos en la zona *p* debido a la iluminación y a la inyección de portadores con la polarización en directo. En la figura 6.43 puede comprobarse como este comportamiento *anómalo* del campo eléctrico en la zona *p* depende drásticamente del valor de la sección eficaz de captura de los defectos cargados. Para valores suficiente grandes, el campo eléctrico llega a invertirse en la zona *p* con sólo iluminar la célula, sin potencial exterior aplicado.

Por último, el cálculo de la respuesta espectral demuestra que la disminución de la  $I_{sc}$  con el aumento de la sección eficaz de captura de los defectos cargados se debe básicamente a la disminución de la respuesta de la célula a las longitudes de onda más corta. Es decir, como es de esperar cuando la zona *p* se comporta como una zona de *muerte* para los portadores. En la figura 6.44 se muestra la curva de eficiencia cuántica en oscuridad y bajo iluminación AM1 para dos valores de la sección eficaz de captura:  $\sigma_p^- = \sigma_n^+ = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  (es decir, como supusimos al inicio de este apartado: ver Tabla I) y para  $\sigma_p^- = \sigma_n^+ = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  (es decir, un valor 100 veces superior), en ambos casos se hace la hipótesis  $DK=1$ . Puede observarse como, en este último caso, la respuesta de la célula disminuye apreciablemente para las longitudes de onda más corta (y, de hecho, también para las longitudes de onda larga), obteniéndose valores que se ajustan mejor a lo observado experimentalmente en homouniones similares de a-Si:H.

**Resumen y conclusión:** El cálculo numérico de la característica V-I bajo iluminación AM1 de una homounión *p-i-n* de a-Si:H demuestra que deben revisarse algunos de los parámetros físicos usados comunmente para describir el material o el dispositivo. Utilizando la descripción más convencional, e incluso suponiendo que la concentración de defectos en el material dopado es igual a la concentración de dopantes, la respuesta de la célula solar para longitudes de onda corta resulta ser demasiado alta, lo que acaba traducándose en una intensidad en cortocircuito y un rendimiento también demasiado elevados en comparación con los resultados experimentales. Se demuestra que, en estas condiciones, la zona *p* (zona por donde incide la luz) no se comporta como una auténtica *zona de muerte* para los portadores generados en ella.

Se han analizado tres posibles factores que permiten ajustar mejor los resultados experimentales. En primer lugar se estudió el efecto de la existencia de una diferencia de potencial de contacto  $U_c$  entre el primer electrodo y el material *p*, lo que, de hecho, debe ocurrir si se consideran los valores de las funciones de trabajo del electrodo y el a-Si:H tipo

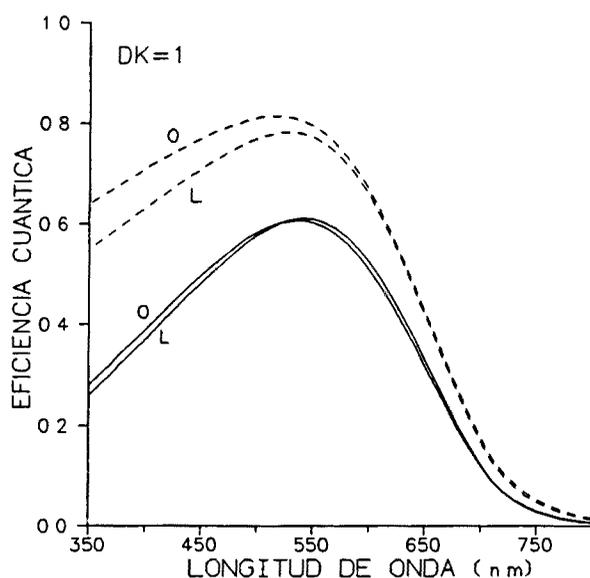


Fig. 6.44.

Eficiencia cuántica *externa* en oscuridad (O) y con una iluminación AM1 de fondo (L), para la estructura p-i-n con  $DK=1$ . Se supone dos casos (ver texto):  
 $\sigma_p^- = \sigma_n^+ = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  (línea discontinua)  
 $\sigma_p^- = \sigma_n^+ = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  (línea continua)

$p$  en la definición de las condiciones de contorno de la célula. Se demuestra que la existencia de  $U_c$  permitiría explicar el comportamiento de la zona  $p$  como una *zona de muerte*; aunque de una forma un tanto especial: la inversión del campo en dicha zona provoca que un porcentaje importante de portadores minoritarios (electrones) no lleguen a ser colectados en el contacto  $n$  con la consiguiente disminución de la fotocorriente. En segundo lugar se comprobó que la disminución de la movilidad eléctrica de los portadores *minoritarios* en el material dopado también permite explicar el resultado experimental. La disminución de la movilidad provoca el aumento de la velocidad de recombinación y, para valores suficiente bajos, puede llegarse a una situación en la que todos los pares e-h generados en la zona  $p$  acaban recombinando. Por último, se ha comprobado que el aumento de las secciones eficaces de captura de los defectos con carga eléctrica, un factor 100 sobre lo supuesto más habitualmente, también implica un aumento significativo de la recombinación en la zona  $p$  y, por consiguiente, un mejor ajuste con lo observado. En lo que sigue analizaremos nuevos aspectos del funcionamiento de la célula solar p-i-n de a-Si:H considerando, en general, esta última hipótesis. No obstante, debe tenerse presente que los otros factores analizados (y quizás algunos más sobre los que todavía podría especularse) pueden ser igualmente válidos y deberían tenerse en cuenta.

### C. Influencia de los parámetros geométricos.

En esta sección se analiza brevemente como afecta la variación de los espesores de la zona intrínseca y de la zona  $p$  al funcionamiento de la célula solar p-i-n de a-Si:H. No se estudia el efecto de variar el espesor de la zona  $n$ , que se supondrá siempre (como hasta ahora) de 200 Å: es de esperar que la variación de dicho espesor no afecte de forma significativa al comportamiento de la célula; en principio, la zona  $n$  no desempeña un papel *determinante* con tal que su espesor sea suficiente para mantener el potencial de difusión de la célula solar.

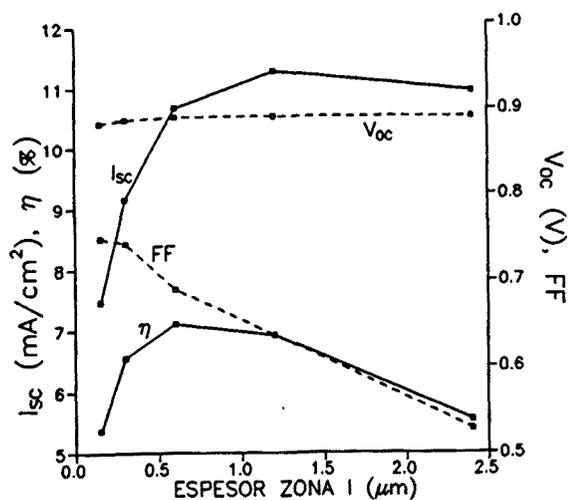


Fig. 6.45.

Parámetros fotoeléctricos calculados para la estructura p-i-n con  $DK=0.8$  bajo iluminación AM1, en función del espesor de la zona intrínseca (ver texto).

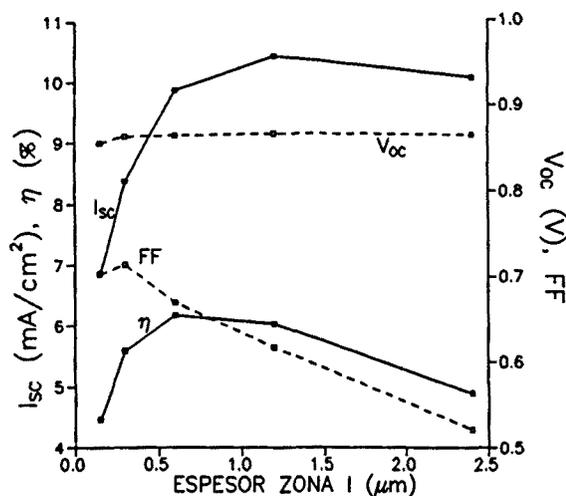


Fig. 6.46.

Idem que en fig. 6.45, para la estructura p-i-n con  $DK=1$ .

**Influencia del espesor de la zona intrínseca:** La zona intrínseca es la zona *activa* de la célula p-i-n de  $a\text{-Si:H}$ . En ella existe el campo eléctrico que permite la separación de los pares  $e\text{-}h$  fotogenerados y la creación de la fotocorriente. En una estructura p-i-n "*ideal*", es decir, sin estados de defecto que actúen como centros de recombinación, se vió que la zona *i* podía ser tan ancha como se quisiera. La única limitación venía impuesta por la absorción óptica: para espesores de la zona *i* muy grandes (superiores a la micra) prácticamente todo el flujo de fotones era absorbido y un aumento de dicho espesor ya no implicaba un aumento del rendimiento, el cual acababa saturándose. Sin embargo, la situación *real* es muy diferente. En el  $a\text{-Si:H}$  existen defectos (*enlaces no saturados*) que crean estados electrónicos en el centro del *gap*. En principio, los defectos actúan como centros de recombinación para los portadores libres fotogenerados y limitan el recorrido de éstos en la zona *i*. En un análisis simple, puede argumentarse que un portador fotogenerado

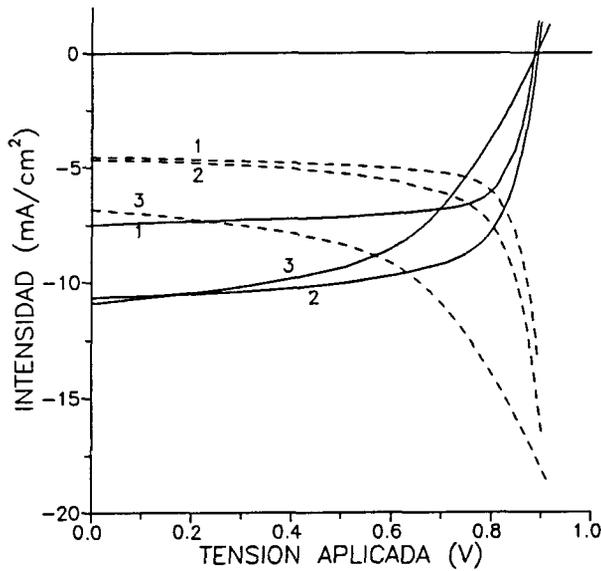


Fig. 6.47

Característica V-I bajo iluminación AM1 de la estructura p-i-n con  $DK=0.8$  para tres espesores de zona  $i$ :

- 1:  $0.15 \mu\text{m}$ .
- 2:  $0.60 \mu\text{m}$ .
- 3:  $2.40 \mu\text{m}$ .

La línea discontinua representa la intensidad de recombinación.

en la zona  $i$  sólo contribuye a la creación de fotocorriente cuando su *longitud de arrastre o colección* ( $l_c = E \cdot \mu \cdot \tau$ )<sup>7</sup> es superior a la anchura de la zona  $i$ . En el a-Si:H, debido a la presencia de los defectos electrónicos,  $l_c$  se reduce mucho en comparación con el caso "ideal" y puede ocurrir que incluso sea inferior a la anchura de la zona intrínseca. En estas condiciones el rendimiento de la célula debe disminuir drásticamente. Por lo tanto, en el diseño de una célula solar p-i-n de a-Si:H debe utilizarse una solución de compromiso: el espesor de la zona  $i$  debe ser suficiente ancho para permitir la absorción de un porcentaje importante de los fotones incidentes, pero no tanto que impida la colección de los portadores fotogenerados. Este tipo de consideraciones son muy importantes en el diseño de células de a-Si:H estables. Debido a la degradación del a-Si:H (es decir, el aumento de la concentración de defectos profundos debido al efecto SW) ocurre que el verdadero espesor óptimo de la zona  $i$  ( $\sim 0.3 \mu\text{m}$ ) debe ser inferior al espesor que permite obtener el mayor rendimiento en las condiciones iniciales, cuando la célula no se ha degradado ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ).

En las figuras 6.45 y 6.46 se muestran los parámetros fotoeléctricos, deducidos de la curva V-I bajo iluminación AM1, en función del espesor de la zona intrínseca. El espesor de la zona  $p$  se mantiene en  $200 \text{ \AA}$ . Como se ha comentado al principio de esta sección, los parámetros utilizados son los de la Tabla I salvo la sección eficaz de captura de los defectos cargados, que se han aumentado un factor 100 a fin de convertir la zona  $p$  en una zona de muerte para los portadores fotogenerados. En la figura 6.45 se muestra la evolución de los parámetros fotoeléctricos para el caso  $DK=.8$ , y en la figura 6.46 para el caso  $DK=1$ . Una primera consecuencia que se extrae de la comparación de dichas figuras es que la relación entre defectos y dopantes (el parámetro DK) apenas afecta a la dependencia de la curva V-I

<sup>7</sup> donde E es el campo eléctrico,  $\mu$  la movilidad y  $\tau$  el tiempo de vida medio del portador.

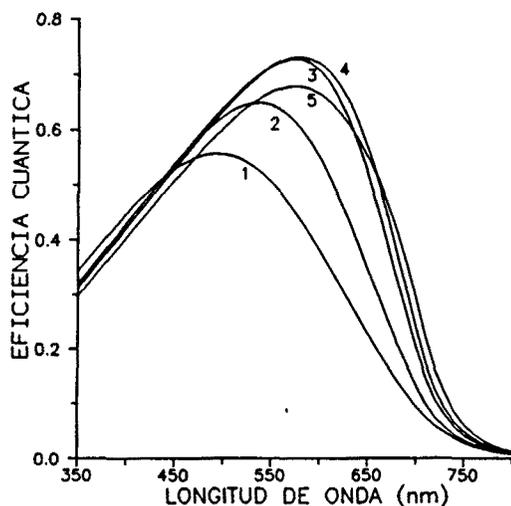


Fig. 6.48.

Curvas de eficiencia cuántica, con iluminación AM1 de fondo, calculadas para la estructura p-i-n con  $DK=.8$  y varios espesores de zona  $i$ :

- 1:  $0.15 \mu\text{m}$ .
- 2:  $0.30 \mu\text{m}$ .
- 3:  $0.60 \mu\text{m}$ .
- 4:  $1.20 \mu\text{m}$ .

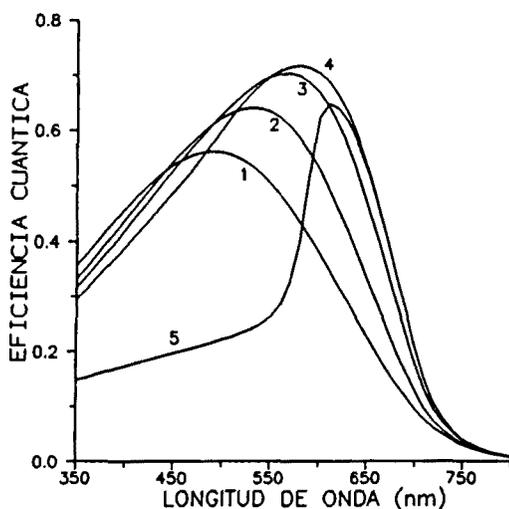


Fig. 6.49.

*Idem* que en fig. 6.48, pero sin iluminación AM1 de fondo.

con el espesor de la zona  $i$ <sup>8</sup>. En la figura 6.47 se muestran las curvas V-I (y la dependencia de la *intensidad de recombinación* con la tensión aplicada) para tres espesores de zona  $i$  de la célula con  $DK=.8$ .

Puede comprobarse como, a diferencia del caso "*ideal*", el rendimiento no aumenta *indefinidamente* con el espesor de la zona  $i$ , sino que existe un espesor *óptimo*, para el cual

<sup>8</sup> Esto no es del todo cierto para espesores de zona  $i$  muy pequeños ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ), donde se observa, para el caso  $DK=1$ , una disminución del factor de forma al disminuir el espesor de la zona  $i$ , al contrario de lo que ocurre en el caso  $DK=.8$ . Presumiblemente, para pequeños espesores de la zona  $i$  los perfiles de concentración de dopantes, y sus implicaciones en los perfiles de densidad de defectos, pueden influir de forma notable en el comportamiento de la célula solar.

el rendimiento es máximo. Espesores superiores implican la disminución de la eficiencia de la célula. Este espesor óptimo de la zona  $i$  es del orden de  $0.6 \mu\text{m}$ . Como ya se ha comentado, este valor dependerá de la densidad de defectos en la zona  $i$ . En el cálculo, se ha supuesto (como en todos los resultados presentados hasta ahora) que la densidad de defectos en la zona  $i$  es de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , es decir, el valor *típico* encontrado en muestras de a-Si:H intrínseco no degradado.

El rendimiento disminuye al aumentar la zona  $i$  por dos motivos. En primer lugar, a partir de cierto espesor ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) la intensidad en cortocircuito ( $I_{sc}$ ) disminuye, a pesar de que el flujo de fotones absorbido en la célula aumenta. Incluso sin potencial exterior aplicado, una fracción importante de los pares e-h generados en la zona  $i$  acaban recombinando y no llegan a ser colectados. En estas condiciones, la recombinación en el interior de la zona  $i$ , y no sólo en la zona  $p$ , determina y limita el valor de  $I_{sc}$  (ver p.e. las figuras 6.51 y 6.53). Sin embargo, el motivo principal del empeoramiento del rendimiento no es la disminución de la  $I_{sc}$ , sino la caída importante del factor de forma (FF) con el aumento del espesor de la zona  $i$  (ver fig. 6.45 y 6.46). En la figura 6.47 puede observarse como para grandes espesores de zona  $i$  ( $2.4 \mu\text{m}$ , en la fig. 5.47) existe una dependencia importante de la *intensidad de recombinación* con el potencial exterior aplicado y, por lo tanto, de la fotocorriente. Esto acaba traducándose en un FF muy inferior al obtenido con células de pequeño espesor de zona  $i$ . Por último, obsérvese que la tensión en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) calculada apenas depende de la anchura de la zona  $i$ .

En la figura 6.48 se muestra la respuesta espectral de la célula, bajo iluminación AM1, para varios espesores de la zona  $i$ . Se observa como para espesores superiores a la micra ya no se consigue una mejora significativa de la respuesta espectral a longitudes de onda larga (compárese con el caso "*ideal*": fig. 5.18), sino todo lo contrario, la eficiencia cuántica comienza a disminuir para una amplia zona del espectro, incluso para longitudes de onda poco absorbentes. Esta no es la única diferencia respecto al caso "*ideal*". Como vimos al inicio de este apartado, la presencia de los defectos provoca que la respuesta de la célula dependa de la intensidad de iluminación de fondo. Los cálculos demuestran que en este efecto influye de forma importante el espesor de la zona  $i$ . En la figura 6.49 se muestran las curvas de eficiencia cuántica para los mismos dispositivos de la figura 6.48, pero calculadas en oscuridad (es decir, sin iluminación de fondo). Obsérvese, por ejemplo, la disminución *drástica* de la respuesta a menores longitudes de onda que experimenta la célula con mayor espesor de zona  $i$  ( $2.4 \mu\text{m}$ ). Para entender este comportamiento, obsérvese las figuras 6.50 y 6.52, donde se muestran para una célula "*delgada*" ( $0.15 \mu\text{m}$  de zona  $i$ ) y una célula "*gruesa*" ( $1.2 \mu\text{m}$  de zona  $i$ ) los perfiles de campo eléctrico en oscuridad y bajo iluminación en distintas condiciones de operación: aunque la escala utilizada en la fig. 6.52 no permite apreciarlo con claridad, podría comprobarse como el campo eléctrico en el interior de la zona  $i$  de la célula "*gruesa*" es prácticamente nulo en oscuridad; la iluminación AM1 modifica los perfiles de carga atrapada en los defectos y, por consiguiente, el perfil de campo eléctrico, que aumenta ligeramente en el interior de la zona  $i$ . Este aumento es suficiente para que mejore la respuesta de la célula apreciablemente respecto al caso en oscuridad.

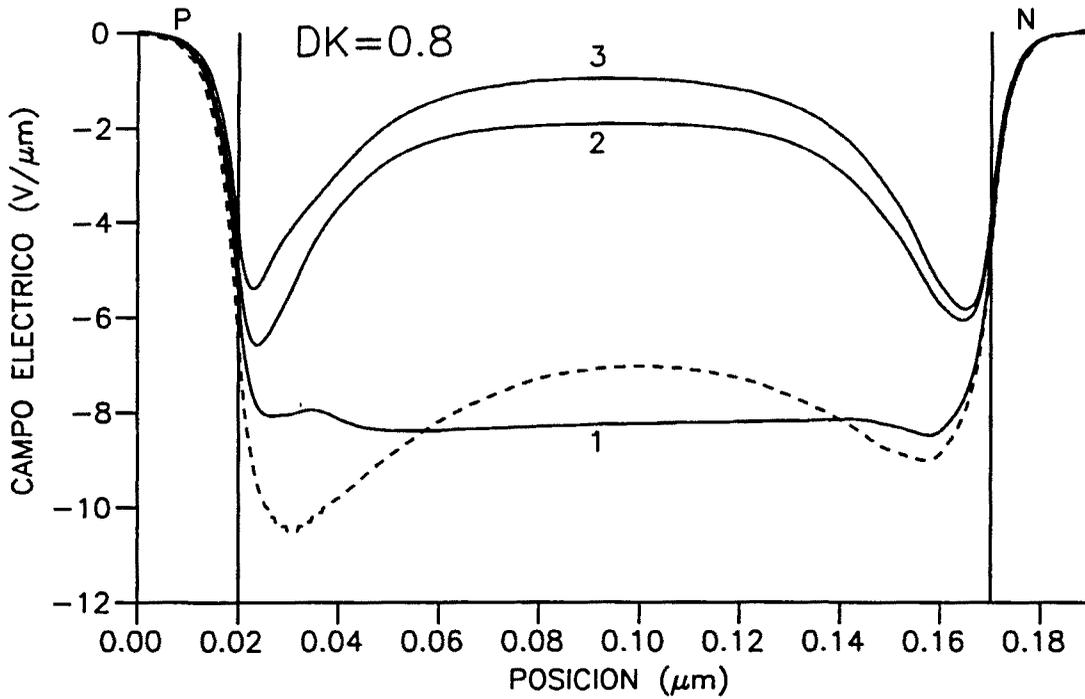


Fig. 6.50. Perfil de campo eléctrico en la condición de cortocircuito (1), máxima potencia (2) y circuito abierto (3), bajo iluminación AM1, para la estructura p-i-n con  $DK=.8$  y un espesor de zona *i* de  $0.15 \mu\text{m}$ . La línea discontinúa representa el perfil de campo en equilibrio (en oscuridad y sin potencial exterior aplicado).

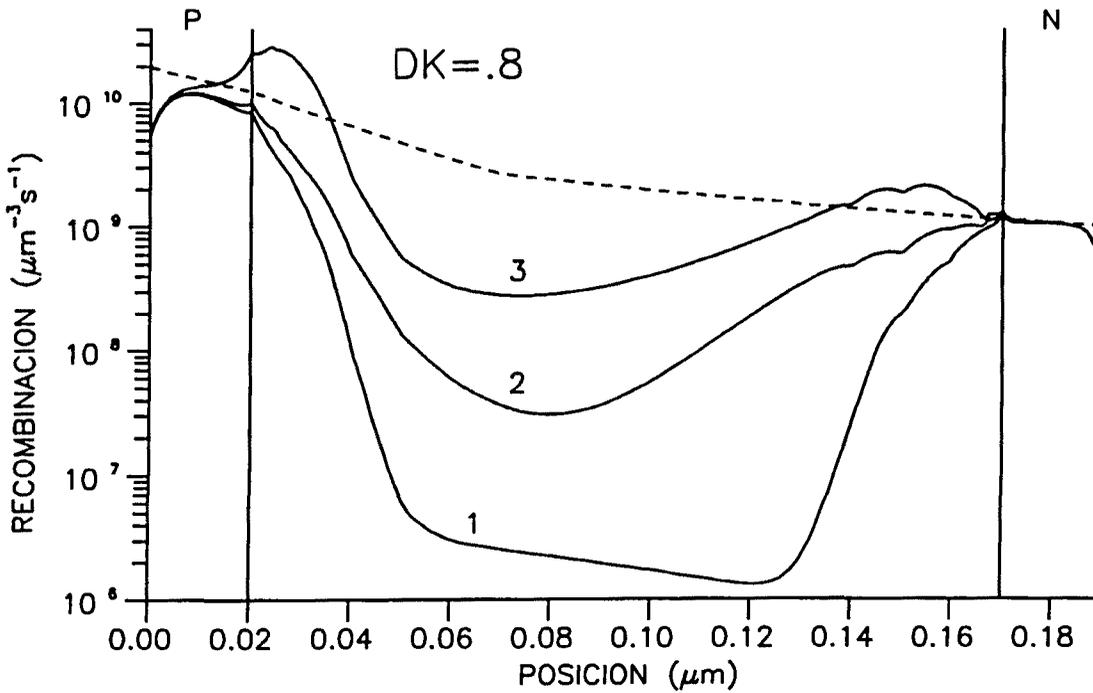


Fig. 6.51. Perfiles de velocidad de recombinación para la célula de la fig. 6.50.

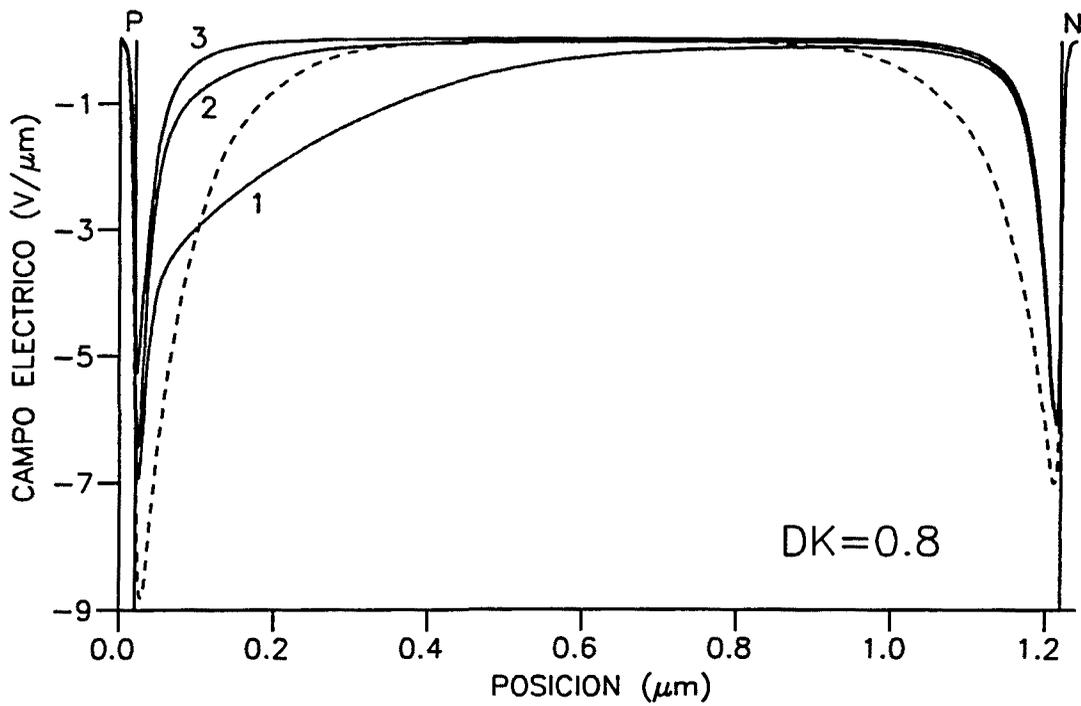


Fig. 6.52. Perfil de campo eléctrico en las tres condiciones de operación de la célula solar, bajo iluminación AM1, para la estructura p-i-n con  $DK = .8$  y un espesor de zona  $i$  de  $1.2 \mu\text{m}$ . La línea discontinua representa el perfil de campo en equilibrio.

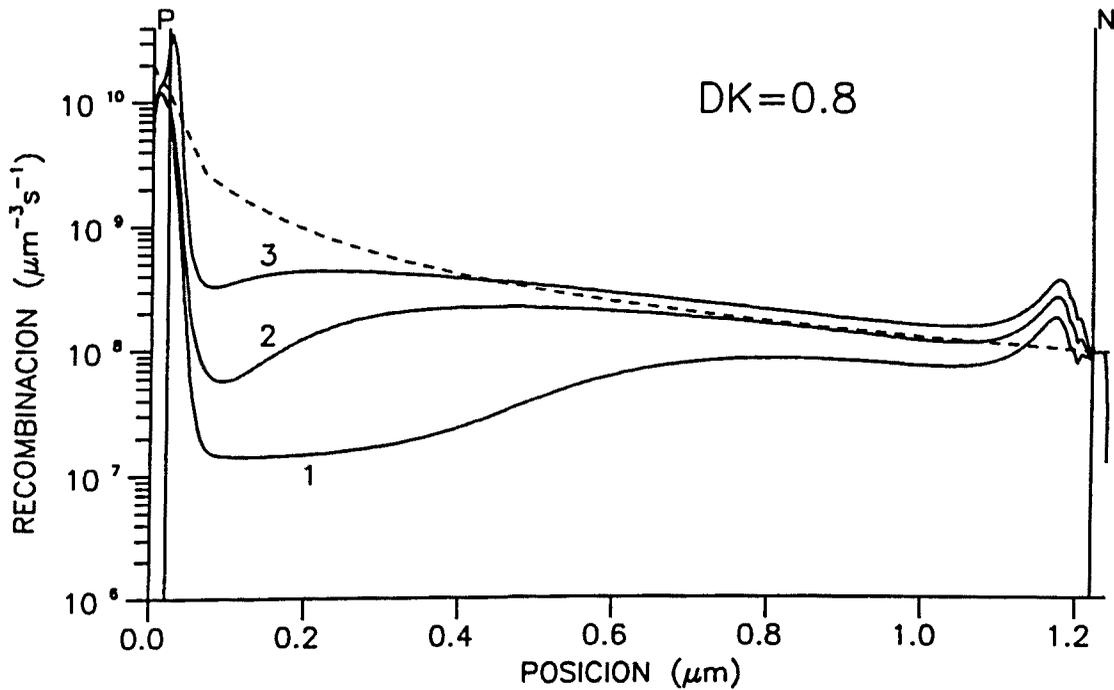


Fig. 6.53. Perfiles de velocidad de recombinación para la célula de la fig. 6.52.

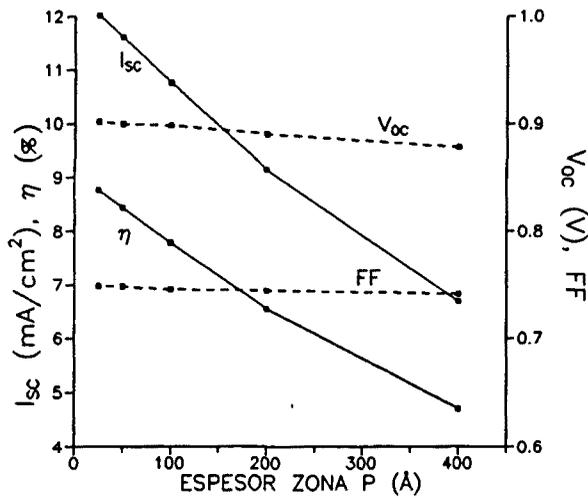


Fig. 6.54.

Parámetros fotoeléctricos calculados para la estructura p-i-n con  $DK=.8$  bajo iluminación AM1, en función del espesor de la zona  $p$  ( $U_c = 0$  V).

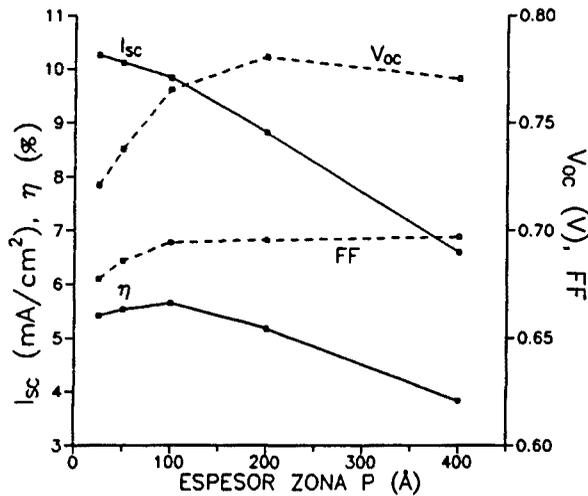


Fig. 6.55.

*Idem* que en fig. 6.55, con una diferencia de potencial de contacto en la zona  $p$ :  $U_c = 0.4$  V.

**Influencia del espesor de la zona  $p$ :** La zona  $p$  desempeña un papel importante en el comportamiento de la célula solar de *a*-Si:H, ya que es a través de ella por donde incide la luz en el dispositivo. Ya hemos discutido con cierto detalle que la zona  $p$  en una homounión p-i-n de *a*-Si:H se comporta como una *zona de muerte* para los portadores generados en ella (por este motivo nos hemos visto *obligados* a aumentar la sección eficaz de captura de los defectos con carga eléctrica) y, por ello, interesa que el espesor de la zona  $p$  sea lo más pequeño posible. Sin embargo, no podemos reducir indefinidamente el espesor de la zona  $p$ . Necesariamente llegará un momento en que su espesor será insuficiente para mantener el *potencial de difusión* de la célula: en principio, ésto ocurrirá cuando el espesor de la zona  $p$  sea inferior a la anchura de la zona de carga espacial.

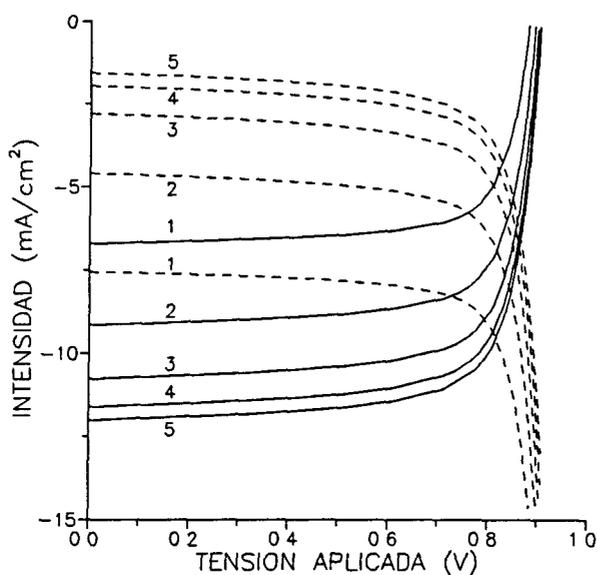


Fig. 6.56

Característica V-I bajo iluminación AM1 de la estructura p-i-n con  $DK=0.8$  para varios espesores de zona  $p$ , suponiendo  $U_c = 0V$ :

- 1: 400 Å.
- 2: 200 Å.
- 3: 100 Å.
- 4: 50 Å.
- 5: 25 Å.

La línea discontinua representa la intensidad de recombinación.

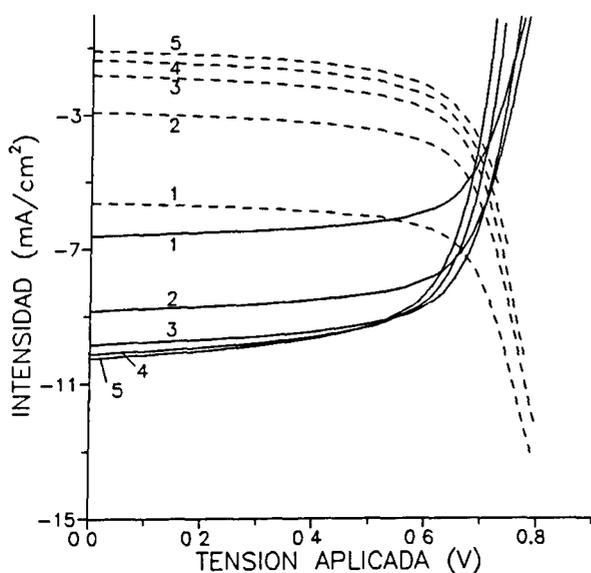


Fig. 6.57

Idem que la fig. 6.56, pero suponiendo  $U_c = +0.4 V$ .

En la figura 6.54 se muestra la dependencia de los parámetros fotoeléctricos de la célula solar, calculados para una iluminación AM1, con el espesor de la zona  $p$  (se supone  $DK=.8$ ). Se obtiene un resultado que puede parecer sorprendente: la reducción del espesor de la zona  $p$  (se ha supuesto una variación de 400 a 25 Å) siempre implica una mejora del rendimiento. Tanto la  $V_{oc}$  como el FF de la célula apenas dependen del valor del espesor de la zona  $p$ . Incluso, la  $V_{oc}$  disminuye, aunque muy ligeramente, al aumentar dicho espesor. Por otra parte, la  $I_{sc}$  siempre aumenta al disminuir el espesor de la zona  $p$ , debido a la mayor absorción de fotones en la zona  $i$ . Como resultado final, se obtiene que el rendimiento de la

célula siempre aumenta al disminuir la anchura de la zona  $p$ . La explicación de este comportamiento hay que buscarla en la forma de definir las condiciones de contorno. A medida que disminuimos el espesor de la zona  $p$ , y este comienza a ser comparable al espesor de la zona de carga espacial de la unión  $p$ - $i$ , la hipótesis de neutralidad eléctrica en los contactos puede dejar de tener sentido. En esta situación habría que recurrir, como ya se ha comentado en más de una ocasión, a las condiciones de contorno basadas en la diferencia entre las funciones de trabajo del metal y el semiconductor. Esto es equivalente a tener en cuenta la existencia de una diferencia de potencial de contacto  $U_c$  entre el metal y el semiconductor.

En la figura 6.55 se muestra la evolución de los parámetros fotoeléctricos con el espesor de la zona  $p$  cuando se supone que entre el metal y el semiconductor existe una diferencia de potencial de contacto de 0.4 V. El comportamiento encontrado es muy diferente al mostrado en la figura 6.54 (donde, de hecho, se está haciendo la hipótesis  $U_c=0$  V). Para espesores de zona  $p$  inferiores a 200 Å la  $V_{\infty}$  comienza a disminuir con el espesor (y también FF). Puede comprobarse que, en estas condiciones, cuando la anchura de la zona  $p$  es suficiente delgada, la  $V_{\infty}$  está limitada por la corriente de difusión al polarizar en directo la célula. En la figura 6.57 puede observarse como, para espesores de zona  $p$  inferiores a 200 Å, la *intensidad de recombinación* calculada en la condición de circuito abierto es inferior a la generación total de portadores en la célula. Esto no ocurría en el caso anterior, para  $U_c = 0$  V (ver fig. 6.56), donde la  $V_{\infty}$  *siempre* estaba determinada por la *intensidad de recombinación*.

La disminución de  $V_{\infty}$  está relacionada con el menor *potencial de difusión* ( $V_{bi}$ ) en el dispositivo para pequeños espesores de la zona  $p$ . En la figura 6.58, donde se representan los perfiles de potencial eléctrico, bajo iluminación AM1 y sin un potencial exterior aplicado, para los dos casos:  $U_c=+0.4$  V y  $U_c=0$  V, puede comprobarse como  $V_{bi}$  (definido como la máxima diferencia de potencial a lo largo de la estructura, y no como la diferencia de potencial entre los contactos) depende, cuando se supone la existencia de  $U_c$ , del espesor de la zona  $p$ . Lo que no ocurre si  $U_c$  es igual a 0 V (obsérvese que en este caso el *potencial de difusión* es igual a la diferencia de potencial entre los contactos). Por otra parte, la disminución de  $V_{bi}$  también provoca un cambio de la dependencia de  $I_{sc}$  con la anchura de la zona  $p$ . Como se observa en la figura 6.55, o en la figura 6.57, al disminuir dicha anchura (aproximadamente a partir de 100 Å), el valor de  $I_{sc}$  comienza a saturarse. Este comportamiento puede explicarse por el aumento del flujo de portadores minoritarios fotogenerados en la zona  $p$  que no llegan a ser colectados debido a su difusión hacia el contacto  $p$ . Como resultado final, se encuentra que, si admitimos la existencia de  $U_c$  (y de hecho esto es lo que ocurre si se tienen en cuenta las diferentes funciones de trabajo del  $\text{SnO}_2$  y el  $\alpha$ -Si:H, $p$ ), existe un espesor óptimo de la zona  $p$  para el cual el rendimiento de la célula es máximo.

En la figura 6.59 y 6.60 se muestran las curvas de eficiencia cuántica para varios espesores de zona  $p$ , calculadas para  $U_c=0$  V y  $U_c=0.4$  V. En ambos casos se observa como la respuesta de la célula para longitudes de onda corta disminuye drásticamente cuando aumenta el espesor de la zona  $p$ ; lo que es lógico que ocurra cuando la zona  $p$  se comporta como una *zona de muerte*. Sin embargo la evolución de la curva de eficiencia cuántica con el espesor de la zona  $p$  es diferente según se considere  $U_c=0$  V o  $U_c=0.4$  V. En el primer

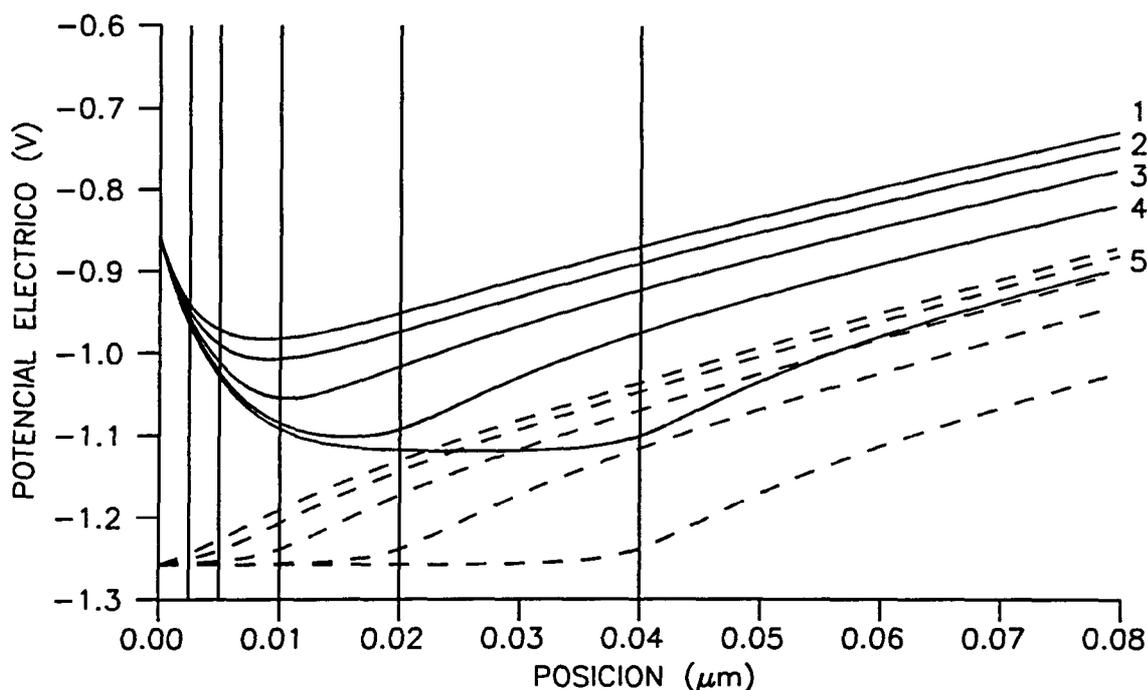


Fig. 6.58. Perfiles de potencial eléctrico en la unión  $p-i$ , en la condición de cortocircuito bajo iluminación AM1, para células solares de a-Si:H con distinto grosor de zona  $p$ : 25 Å (1), 50 Å (2), 100 Å (3), 200 Å (4) y 400 Å (5). En línea continua se representa el caso  $U_c = +0.4$  V, y en línea discontinua el caso  $U_c = 0$  V. (ver texto).

caso la respuesta espectral aumenta de forma importante al disminuir el espesor, mientras que en el segundo caso tiende a saturarse: debido al aumento de las pérdidas por *difusión*, en sentido contrario al campo, de los portadores fotogenerados (por el mismo motivo tiende a saturarse el valor de  $I_{sc}$ ). También puede observarse como, en este último caso y para pequeños espesores de zona  $p$ , la respuesta espectral de la célula es más sensible a la iluminación de fondo.

### 6.3.3. Respuesta espectral bajo polarización eléctrica.

A lo largo de este capítulo hemos ido comprobando la complejidad del problema que estamos tratando: existe una gran controversia en cuanto al valor de muchos de los parámetros que definen la estructura  $p-i-n$  de a-Si:H; y distintas hipótesis sobre los valores de dichos parámetros puede llevar a interpretaciones muy diferentes de la operación de la célula. La caracterización detallada del dispositivo y la comparación con los resultados de la simulación debería permitir esclarecer el problema. En este sentido, el análisis de la influencia de la tensión aplicada en la respuesta espectral complementa la caracterización fotoeléctrica del dispositivo y, mediante la simulación del experimento, debería ser posible sacar conclusiones más precisas sobre las distintas hipótesis en la definición de la célula de a-Si:H.

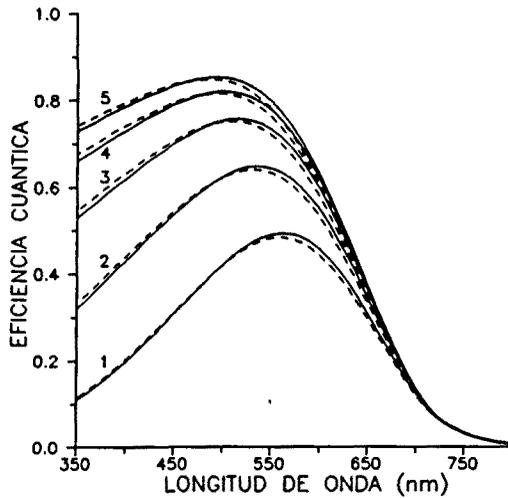


Fig. 6.59

Curvas de eficiencia cuántica en oscuridad (línea discontinua) y con una iluminación AM1 de fondo (línea continua), calculadas para la estructura p-i-n con  $U_c = 0$  V y para varios espesores de zona p:

- 1: 400 Å.
- 2: 200 Å.
- 3: 100 Å.
- 4: 50 Å.
- 5: 25 Å.

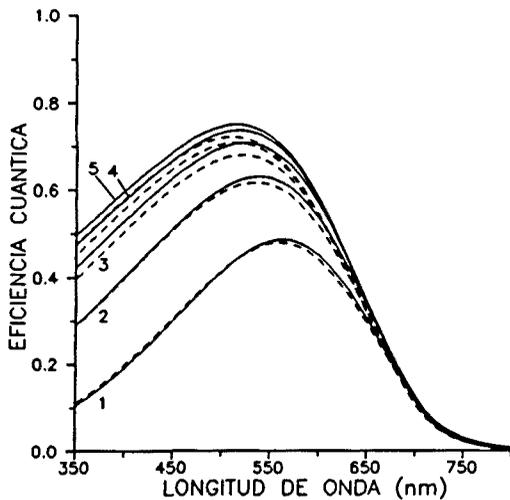


Fig. 6.60.

*Idem* que en fig. 6.59, pero para  $U_c = +0.4$  V.

En este subpartado mostramos los resultados obtenidos en el cálculo de la respuesta espectral en función de la tensión aplicada en una célula p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I: para convertir la zona p en zona de muerte para los portadores fotogenerados consideramos las secciones eficaces de captura ampliadas un factor 100 para los defectos con carga eléctrica, y suponemos  $DK = .8$ , lo que permite, como hemos discutido en más de una ocasión, mantener razonablemente la hipótesis de neutralidad eléctrica en los contactos.

**Característica V-I en oscuridad:** Nuestro interés se centra básicamente en la evolución de la respuesta espectral al polarizar *en directo* el dispositivo. Conviene comprobar cual es el comportamiento eléctrico de la célula p-i-n en estas condiciones. En la figura 6.61 se muestra el resultado que se obtiene al simular la característica V-I en oscuridad para diodos p-i-n con diferente espesor de zona intrínseca.

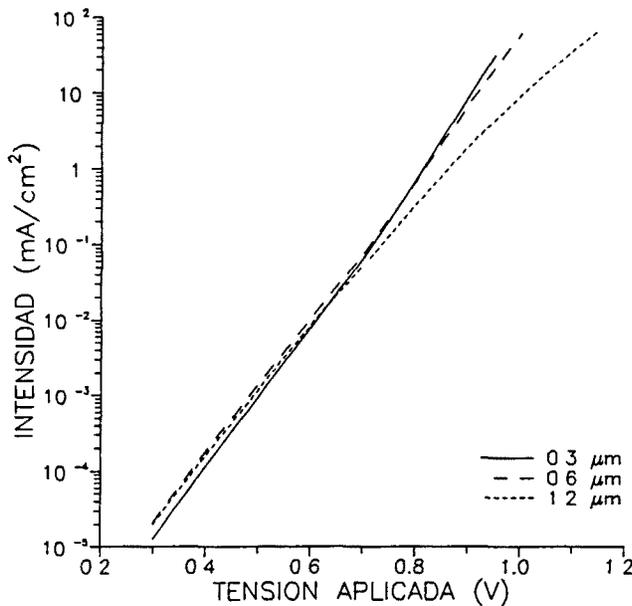


Fig. 6.61

Característica V-I en oscuridad y en *directo* para estructuras p-i-n con diferente espesor de zona *i* y DK=0.8.

A diferencia del caso *ideal* (ver apartado 5.3.1) puede comprobarse que el comportamiento de la célula p-i-n al ser polarizada en *directo* está determinado por la recombinación inducida por los defectos en el volumen del dispositivo: si se representase en la figura 6.61 la *intensidad de recombinación* en función de la tensión aplicada podríamos comprobar que, para cualquier tensión aplicada, es prácticamente idéntica a la intensidad total. En *directo*, la intensidad depende de forma exponencial con la tensión aplicada; sin embargo, esta dependencia varía según el rango de tensión considerado. En la figura 6.62 se muestra el *factor de idealidad n* deducido del ajuste exponencial ( $I=I_0 \exp[qV/nKT]$ ) en distintas zonas de las características V-I de la figura 6.61. Para pequeñas tensiones aplicadas

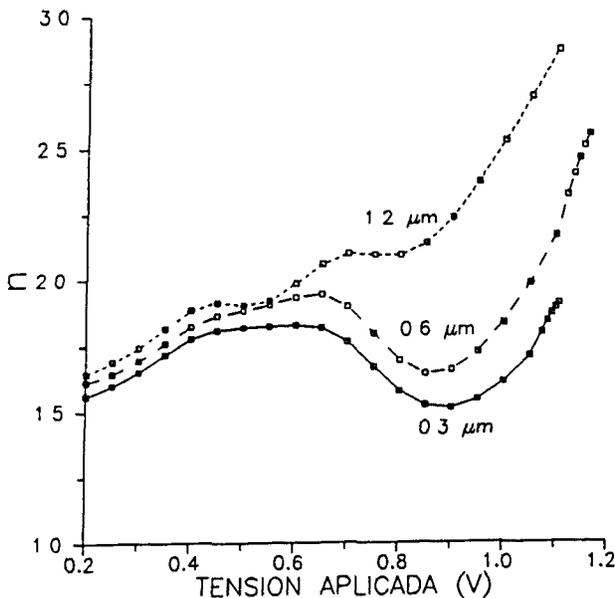


Fig. 6.62

Factor de idealidad *n* deducido del ajuste  $I=I_0 \exp[qV/nKT]$  en distintos puntos de la característica V-I en oscuridad de estructuras p-i-n con diferente espesor de zona *i* (ver fig. 6.61).

( $V < \sim 0.6V$ ) se encuentran valores de  $n$  en el rango de 1.5-2.0. El valor de  $n$  aumenta con el espesor de la zona intrínseca. Para mayores tensiones,  $n$  alcanza valores superiores a 2 y aumenta con la tensión aplicada: en esta zona se logra un mejor ajuste mediante una ley del tipo  $I \approx V^m$ , donde  $m$  es del orden de 10. En general, este comportamiento reproduce de forma bastante aceptable lo observado experimentalmente en homouniones p-i-n de a-Si:H (ver p.e. [Puigdollers, 1994]).

Para llegar a interpretar el comportamiento eléctrico de la célula p-i-n podría recurrirse a los perfiles de las distintas magnitudes físicas: en particular, en las figuras 6.62 y 6.63 se muestra la evolución del perfil de campo eléctrico con la tensión aplicada, en las figuras 6.64 y 6.65 la evolución del perfil de velocidad de recombinación y en las figuras 6.66 y 6.67 la evolución de los pseudo-potenciales de Fermi (es decir: las concentraciones de electrones y huecos), para la célula *delgada* (con  $0.3 \mu\text{m}$  de zona *i*) y la *gruesa* (con  $1.2 \mu\text{m}$  de zona *i*). En equilibrio (sin un potencial exterior aplicado) el campo eléctrico es máximo en la interfase *p-i* (ver fig. 6.62). De hecho, el diodo p-i-n de a-Si:H puede entenderse formado por dos barreras de potencial: una cerca de la interfase *p-i* y otra en la interfase *i-n*, conectadas por el volumen de la zona intrínseca. A 0V, y para pequeñas tensiones aplicadas, la mayor barrera se localiza en la interfase *p-i* (donde el campo eléctrico es máximo). En estas condiciones, la característica V-I está determinada por dicha barrera; a medida que la célula es polarizada en directo las alturas de las barreras tienden a igualarse.

A más altas tensiones aplicadas, el campo eléctrico invierte su signo en el interior de la zona intrínseca. El espesor de la zona *i* influye de forma notable en ésta evolución del campo: obsérvese como en la célula con  $0.3 \mu\text{m}$  de zona *i* la inversión del campo se produce para tensiones relativamente altas (superiores a 0.8 V), mientras que en la célula más gruesa, con  $1.2 \mu\text{m}$  de zona *i*, la inversión del campo se produce apenas comienza a polarizarse el dispositivo en directo. Obsérvese que en esta última célula el campo eléctrico prácticamente es nulo en el interior de la zona *i* cuando no existe potencial aplicado, es decir, ya en la situación de equilibrio electrónico.

Además de la inversión del campo en la zona *i*, la aplicación de elevadas tensiones en directo también provoca la inversión del campo en la zona *p*. Este efecto, que es mucho más acusado en el dispositivo *delgado* (ver fig. 6.62), debe relacionarse con el cambio del estado de carga de los defectos en la zona *p* debido a la inyección de electrones desde la zona *n* (ver figuras 6.66 y 6.67), lo que acaba provocando la inversión del campo eléctrico en dicha zona *p*.

**Respuesta espectral en función de la tensión aplicada:** El siguiente paso consiste en comprobar cual es la respuesta de la célula cuando, estando sometida a una tensión eléctrica, se hace incidir sobre ella un haz de fotones de determinada longitud de onda. En el apartado 5.4.4 se analizó el caso de un diodo p-i-n sin defectos electrónicos. En aquella ocasión se discutió la relación entre el potencial de transición ( $V_T$ ), que caracteriza el cambio de régimen de fotocorriente *primaria* a *secundaria* (la respuesta espectral invierte su signo) con las distintos potenciales *característicos* del diodo: el *potencial de difusión* o *equilibrio* ( $V_{bi}$ ) y el *potencial de inversión de campo* ( $V_F$ ). Pudo comprobarse que las curvas de eficiencia cuántica *interna* (normalizadas respecto a su valor para una tensión aplicada en inverso) se cruzaban en un único punto que correspondía al potencial  $V_F$ : es decir, en una

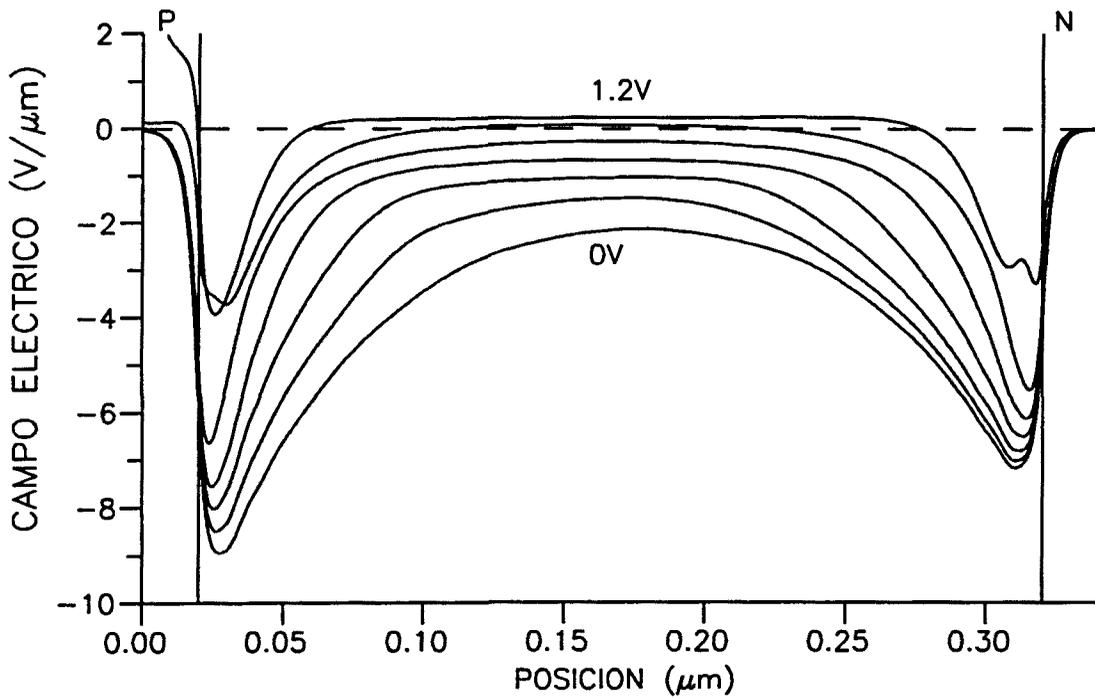


Fig. 6.62. Perfiles de campo eléctrico para varias tensiones aplicadas en directo (de 0 a 1.2 V en incrementos de 0.2 V) en la estructura p-i-n con  $DK = .8$  y un espesor de zona  $i$  de  $0.30 \mu\text{m}$ .

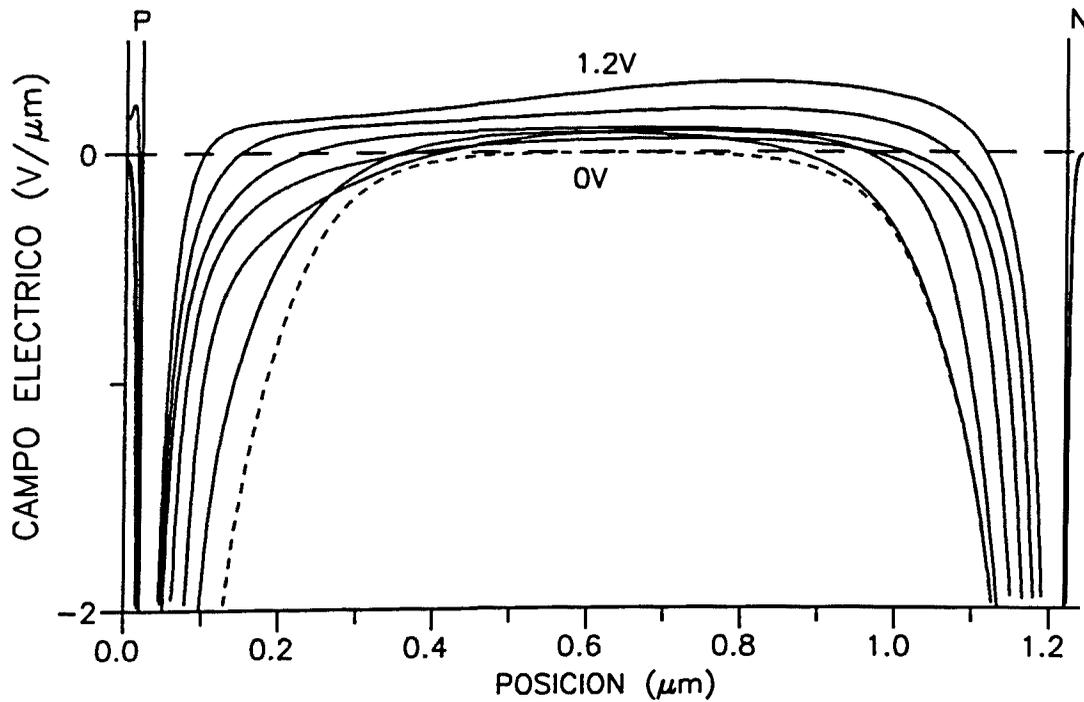


Fig. 6.63. *Idem* que la fig. 6.62 para la célula p-i-n con  $1.2 \mu\text{m}$  de zona  $i$ .

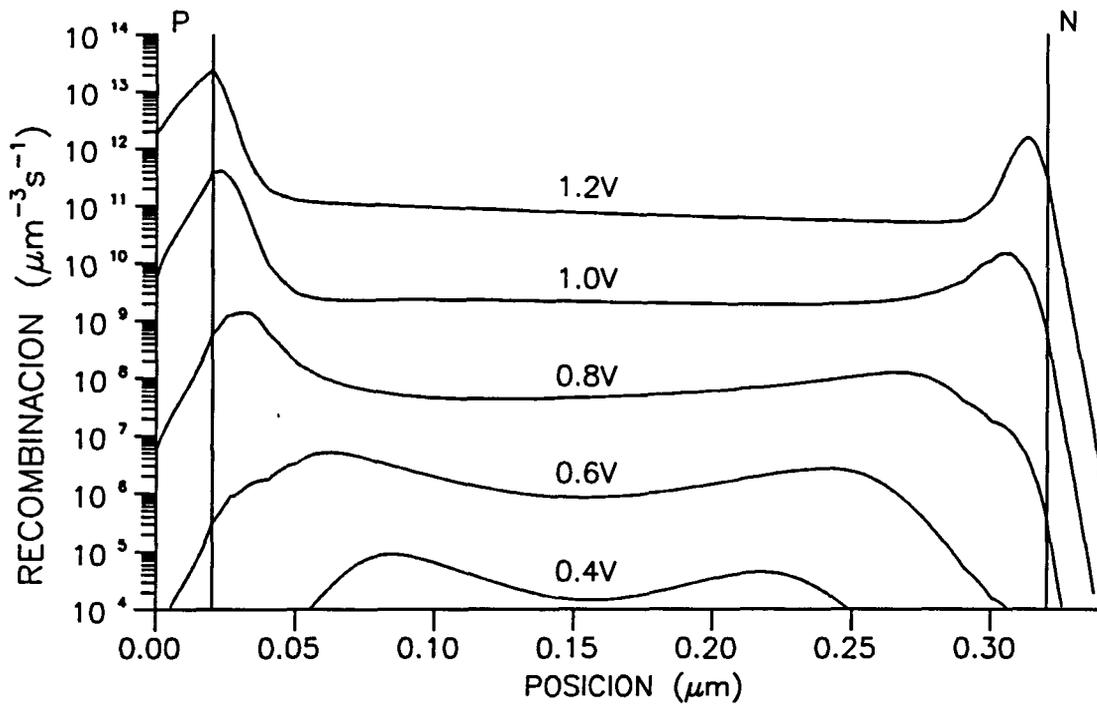


Fig. 6.64. Perfiles de velocidad de recombinación para varias tensiones aplicadas en directo en la estructura p-i-n con  $DK = .8$  y un espesor de zona  $i$  de  $0.30 \mu\text{m}$ .

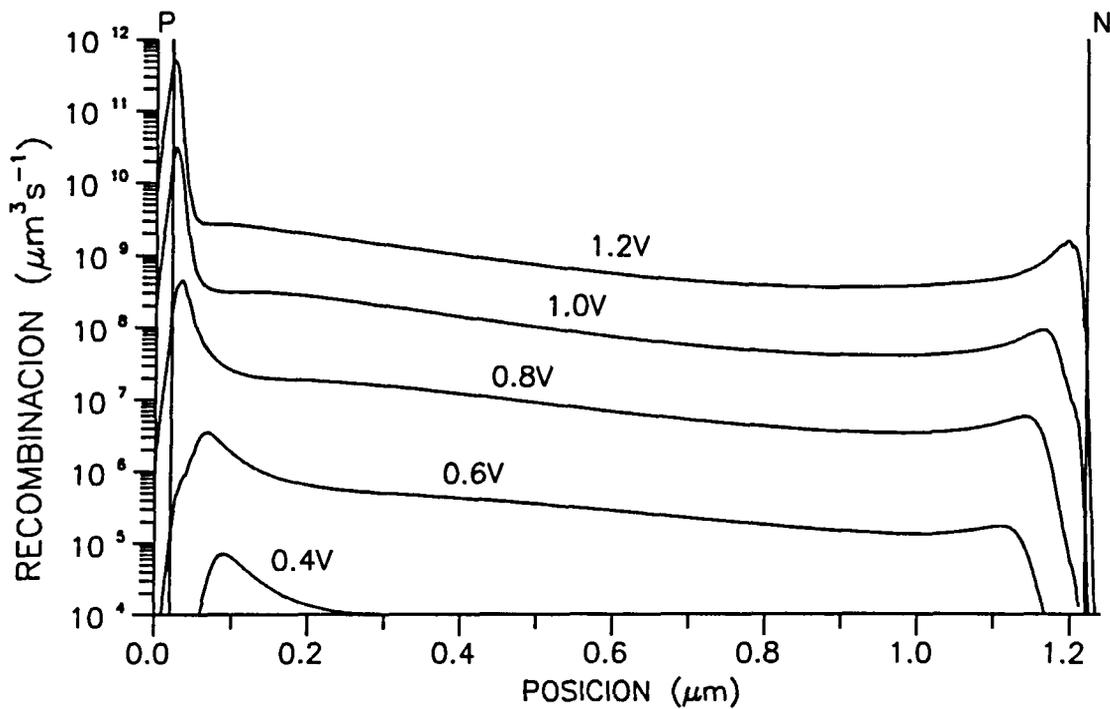


Fig. 6.65. *Idem* que la fig. 6.64 para la célula p-i-n con  $1.2 \mu\text{m}$  de zona  $i$ .

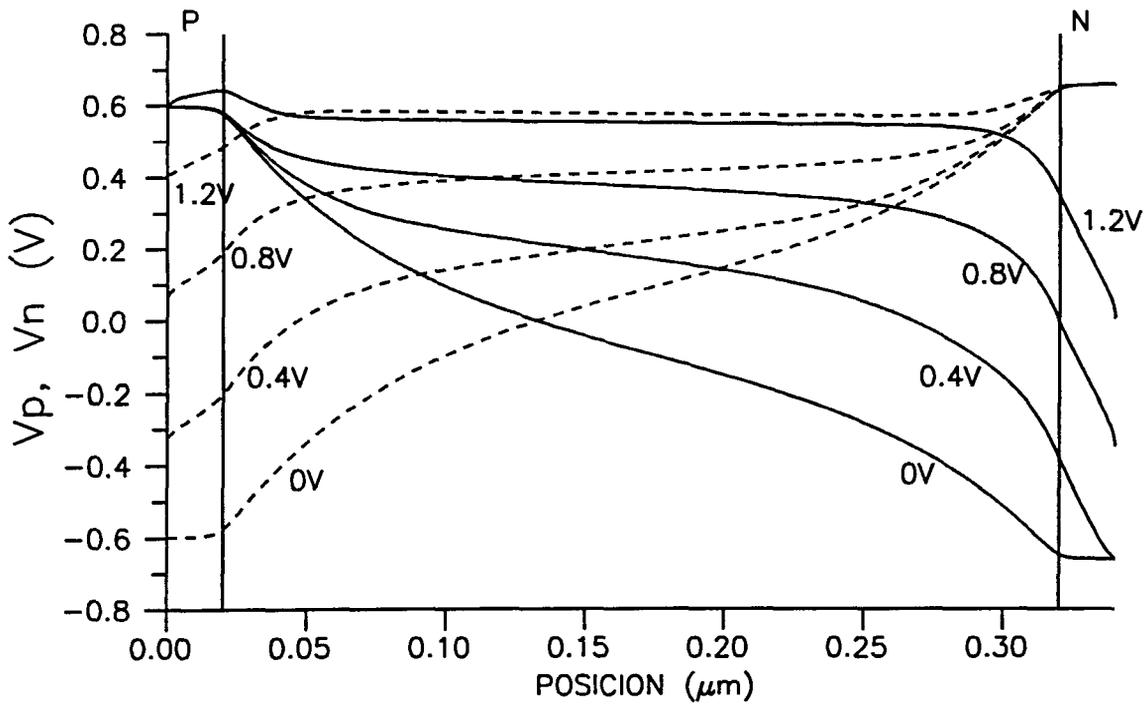


Fig. 6.66. Perfiles del pseudo-potencial para huecos  $v_p$  (línea continua) y del pseudo-potencial para electrones (línea discontinua) para varias tensiones aplicadas en directo en la estructura p-i-n con  $DK = .8$  y un espesor de zona  $i$  de  $0.30 \mu\text{m}$ .

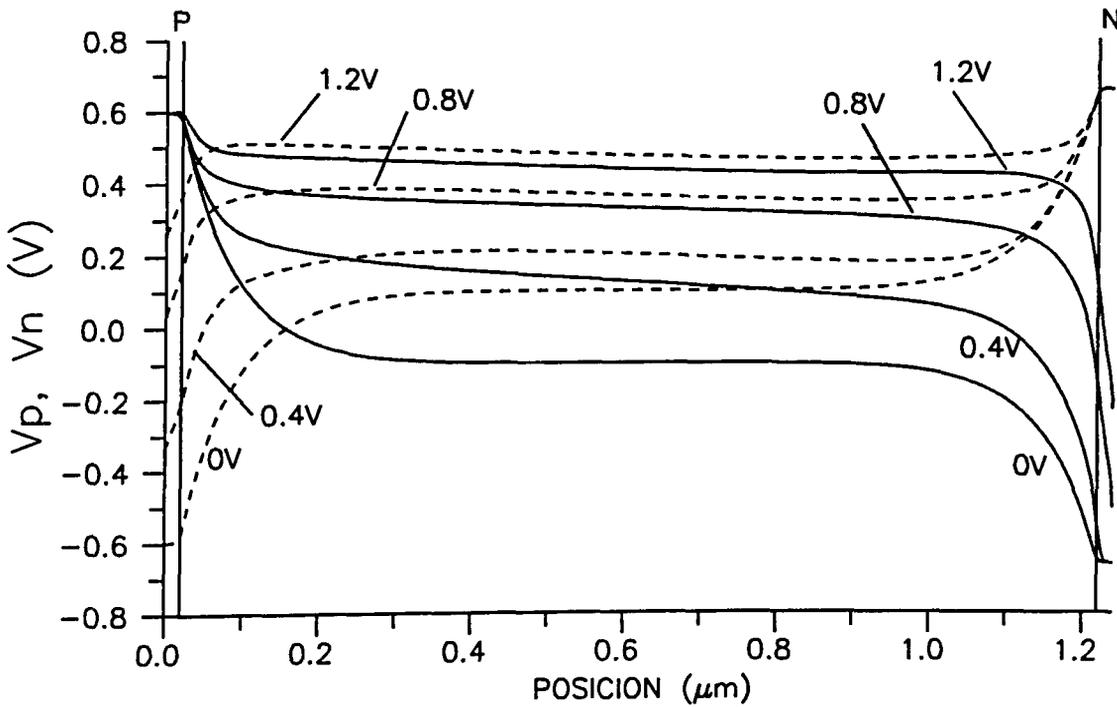
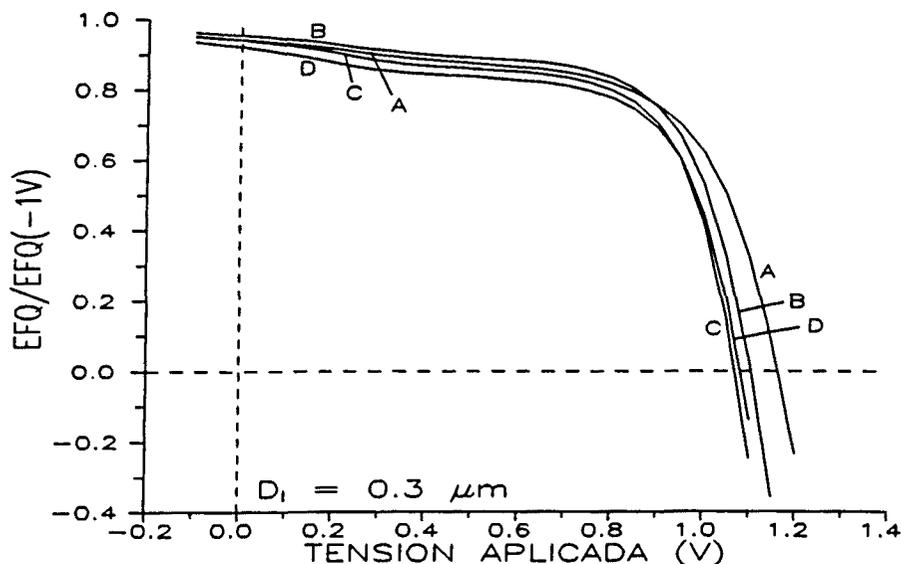


Fig. 6.67. *Idem* que la fig. 6.66 para la célula p-i-n con  $1.2 \mu\text{m}$  de zona  $i$ .

célula p-i-n "ideal" la eficiencia cuántica *interna* para el potencial  $V_F$  es independiente de la longitud de onda de la luz incidente. Por otra parte pudo comprobarse que ya en un dispositivo p-i-n "ideal" se produce una *dispersión negativa* de  $V_T$ :  $V_T$  disminuye al aumentar la longitud de onda de la luz incidente. Se demostró que este efecto es una consecuencia de la diferencia entre las movilidades de los electrones y los huecos. Ahora, al considerar la distribución de defectos electrónicos, es de esperar que la evolución más compleja del campo eléctrico y la influencia de la recombinación inducida por los defectos modifique de alguna forma este comportamiento.

En la figura 6.68 se muestra las curvas de eficiencia cuántica *interna* (normalizadas a la respuesta para una tensión en inverso de -1 V) para la célula p-i-n *delgada* con  $0.3 \mu\text{m}$  de zona *i*. Vuelve a encontrarse la *dispersión negativa* de  $V_T$ ; sin embargo, para muy largas longitudes de onda ( $\lambda=700 \text{ nm}$ ) se observa un ligero aumento de  $V_T$ . Por otra parte, a diferencia del caso *ideal* (y, en general, de acuerdo con lo observado experimentalmente en las homouniones p-i-n de *a*-Si:H), no existe una única tensión para la cual la eficiencia cuántica *interna* sea independiente de la longitud de onda. Para pequeñas tensiones aplicadas (en el *rango superficial*; ver apartado 5.4.4) también se obtiene una evolución más compleja que en el caso "ideal". En aquella ocasión, se comprobó que la respuesta *normalizada* del dispositivo era inferior al disminuir la longitud de onda de la luz incidente. Ahora, esto sólo es cierto para muy pequeñas longitudes de onda: en la representación de la fig. 6.68 se observa como al aumentar la longitud de onda por encima de 500 nm la eficiencia cuántica *normalizada* comienza a disminuir. Sin embargo, este comportamiento puede depender de la tensión aplicada en inverso utilizada en la normalización.

Fig. 6.68. Eficiencia cuántica *interna* (normalizada a la respuesta a -1V) en función de la tensión aplicada en una estructura p-i-n con  $0.3 \mu\text{m}$  de zona *i*. El flujo incidente de fotones es de  $10^{-3} \text{ mA/cm}^2$  y las longitudes de onda consideradas: A=400 nm, B=500 nm, C=600 nm y D=700 nm.



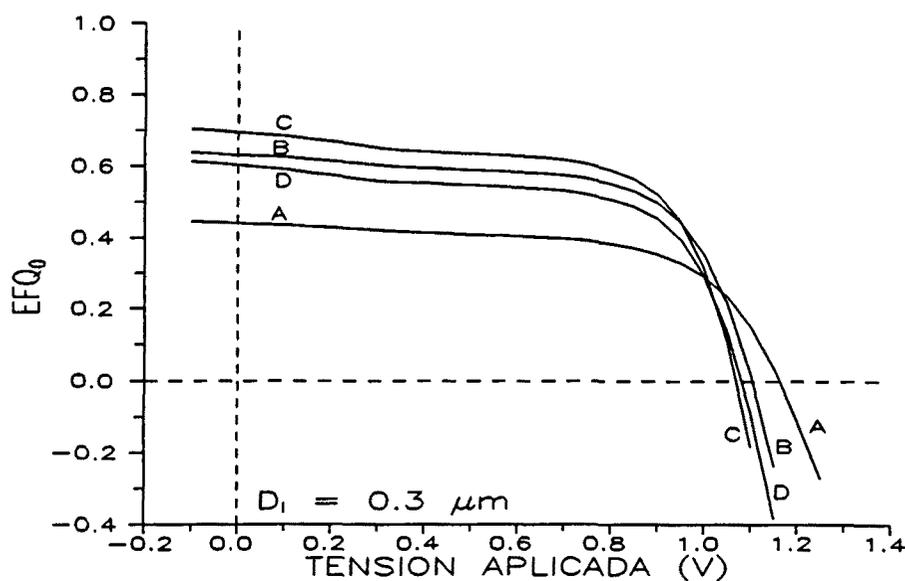


Fig. 6.69. *Idem* que la fig. 6.68 pero normalizando la eficiencia cuántica al flujo total absorbido.

Aunque la medida experimental resulta más difícil de realizar, en la fig. 6.69 se ha representado la eficiencia cuántica normalizada al flujo total de fotones absorbidos ( $EFQ_0$ ). Los valores de  $EFQ_0$  son muy inferiores a los que se obtienen normalizando por la respuesta a -1 V, lo que indica que la fotocorriente está todavía lejos de alcanzar su valor de saturación para dicha tensión aplicada. En las curvas de la fig. 6.68 se sobrevalora la respuesta para las longitudes de onda más corta y esto puede afectar, sobre todo, a la interpretación de la zona de bajas tensiones aplicadas (*rango superficial*): a diferencia de lo mostrado en la fig. 6.68,  $EFQ_0$  aumenta de forma apreciable con la longitud de onda de la luz incidente hasta  $\lambda=600$  nm. Para longitudes superiores comienza a decrecer.

Un resultado sorprendente (cuya comprobación experimental todavía debe realizarse) es la dependencia, en la zona de bajas tensiones aplicadas (*fotocorriente primaria*), de  $EFQ_0$  con la intensidad de luz monocromática utilizada en el cálculo. En la fig. 6.70 se muestran las curvas  $EFQ_0(V)$  calculadas para diferentes flujos de fotones. Se consideran los casos de luz muy absorbente ( $\lambda=400$  nm) y luz poco absorbente ( $\lambda=700$  nm), y se suponen células p-i-n con diferente espesor de zona  $i$ . Puede comprobarse como la intensidad de luz monocromática afecta la respuesta del dispositivo sobre todo en la región de bajas tensiones aplicadas. El efecto es más notable para las longitudes de onda larga (generación uniforme) y para las células con mayor espesor de zona  $i$ . Obsérvese que la dependencia con el flujo de fotones es muy diferente para las longitudes de onda corta y larga: en el primer caso, la respuesta de la célula disminuye al aumentar la intensidad de la luz, mientras que en el segundo caso aumenta.

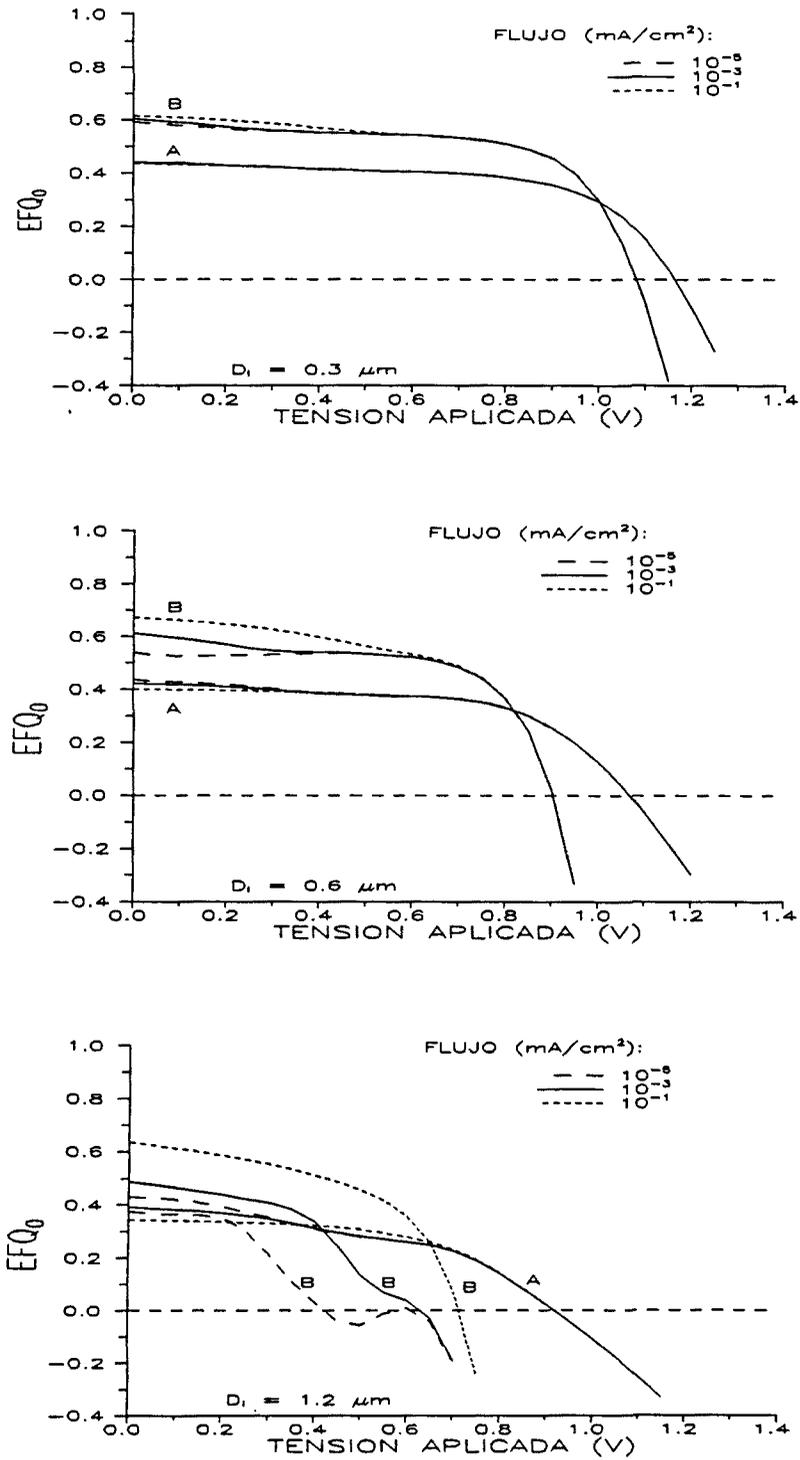


Fig. 6.70.  $EQ_0$  en función de la tensión aplicada *en directo* calculada para células p-i-n de a-Si:H con diferente espesor de zona *i*. Se consideran distintas intensidades de la luz monocromática incidente y dos longitudes de onda: A = 400 nm y B = 700 nm.

En la figura 6.70 también puede comprobarse la dependencia del espesor de la zona  $i$  en el valor del *potencial de transición* ( $V_T$ ). De acuerdo con lo observado experimentalmente (ver apartado 3.5.4), el aumento del espesor de la zona  $i$  implica la disminución de  $V_T$  y un aumento de la *dispersión*. La disminución de  $V_T$  con el aumento del espesor de la zona  $i$  está estrechamente relacionada con la disminución de la *tensión de inersión de campo* (ver fig. 6.62 y 6.63), ya que es precisamente la inversión del campo eléctrico en el interior de la zona intrínseca lo que favorece la aparición de la fotocorriente de tipo *secundario*: de hecho, puede resultar sorprendente que en el dispositivo más grueso (con  $1.2 \mu\text{m}$ ), en el cual ya a  $0 \text{ V}$  se anula el campo en el interior de la zona  $i$ ,  $V_T$  alcance valores entre  $0.7$  y  $0.9 \text{ V}$  (dependiendo de la longitud de onda). Obsérvese también que en este último caso, cuando la generación de portadores es uniforme en el dispositivo ( $\lambda=700 \text{ nm}$ ),  $V_T$  depende de la intensidad de la luz monocromática.

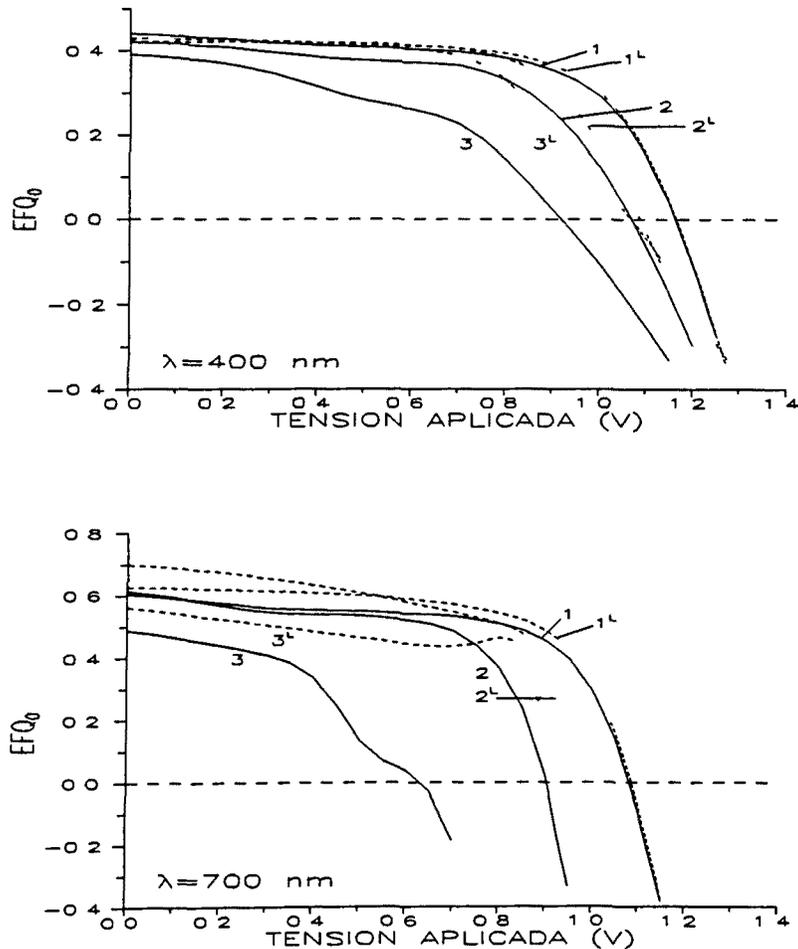


Fig. 6.71.  $EFQ_0$  en función de la tensión aplicada *en directo* calculadas *en oscuridad* (línea continua) y con una iluminación AM1 de fondo (línea discontinua), para  $\lambda=400 \text{ nm}$  y  $\lambda=700 \text{ nm}$ , y diferentes espesores de zona  $i$ : 1:  $0.3 \mu\text{m}$ , 2:  $0.6 \mu\text{m}$  y 3:  $1.2 \mu\text{m}$ . El flujo de luz monocromática es de  $10^3 \text{ mA/cm}^2$ .

Por último, en la figura 6.71 mostramos la evolución de  $EFQ_0$  con la tensión aplicada cuando en el cálculo se superpone, al flujo de luz monocromática, una iluminación AM1 de fondo: puede comprobarse el efecto del espesor de la zona  $i$  para las dos longitudes de onda: 400 y 700 nm. De acuerdo, en general, con lo observado experimentalmente en las células de *a-Si:H* (ver apartado 5.4), la iluminación de fondo implica la mejora de  $EFQ_0$  y el aumento de  $V_T$ . Este efecto, que es más notable a medida que aumenta el espesor de la zona  $i$  y para las longitudes de onda más larga, debe interpretarse por el aumento del campo eléctrico en el interior de la zona intrínseca al ser iluminado el dispositivo (ver el apartado 6.3.2)

## 7 IMPLICACIONES DEL *MODELO TERMODINAMICO* DE LA DISTRIBUCION ENERGETICA DE DEFECTOS EN EL FUNCIONAMIENTO DE LA CELULA SOLAR DE a-Si:H.

7.1.	INTRODUCCION.	295
	7.1.1. El <i>modelo termodinámico</i> de formación de defectos en el a-Si:H.	295
	<i>Hipótesis básicas.</i>	295
	<i>Potencial químico del hidrógeno.</i>	296
	7.1.2. Degradación de células solares de a-Si:H.	296
	7.1.3. Descripción de la estructura p-i-n de a-Si:H según el "modelo termodinámico".	297
	<i>Material dopado.</i>	297
7.2.	ESTRUCTURA P-I-N EN EQUILIBRIO.	301
	7.2.1. Cálculo del perfil de la distribución energética de los defectos (DOS).	301
	<i>Condiciones de contorno.</i>	301
	<i>Perfil del DOS.</i>	301
	7.2.2. Perfil de campo eléctrico en la estructura p-i-n.	303
	<i>Apantallamiento del campo eléctrico en la zona i.</i>	303
7.3.	OPERACION DE LA CELULA SOLAR DE a-Si:H SEGUN EL <i>MODELO TERMODINAMICO</i> .	307
	7.3.1. Cálculo de la característica V-I bajo iluminación AM1.	307
	<i>Perfiles de campo eléctrico.</i>	308
	7.3.2. Influencia del espesor de la zona intrínseca.	312
	<i>Respuesta espectral.</i>	316
7.4.	METAESTABILIDAD DE LAS CELULAS SOLARES P-I-N DE a-Si:H SEGUN EL <i>MODELO TERMODINAMICO</i> .	319
	7.4.1 Cálculo del perfil del DOS en la estructura p-i-n en condiciones de desequilibrio electrónico.	319
	<i>Variación de <math>\mu_H</math> en condiciones de desequilibrio.</i>	319
	<i>Condiciones de contorno.</i>	321
	<i>Subrutina SW.</i>	321
	7.4.2. Ejemplo de simulación del estado <i>degradado</i> de una célula solar de a-Si:H.	321
	<i>Perfil de concentración de configuraciones SiH.</i>	326



## 7.1. INTRODUCCION.

### 7.1.1. El modelo termodinámico de formación de defectos en el a-Si:H.

En este capítulo se discutirán algunas de las implicaciones del *modelo termodinámico o químico* de formación de defectos en el funcionamiento de una célula solar p-i-n de a-Si:H. La formulación de dicho modelo mediante conceptos de la mecánica estadística (ver Capítulo 2) permitió deducir la siguiente expresión para la distribución energética de los estados electrónicos del *enlace no saturado* (DOS):

$$D(E) = \frac{1}{1 + 2f^0(E)\exp[-(E_H - \mu_H)/kT^*]} \times P(E) \quad [7.1]$$

donde  $P(E)$  representa la distribución energética de los centros *susceptibles* de convertirse en defectos ("*defect pool*"). La simplicidad de la expresión [7.1] facilita su utilización en el programa de simulación de la operación de la célula solar p-i-n de a-Si:H.

**Hipótesis básicas:** Conviene recordar brevemente las hipótesis fundamentales de la *teoría termodinámica* de formación de defectos en el a-Si:H que permiten deducir la expresión [7.1] (ver también [Asensi & Andreu, 1993]):

(a) Por encima de cierta temperatura crítica  $T^*$ , y a temperaturas inferiores en condiciones de desequilibrio electrónico, existen *reacciones de difusión* del hidrógeno (reacciones [2.25]) que se realizan en condiciones de *equilibrio químico*. Los defectos (*enlaces no saturados*) son el resultado neto de la rotura, durante dicho proceso de difusión, de enlaces SiH de la *fase aislada* del hidrógeno en el a-Si:H.

(b) El desorden inherente a la red amorfa del a-Si:H se traduce en la distribución de las configuraciones SiH según la energía de los estados electrónicos ( $E$  y  $E+U_{\text{eff}}$ ) del defecto que son susceptibles de generar. Esta distribución de centros generadores de defectos es el concepto fundamental de la teoría del "*defect pool*".

(c) La energía de formación del defecto, a partir del enlace SiH, depende de su estado de carga una vez formado. Por lo tanto, la distribución final de los defectos será función de la posición del nivel de Fermi o, en el caso más general, de los pseudo-niveles de Fermi para electrones y huecos. En otras palabras, el aspecto final del DOS es el resultado del equilibrio electrónico simultáneo al equilibrio químico de las reacciones de difusión del hidrógeno.

Como se vió en el apartado 2.3, el análisis *mecánico-estadístico* de los estados del hidrógeno en las diferentes configuraciones (defectos y enlaces débiles) permite un tratamiento simple y directo de las hipótesis anteriores. Dicho tratamiento permite deducir la expresión general para la distribución sub-gap  $D(E)$  en el a-Si:H (ec. [7.1]). La dependencia de  $D(E)$  con la posición del nivel de Fermi (o con los pseudo-niveles en el caso

de desequilibrio electrónico estacionario) aparece explícitamente en la expresión [7.1] a través de la probabilidad  $f^0(E)$  de que un defecto tenga un estado de carga eléctrica neutro (ver apartado 4.5).

**Potencial químico del hidrógeno:** Uno de los aspectos atractivos de la nueva formulación radica en la utilización explícita del potencial químico del hidrógeno ( $\mu_H$ ), lo que supone una nueva forma de abordar el estudio de las implicaciones de la teoría del "*defect pool*" basada en las reacciones de difusión del hidrógeno. Así, para temperaturas superiores a  $T^*$  el hidrógeno en la red del a-Si:H se encuentra en equilibrio químico y  $\mu_H$  debe mantenerse constante en toda la muestra. Esto debe ser cierto tanto si la muestra es homogénea como si se trata de una estructura p-i-n (ver p.e. [Asensi *et al.*, 1992]). Esto no se ha tenido en cuenta en trabajos realizados por otros autores que tratan de analizar las consecuencias de la teoría del "*defect pool*" en una estructura p-i-n de a-Si:H. Por ejemplo, en [Branz & Crandall, 1989] o, más recientemente, en [Brüggemann *et al.*, 1992] se realizan análisis de las implicaciones de las ideas de la teoría termodinámica y el concepto de "*defect pool*" sin tener en cuenta que el estado de equilibrio químico en la célula implica la redistribución del hidrógeno a lo largo de toda la estructura, y ésto debe influir, junto con la dependencia con la posición del nivel de Fermi, en el perfil en profundidad de la distribución de defectos.

### 7.1.2. Degradación de células solares de a-Si:H.

Como se discutió en el Capítulo 2, el tratamiento *mecánico-estadístico* de los procesos de formación de defectos conduce a una nueva interpretación de los fenómenos de metaestabilidad electrónica observados en el a-Si:H. Una vez demostrada la generalidad de la expresión [7.1], se comprobó que la descripción basada en admitir un "*pool*" de defectos suficiente ancho ( $\sim 1.5$  eV), una energía del enlace SiH ( $E_H$ ) independiente de la energía monoeléctronica del defecto y suponiendo que la posible fase agrupada (SiHSiH) del hidrógeno es suficiente *estable*, permite reproducir de forma cuantitativa, además de los fenómenos más habituales relacionados con el estado de equilibrio electrónico, la dependencia con la temperatura y la intensidad de iluminación del incremento de la densidad de centros paramagnéticos que se observa experimentalmente en muestras sometidas a degradación. La explicación de dicho incremento puede entenderse como el resultado de una nueva redistribución del hidrógeno en las configuraciones SiH, probablemente inducida por las condiciones de *excitación* en la muestra. De esta forma, se demuestra que el requerimiento de equilibrio electrónico simultáneo al equilibrio químico de las reacciones de difusión del hidrógeno implica que una fracción importante de los átomos de hidrógeno que saturaban defectos con energías cercanas al centro del *gap*, difundan y saturen defectos poco profundos (inicialmente con carga eléctrica). Esto provoca un aumento de los defectos neutros en el centro del *gap*, que actuarán como nuevos centros de recombinación, y la disminución de los defectos cargados, con energías próximas a los bordes de movilidad, que sólo actuaban como trampas. Esta explicación, aunque *microscópicamente* diferente, es muy similar al *modelo de Adler* de la metaestabilidad del a-Si:H (ver subapartado 1.1.3), y presupone, al igual que el modelo de Adler, una visión del aspecto del DOS muy diferente a la utilizada por el *modelo convencional*. En condiciones de equilibrio (material no degradado) debe existir una

concentración muy importante de defectos con carga eléctrica no nula<sup>1</sup>.

Como ya hemos comentado, uno de los aspectos más atractivos de esta nueva teoría (o formulación) radica en que puede adaptarse con relativa comodidad en programas de simulación del funcionamiento de dispositivos de a-Si:H y permite, por lo tanto, explorar con exactitud las implicaciones del *modelo termodinámico* en la interpretación de la metaestabilidad de las células solares de a-Si:H.

### 7.1.3. Descripción de la estructura p-i-n de a-Si:H según el *modelo termodinámico*.

En principio, nuestro objetivo es analizar posibles diferencias en el comportamiento del dispositivo (o en la interpretación de dicho comportamiento) introducidas por la forma particular de la distribución energética de los estados electrónicos asociados a los defectos profundos que predice el *modelo termodinámico* y, también, el análisis del fenómeno de la metaestabilidad de las células solares de a-Si:H. En el cálculo, los parámetros del dispositivo no relacionados directamente con dichos estados (gap, estados de las colas de banda, movilidades etc...) tendrán el mismo valor que se supuso al analizar las implicaciones del *modelo convencional* de la densidad de estados.

La dependencia en profundidad de la densidad de defectos profundos (tanto de la concentración total como de su distribución energética) está determinada por la posición del nivel de Fermi a lo largo de la estructura p-i-n, y no es un dato inicial arbitrario. El procedimiento particular utilizado para deducir dicho perfil se comenta en el siguiente apartado. Ahora debemos comentar algunos problemas que surgen al tratar de describir las características del material dopado en la célula p-i-n.

**Material dopado:** Existe una dificultad, que no fué discutida en el Capítulo 2, al calcular la densidad de defectos del material dopado manteniendo los mismos parámetros que se utilizan para describir la densidad de estados del material intrínseco (básicamente, estos parámetros son la densidad total de configuraciones SiH, la anchura del "pool" y el potencial químico del hidrógeno). La hipótesis más simple sería suponer que estos parámetros se mantienen para el material dopado, y que la única diferencia es la provocada por el desplazamiento del nivel de Fermi como consecuencia de la presencia de las impurezas ionizadas. El problema aparece cuando se pretenden reproducir las energías de activación (que, en principio, indican la posición del nivel de Fermi) encontradas experimentalmente para la conductividad en dichos materiales (del orden de 0.4 eV para el material tipo *p* y 0.2 eV para el material tipo *n*). Si se mantienen los parámetros utilizados para describir el material intrínseco (anchura del "pool" del orden de 0.15 eV, densidad total de configuraciones SiH del orden de  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> y potencial químico del hidrógeno ajustado para obtener una densidad de defectos neutros en el material intrínseco a temperatura ambiente del orden de  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>) encontramos que la concentración de impurezas *activas*, y la densidad total de defectos, debe ser superior a  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> para reproducir las energías de activación

---

<sup>1</sup> En [Branz *et al.*, 1991] se hace una revisión detallada sobre la problemática de la existencia de defectos cargados en el a-Si:H.

experimentales. Estas densidades son varios órdenes de magnitud superiores a las que cabe esperar en el material dopado (ver [Street, 1991d]).

Para justificar este problema podría razonarse que las propiedades estructurales del material dopado pueden ser muy diferentes a la del material intrínseco. Es, quizás, poco realista pensar que los parámetros del "pool", las cuales son básicamente un reflejo de las características estructurales del material, son independientes de la concentración de impurezas. No sería muy descabellado modificar algún parámetro del "pool" en las zonas dopadas de forma que las concentraciones de impurezas necesarias para reproducir la posición del nivel de Fermi fuesen aceptables.

No obstante, a falta de argumentos teóricos convincentes, y con el fin de evitar una descripción excesivamente compleja, se ha optado en este estudio (en principio) por mantener

**TABLA I** Archivo dispositivo de los parámetros físicos que describen una célula solar de a-Si:H, de acuerdo con el modelo termodinámico de la densidad de estados.

EQUI=e:\pscfe\equi.dat	archivo solución-equilibrio (PSEQ.C)
TEQ=473	temperatura de equilibración [K]
TEMP=300	temperatura de operación [K]
DP=2.E-2	anchura de la zona p [ $\mu\text{m}$ ]
DI=3.E-1	anchura de la zona i [ $\mu\text{m}$ ]
DN=2.E-2	anchura de la zona n [ $\mu\text{m}$ ]
NV=2.E+8,CTE	densidad efectiva de estados de la B.V. [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
NC=2.E+8,CTE	densidad efectiva de estados de la B.C. [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
EG=1.75,CTE	gap de movilidad [eV]
AFN=0,CTE	afinidad electrónica [eV]
ND=1.0e+6,ND_TIP.dat	concentración de impurezas donadoras [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
NA=1.0e+6,NA_TIP.dat	concentración de impurezas aceptadoras [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
EA_IMP=.1,CTE	energía estado aceptador (centro-gaussiana) [eV]
ED_IMP=.1,CTE	energía estado donador (centro-gaussiana) [eV]
SIGA=0.1,CTE	anchura-gaussiana de estados aceptadores [eV]
SIGD=0.1,CTE	anchura-gaussiana de estados donadores [eV]
UP=1.e+8,CTE	movilidad de huecos libres [ $\mu\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
UN=10.e+8,CTE	movilidad de electrones libres [ $\mu\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
CNBT=1.0E-9,CTE	secc. eficaz captura-estados neutros B.T. [ $\mu\text{m}^2$ ]
SN=1.E+10	velocidad efectiva-recombinación superficial-e <sup>-</sup> [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]
SP=1.E+10	velocidad efectiva-recombinación superficial-h <sup>+</sup> [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]
EOPT=1.00,EG_TIP.dat	gap óptico [eV]
EURB=.055,CTE	energía del frente de Urbach [eV]
B=650.,CTE	constante-ley de Tauc [ $\text{cm}^{-1/2}\text{eV}^{1/2}$ ]
GEXT=2.0E+9,CTE	densidad de estados en los extremos B.T. [ $\mu\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$ ]
EA=0.035,CTE	energía característica-V.B.T. [eV]
ED=0.045,CTE	energía característica-C.B.T. [eV]
C=100.0,CTE	secc. eficaz trampa cargada/trampa neutra (B.T.)
SIHT=1.5E+6,CTE	densidad total de configuraciones SiH ("pool") [ $\mu\text{m}^{-3}$ ]
EP=0.875,CTE	energía E <sub>10</sub> -D.B. (centro-gaussiana "pool") [eV]
SIGP=0.15,CTE	anchura-gaussiana "pool". [eV]
UEFF=+0.2,CTE	energía de correlación efectiva D.B. [eV]
CNO=1.00-7,CTE	secc. eficaz de captura de e <sup>-</sup> -D.B. neutros [ $\mu\text{m}^2$ ]
CNP=5.00-5,CTE	secc. eficaz de captura de e <sup>-</sup> -D.B. positivos [ $\mu\text{m}^2$ ]
CPO=1.00-7,CTE	secc. eficaz de captura de h <sup>+</sup> -D.B. neutros [ $\mu\text{m}^2$ ]
CPN=5.0E-5,CTE	secc. eficaz de captura de h <sup>+</sup> -D.B. negativos [ $\mu\text{m}^2$ ]
RBB=2.6e+2,CTE	coef. de recombinación banda-banda [ $\mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ]

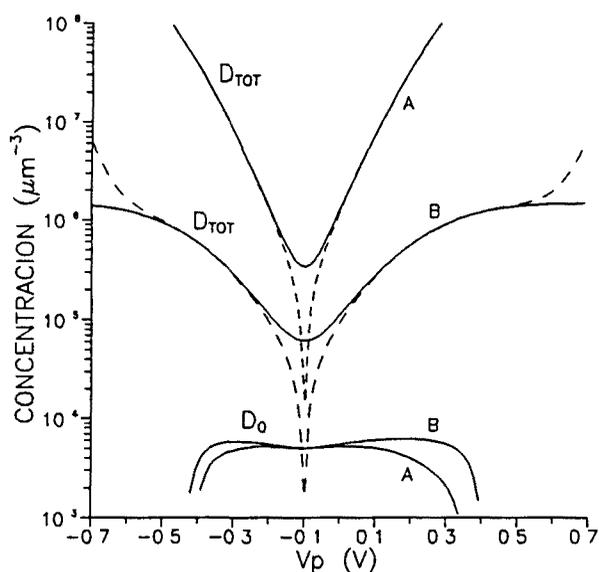


Fig. 7.1.

Concentración de defectos, defectos neutros y carga eléctrica (línea discontinua) en función del *pseudo-potencial*  $V_p$  (que equivale al desplazamiento de  $E_F$  respecto al nivel intrínseco  $E_i$ ), para una concentración total de configuraciones SiH igual a  $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (A) y  $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (B). (ver texto).

las propiedades del "pool" en todas las zonas de la célula. Para lograr reproducir de forma razonable las propiedades electrónicas de las zonas dopadas se ha reducido la densidad total de configuraciones SiH varios ordenes de magnitud respecto a los valores utilizados en el Capítulo 2. Puede demostrarse que esta modificación no influye de forma significativa en la explicación de todos los resultados interpretados en dicho capítulo. En la Tabla I se muestran los parámetros básicos utilizados, en general, en este capítulo para describir el material y el dispositivo de acuerdo con el *modelo termodinámico* de la distribución energética de defectos en el a-Si:H.

En la figura 7.1 se muestra el efecto del desplazamiento del nivel de Fermi<sup>2</sup> en la concentración de defectos y en la concentración de carga eléctrica necesaria para lograr dicho desplazamiento (esta concentración de carga será igual a la densidad de impurezas ionizadas), para los tamaños del "pool" de defectos:  $\text{SiH}_T = 1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  y  $\text{SiH}_T = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . En el segundo caso es posible reproducir las energías de activación de la conductividad del material dopado con unas concentraciones *razonables* de defectos e impurezas.

<sup>2</sup> De hecho, la representación se hace en función del *pseudo-potencial*  $v_p$ , que indica la posición del nivel de Fermi referida al nivel de energía intrínseco  $E_c + E_v/2$ . (ver ec. [4.18] en el Capítulo 4).



## 7.2. ESTRUCTURA P-I-N EN EQUILIBRIO.

### 7.2.1. Cálculo del perfil de la distribución energética de los defectos (DOS).

Para obtener el perfil del DOS en la estructura p-i-n, de acuerdo con el *modelo termodinámico* de formación de defectos, es necesario hacer algunos cambios en los programas de simulación. En particular, debe modificarse la subrutina de definición de las ecuaciones diferenciales del programa PSEQ (recuérdese que dicho programa resolvía la ecuación de Poisson para el caso de equilibrio electrónico). Ahora, la densidad de defectos es función de la posición del nivel de Fermi en cada punto de la célula, y este es un dato que sólo es posible conocer tras resolver la ecuación de Poisson. Por lo tanto, deben redefinirse las ecuaciones diferenciales teniendo en cuenta dicha dependencia del DOS. La simplicidad de la expresión [7.1] permite realizar estos cambios con comodidad. De esta forma, el perfil del DOS se obtiene resolviendo de forma *autoconsistente* la ecuación de Poisson y la expresión [7.1] en cada punto de la célula para la temperatura de *equilibrio* ( $T^*$ ). Una vez determinado el perfil del DOS, este debe mantenerse *congelado* a la temperatura normal de operación del dispositivo ( $T < T^*$ ) cuando se apliquen las condiciones de desequilibrio (iluminación y/o tensión aplicada).

**Condiciones de contorno:** En general, al igual que en el capítulo anterior, supondremos que en equilibrio (en oscuridad y sin un potencial eléctrico aplicado) se verifica la condición de neutralidad eléctrica en los contactos. Esto, como ya se ha comentado, puede no ser una buena hipótesis, sobre todo si se admite la teoría de Street según la cual cada átomo de impureza activo implica la existencia de un defecto. Obsérvese que esto último surge de forma *natural* al considerar la expresión [7.1] para el DOS (ver fig. 7.1). Al disminuir la temperatura y mantener congelado el perfil del DOS, en la resolución de la ecuación de Poisson es necesario modificar el valor de los *pseudo-potenciales de equilibrio* en los contactos (ver Capítulo 4) si se mantiene la hipótesis de neutralidad eléctrica. En general, supondremos que el potencial de equilibrio ( $V_{eq}$ ) varía al disminuir la temperatura respecto a  $T^*$ .

**Perfil del DOS:** En la figura 2.9, en el Capítulo 2, se muestra, para el a-Si:H intrínseco, la distribución energética de los estados asociados al defecto (DOS) según la formulación basada en el *modelo termodinámico*. Dicha distribución presenta un aspecto más complejo que en el caso *convencional* donde se considera una única *gaussiana* centrada en el gap. Ahora, aparecen dos bandas de estados *no correlacionados*<sup>3</sup> cerca de los extremos

---

<sup>3</sup> Recuérdese que el *enlace no saturado* puede tener tres estados diferentes de ocupación. Esto supone una dificultad en la representación del diagrama energético de los estados del defecto. A un mismo defecto le corresponden dos estados diferentes según se considere la transición  $D^+ \rightarrow D^0$  o la transición  $D^0 \rightarrow D^-$ . Las bandas que aparecen en la figura 2.9 corresponden a estados *no correlacionados*, es decir, a estados de defectos diferentes. En dicha figura, la energía E solo hace referencia a la transición  $D^+ \rightarrow D^0$ . Podría

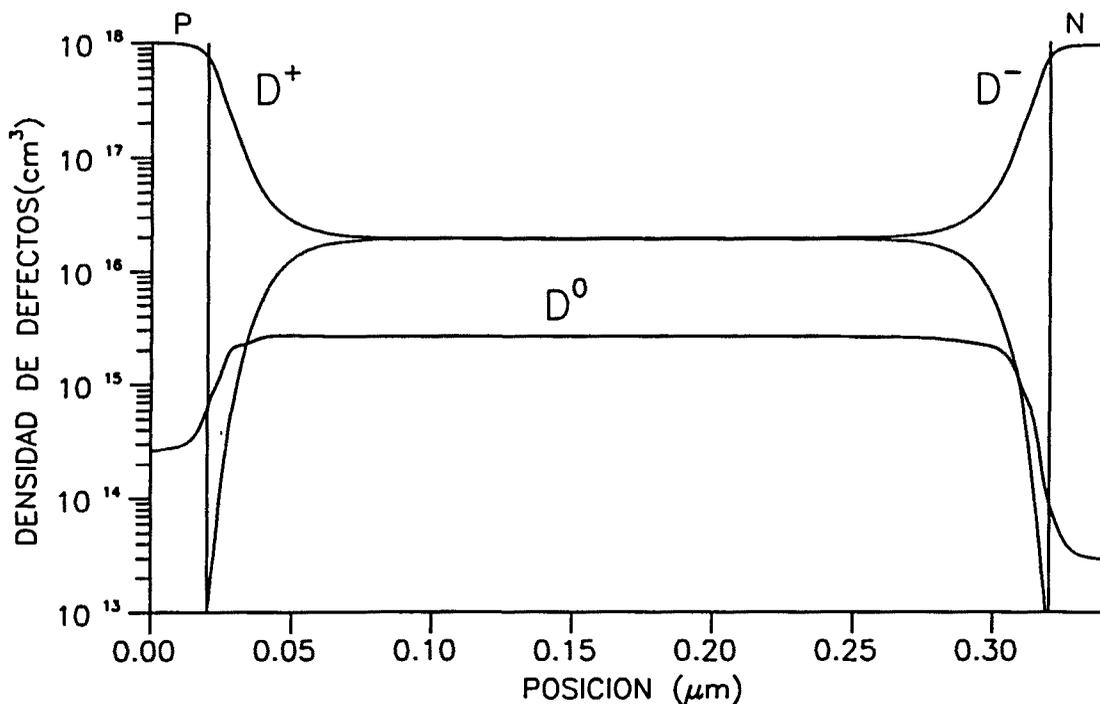


Fig. 7.2. Perfiles de la densidad de defectos (*enlaces no saturados*) según su carga eléctrica ( $D^+$ , positiva,  $D^-$ , negativa y  $D^0$ , neutra) para la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I.  $T=300K$ , la distribución de defectos se ha congelado a la temperatura de equilibrio  $T^*=473K$ .

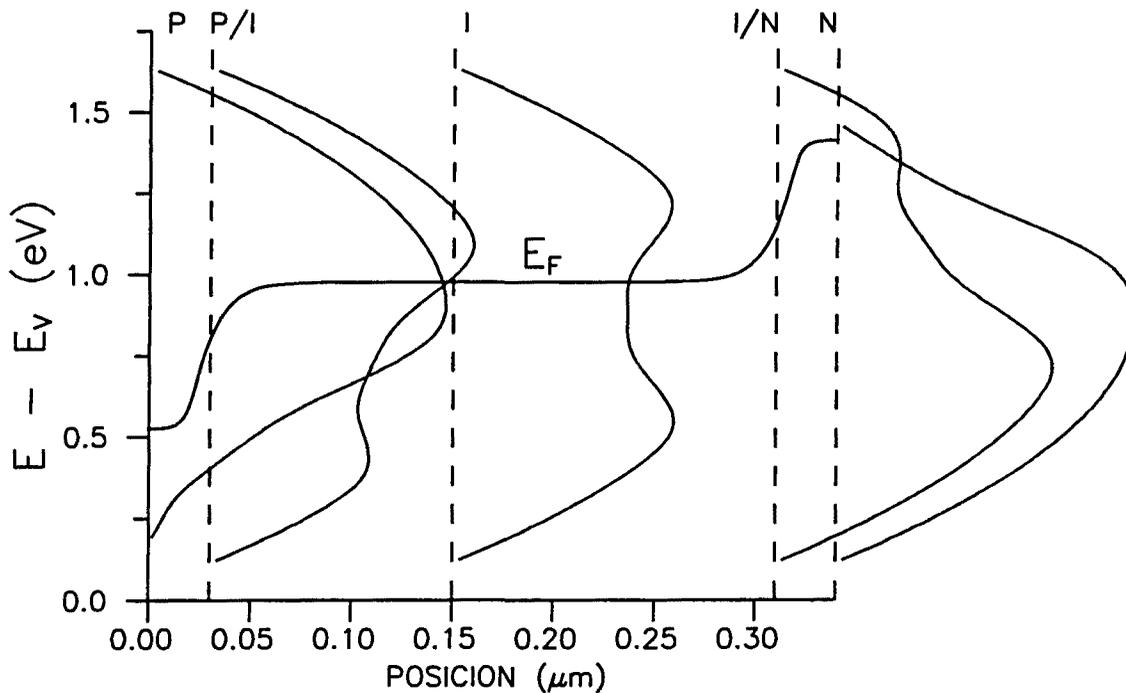


Fig. 7.3. Distribución energética de la densidad de defectos (DOS) en varios puntos de la célula solar. La energía  $E$  corresponde a la transición  $D^+ \rightarrow D^0$  (ver texto).

hacerse un diagrama más complejo considerando todas las transiciones posibles.

de las bandas de conducción y valencia que dan lugar a una importante concentración de defectos con carga eléctrica no nula, incluso en el a-Si:H intrínseco. El DOS depende de la posición del nivel de Fermi ( $E_F$ ). A medida que  $E_F$  se acerca al borde de la banda de valencia (es decir, el material se hace tipo  $p$ ), la banda de defectos positivos (cerca de la banda de conducción) aumenta a expensas de la banda de defectos negativos. Si  $E_F$  se acerca a la banda de conducción ocurre todo lo contrario. Es decir, en la estructura p-i-n de a-Si:H, la distribución energética de los defectos (y no únicamente la concentración total de defectos) depende de la profundidad en el dispositivo.

En la figura 7.2 se muestran las concentraciones de defectos positivos, negativos y neutros a lo largo de la estructura p-i-n de a-Si:H obtenidas tras resolver la ecuación de Poisson incluyendo la ecuación [7.1] para la distribución energética de los defectos. En el cálculo se suponen los parámetros de la Tabla I. El valor del potencial químico del hidrógeno ( $\mu_H$ ) se ha ajustado para obtener una densidad de defectos neutros en el material intrínseco del orden de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Puede observarse como en el interior de la zona intrínseca existe una concentración muy importante de defectos con carga eléctrica (superior a la densidad de defectos neutros) y como, a medida que nos aproximamos a la zona  $p$  y la zona  $n$  (en las interfases  $p-i$  e  $i-n$ ) la concentración total de defectos aumenta de forma considerable. Este aumento de la concentración de defectos aparece de *forma natural* como consecuencia del desplazamiento del nivel de Fermi hacia los bordes de las bandas de valencia y conducción en las interfases  $p-i$  e  $i-n$ . En la figura 7.3. se muestra la distribución energética de dichos defectos para varias posiciones en el interior de la célula solar.

### 7.2.2. Perfil de campo eléctrico en la estructura p-i-n.

En la figura 7.4 se muestra el diagrama energético de la célula p-i-n obtenido tras resolver la ecuación de Poisson a la temperatura de equilibrio  $T^*$  ( $T^* = 473 \text{ K}$ ). Obsérvese que en el interior de la zona intrínseca las bandas son *planas*. En otras palabras, el campo eléctrico es prácticamente nulo en dicha zona. Esto se muestra en la figura 7.5, donde, además, se han representado los perfiles de campo eléctrico para temperaturas inferiores a la de equilibrio (para  $T = 373 \text{ K}$  y  $T = 300 \text{ K}$ ), en las que se supone *congelado* el perfil del DOS obtenido para  $T^*$ .

**Apantallamiento del campo eléctrico en la zona  $i$ :** La ausencia de campo eléctrico en el interior de la zona  $i$  a la temperatura de equilibrio  $T^*$  puede interpretarse como un efecto del apantallamiento provocado por la carga eléctrica atrapada en la región de la zona intrínseca próxima a las interfases  $p-i$  e  $i-n$ . El perfil de campo en el dispositivo está determinado, al igual que en el caso del modelo *convencional*, por el perfil de carga atrapada en los defectos profundos (*enlaces no saturados*). De alguna forma, la *capacidad de evolución* del DOS a la temperatura  $T^*$  (...su dependencia con la posición del nivel de Fermi) permite interpretar el efecto de los defectos en el a-Si:H como el de una auténtica carga móvil capaz de provocar el apantallamiento del campo eléctrico en el interior de la zona intrínseca. Obsérvese que, en realidad, lo que es móvil es el hidrógeno atrapado en las configuraciones SiH, que es capaz de *difundir* a la temperatura de equilibrio  $T^*$ . La particular redistribución del hidrógeno a lo largo de la estructura p-i-n es la verdadera causa de los perfiles finales de carga eléctrica y campo eléctrico.

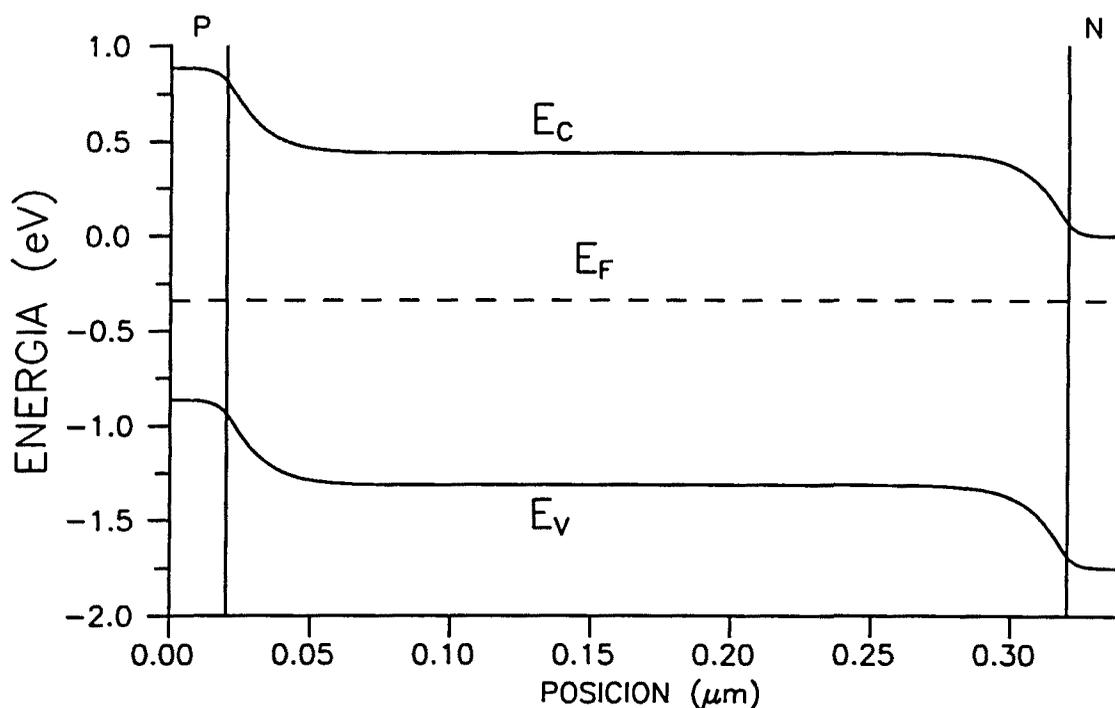


Fig. 7.4. Diagrama de bandas de energía de la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I, a la temperatura de equilibrio  $T^*$  ( $\mu_H=0.22$  eV). El potencial de equilibrio (o *difusión*) es 0.89 V (ver texto).

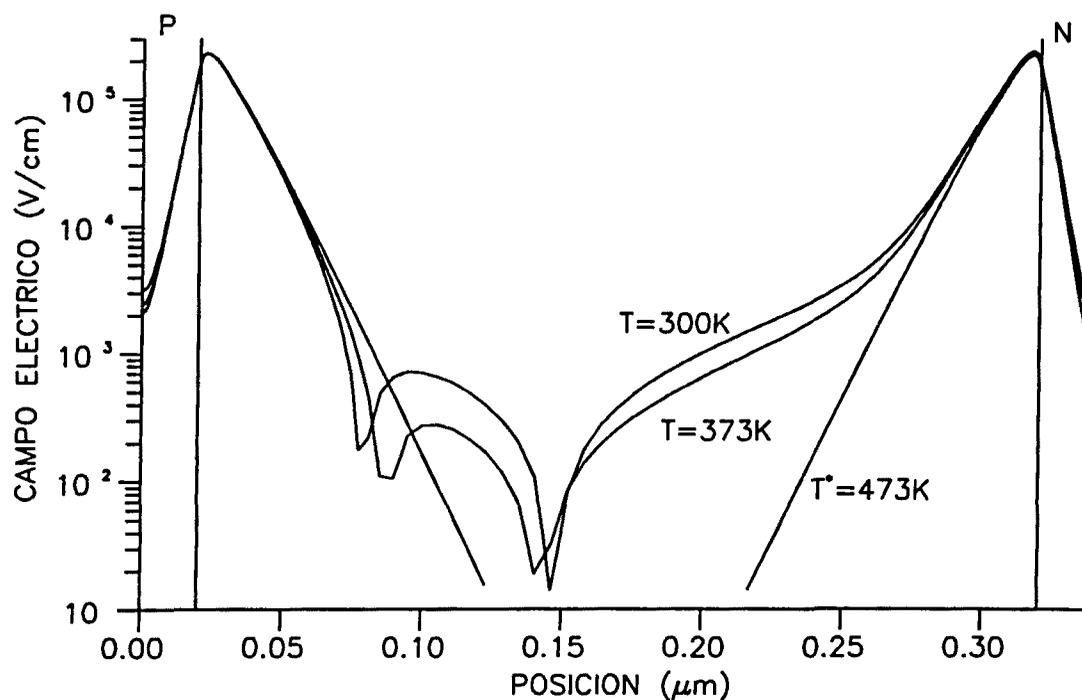


Fig. 7.5. Perfiles de campo eléctrico en la estructura p-i-n para la temperatura de equilibrio  $T^*$  y para dos temperaturas inferiores, manteniendo *congelado* el perfil del DOS ( $\mu_H=0.22$  eV).

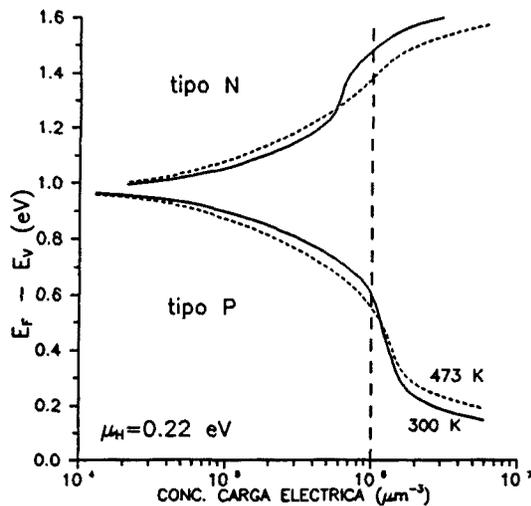


Fig. 7.6.

Posición del nivel de Fermi en función de la concentración de carga eléctrica (en valor absoluto: para el material tipo *p* es positiva y para el tipo *n* negativa) para la temperatura de equilibrio (473K, en línea continua) y temperatura ambiente (300K, en línea discontinua).  $\mu_H = 0.22$  eV, lo que representa una densidad de defectos neutros en el material intrínseco del orden de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 300K (ver texto).

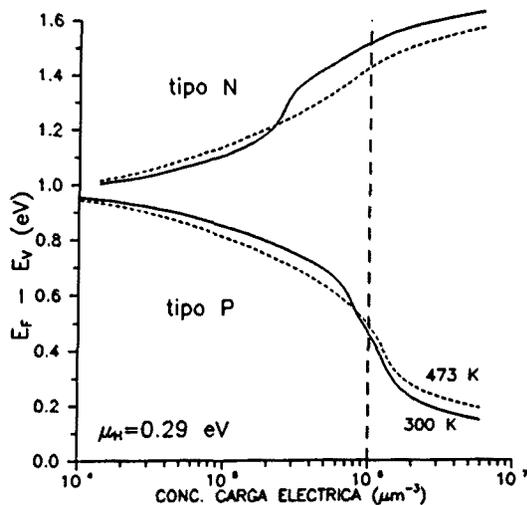


Fig. 7.7.

Idem que en fig. 7.6. para  $\mu_H = 0.29$  eV, lo que representa una densidad de defectos neutros en el material intrínseco de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 300K.

Al disminuir la temperatura el perfil del DOS se mantiene *congelado*. El estado de ocupación de los defectos varía con la temperatura y, como consecuencia, el valor de la posición del nivel de Fermi que permite la neutralidad eléctrica en los contactos *p* y *n*. En otras palabras: el potencial de difusión (o equilibrio) de la estructura *p-i-n* varía al disminuir la temperatura. Resolviendo la ecuación de Poisson teniendo en cuenta esto último se encuentra que al disminuir la temperatura desaparece el efecto de *apantallamiento* del campo en el interior de la zona intrínseca. En la figura 7.5 puede observarse como en la región de la zona *i* próxima a la interfase *p-i* el campo eléctrico disminuye (la unión *p-i* se polariza en directo), mientras que en la región próxima a la interfase *i-n* el campo aumenta (la unión *i-n* se polariza en inverso).

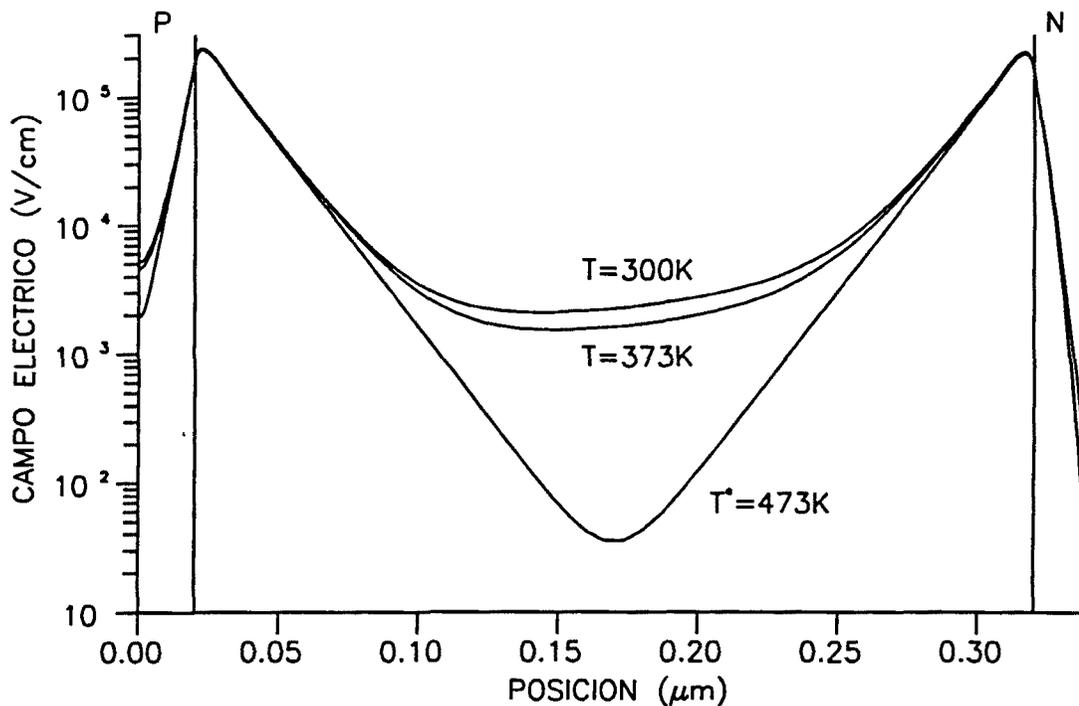


Fig. 7.8. Perfiles de campo eléctrico en la estructura p-i-n para la temperatura de equilibrio  $T^*$  y dos temperaturas inferiores aumentado el valor del *potencial químico del hidrógeno* respecto al caso de la figura 7.5:  $\mu_H = 0.29$  eV, lo que supone  $D^0 \sim 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> en el material intrínseco a 300 K (ver texto).

Este comportamiento puede interpretarse con ayuda del resultado mostrado en la figura 7.6, donde se ha representado la evolución de la posición del nivel de Fermi con la densidad de carga eléctrica (que debe ser igual a la concentración de impurezas) para la temperatura de equilibrio  $T^*$  y una temperatura inferior ( $T=300$  K). Si bien al disminuir la temperatura el potencial de difusión de la estructura p-i-n aumenta (de 0.89 V a  $T^*$  pasa a ser 0.95 a 300 K en el caso que estamos considerando), observando la figura 7.6 puede concluirse que este aumento del potencial eléctrico se reparte de forma desigual en las uniones p-i e i-n. Para la concentración de impurezas considerada en el cálculo (línea vertical discontinua en la figura 7.6), se observa como, al disminuir la temperatura, el nivel de Fermi en la zona p se aleja del borde de la banda de valencia (el material se hace menos tipo p) lo que acaba traduciéndose en una disminución de la barrera de potencial entre la zona p y la zona intrínseca. En la zona n ocurre todo lo contrario: al disminuir la temperatura el nivel de Fermi se acerca a la banda de conducción (el material se hace más tipo n) y la barrera de potencial aumenta respecto al interior de la zona intrínseca.

La evolución del perfil de campo eléctrico con la temperatura puede depender de los parámetros utilizados en la descripción del DOS. Por ejemplo, al aumentar el valor del potencial químico del hidrógeno hasta 0.29 eV, lo que supone una densidad de defectos neutros en el material intrínseco de  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, se observa como el campo eléctrico aumenta en toda la zona i al disminuir la temperatura y mantener *congelado* el perfil del DOS (fig. 7.8). En la figura 7.7 puede observarse como, en estas condiciones, la disminución de T implica un aumento del potencial de difusión tanto en la unión p-i como en la i-n.

### 7.3. OPERACION DE LA CELULA SOLAR DE a-Si:H SEGUN EL MODELO TERMODINAMICO.

En este apartado se analizan algunos aspectos del funcionamiento de la célula solar p-i-n bajo el punto de vista del *modelo termodinámico* del DOS en el a-Si:H. En general, los parámetros utilizados en el cálculo son los mostrados en la Tabla I: se considera una sección eficaz de captura para los defectos cargados dos órdenes de magnitud superior al valor supuesto más habitualmente; como se vió en el capítulo anterior, ésta era una de las formas posibles de convertir la zona *p* en una *zona de muerte* para los portadores fotogenerados en ella y, por lo tanto, una forma de conseguir ajustar con más exactitud lo observado experimentalmente en *homouniones* p-i-n. Puede demostrarse que esta misma *dificultad* surge al considerar el *modelo termodinámico* del DOS y, por lo tanto, también es necesario modificar algún parámetro en la descripción del dispositivo con el fin de conseguir un mejor ajuste con la observación experimental.

#### 7.3.1. Cálculo de la característica V-I bajo iluminación AM1.

La primera comprobación será el cálculo de los parámetros fotoeléctricos de la célula solar bajo iluminación AM1. Obsérvese que la distribución de defectos a lo largo del dispositivo que predice el *modelo termodinámico* (fig. 7.2 y 7.3) es muy diferente al que supusimos en el análisis según el *modelo convencional*. Ahora la concentración de defectos en la zona *i* es muy superior (más de un orden de magnitud) y una fracción muy importante de ellos están cargados. Por otra parte, en la zona *i* cerca de las interfases *p-i* e *i-n* existe una concentración muy importante de defectos como consecuencia del desplazamiento del nivel de Fermi hacia los bordes de las bandas de valencia y conducción. Este efecto debe ocurrir siempre independientemente del perfil de difusión de impurezas desde las zonas dopadas hacia la zona *i* (esto último es lo único que podría provocar un aumento de la densidad de defectos en las interfaces cuando se considera el *modelo convencional* del DOS).

En la figura 7.9 se muestra la curva V-I calculada para la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I. El valor del potencial químico del hidrógeno se supone igual a 0.22 eV, lo que representa una densidad de defectos neutros de  $5 \times 10^{15}$  en el material intrínseco. El valor del potencial de difusión (bajo la hipótesis de neutralidad eléctrica en los contactos) es de 0.95 V a la temperatura de operación: 300K (ver apartado anterior).

Los parámetros fotoeléctricos deducidos de la curva V-I son algo peores que los obtenidos para la estructura p-i-n con características similares pero considerando el *modelo convencional* del DOS: se obtiene un rendimiento del 4.5%. En cualquier caso, los valores encontrados están en el rango de lo que suele obtenerse experimentalmente con células solares de a-Si:H basadas en la homounión p-i-n. En la misma figura se muestra la *intensidad de recombinación* en función de la tensión aplicada y la contribución de distintas zonas del dispositivo a dicha intensidad de recombinación. Puede comprobarse como el valor de la  $V_{oc}$

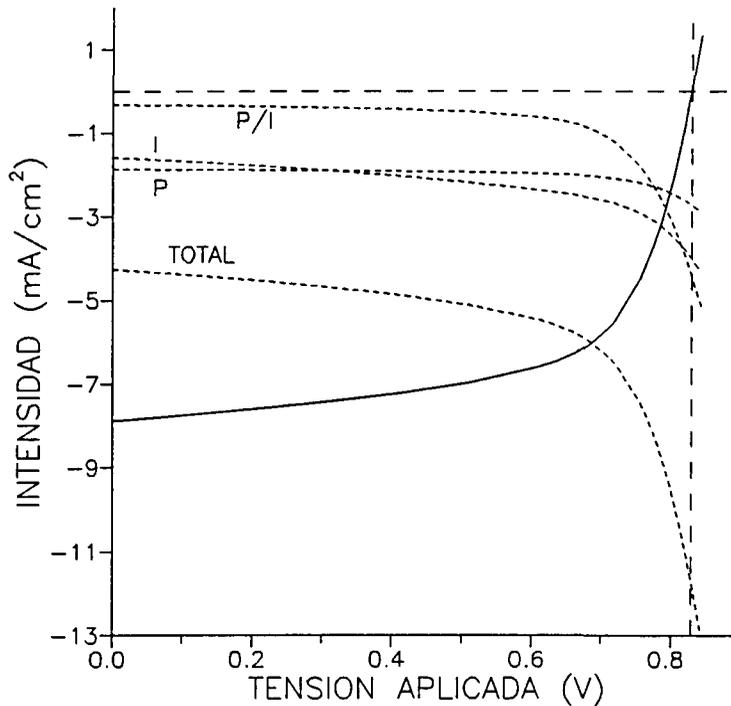


Fig. 7.9

Característica V-I bajo iluminación AM1 calculada para la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I ( $\mu_H=0.22$  eV).

$$I_c=7.9 \text{ mA/cm}^2, V_{oc}=0.83 \text{ V}, FF=0.63, \eta=4.5\%$$

La línea discontinua representa la intensidad de recombinación y la contribución de distintas zonas de la célula:

P: zona p (desde  $x=0 \mu\text{m}$  hasta  $x=0.02 \mu\text{m}$ )

P/I: interfase p-i (desde  $x=0.02 \mu\text{m}$  hasta  $x=0.04 \mu\text{m}$ )

I: zona i (desde  $x=0.04 \mu\text{m}$  hasta  $x=0.30 \mu\text{m}$ ).

( $\sim 0.83$  V) está determinado por la recombinación de portadores en la célula y, de forma muy particular, por la recombinación en la región de la zona intrínseca próxima a la interfase p-i. Obsérvese como para pequeñas tensiones aplicadas la recombinación en dicha región es muy inferior a la que se produce en otras zonas de la célula, pero para tensiones aplicadas en directo próximas al valor de  $V_{oc}$  la recombinación aumenta por encima del valor obtenido en cualquier otra región. En la figura 7.14 se muestran los perfiles de velocidad de recombinación en las tres condiciones de operación de la célula solar (cortocircuito, máxima potencia, y circuito abierto).

**Perfiles de campo eléctrico:** En el apartado anterior se discutió como uno de los efectos de la descripción de la célula de *a*-Si:H según el *modelo termodinámico* del DOS era el *apantallamiento* del campo eléctrico en el interior de la zona *i* a la temperatura  $T^*$ . Al disminuir la temperatura y mantener *congelado* el DOS la evolución del valor del campo en la zona *i* dependía de los cambios en las barreras de potencial en las uniones *p-i* e *i-n*. En particular, para el caso que estamos considerando, se observaba como el campo eléctrico

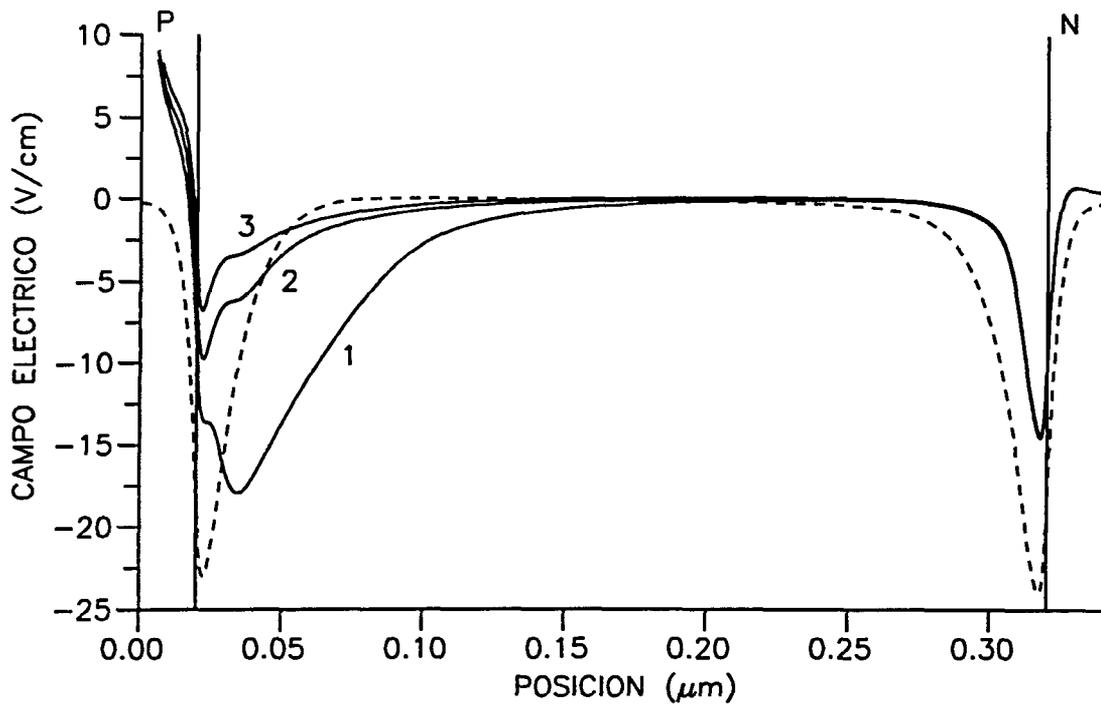


Fig. 7.10. Perfiles de campo eléctrico bajo iluminación AM1 para la estructura p-i-n definida según los parámetros de la Tabla I ( $\mu_H=0.22$  eV) en las tres condiciones de operación de la célula solar: 1, cortocircuito; 2, máxima potencia y 3, circuito abierto. La línea discontinua representa el caso de equilibrio.

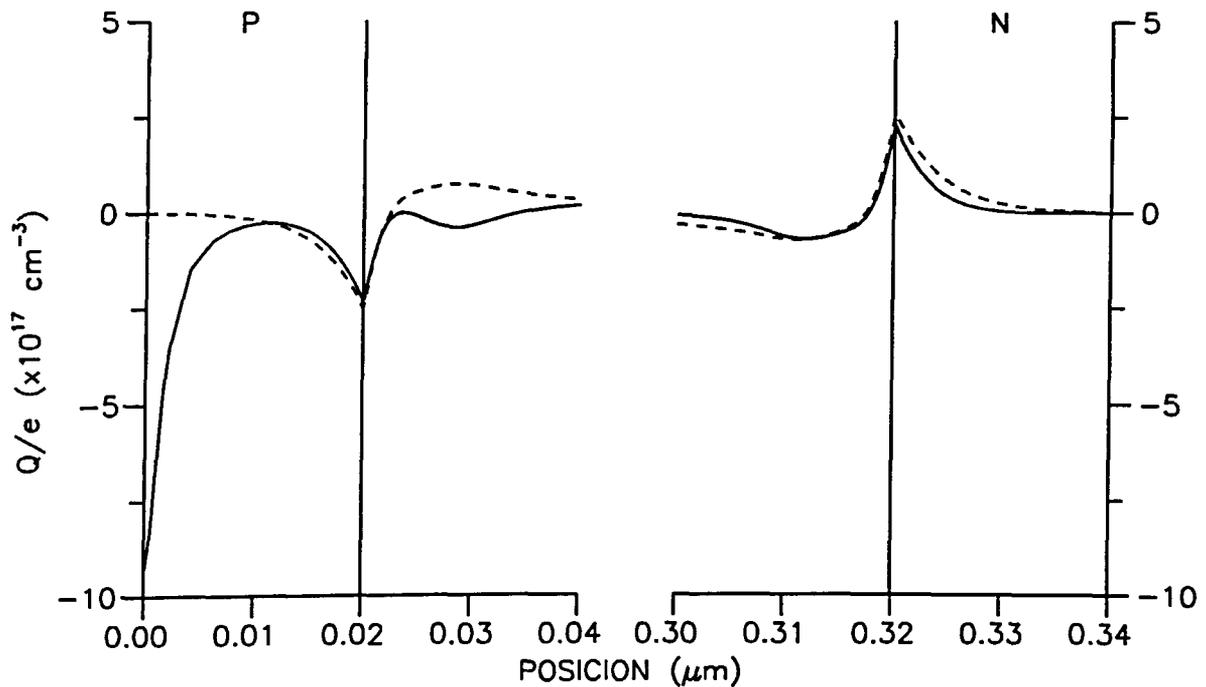


Fig. 7.11. Perfil de carga eléctrica en las uniones p-i e i-n, para la estructura p-i-n de la fig. 7.10, en la condición de cortocircuito bajo iluminación AM1 (línea continua) y en el caso de equilibrio (línea discontinua).

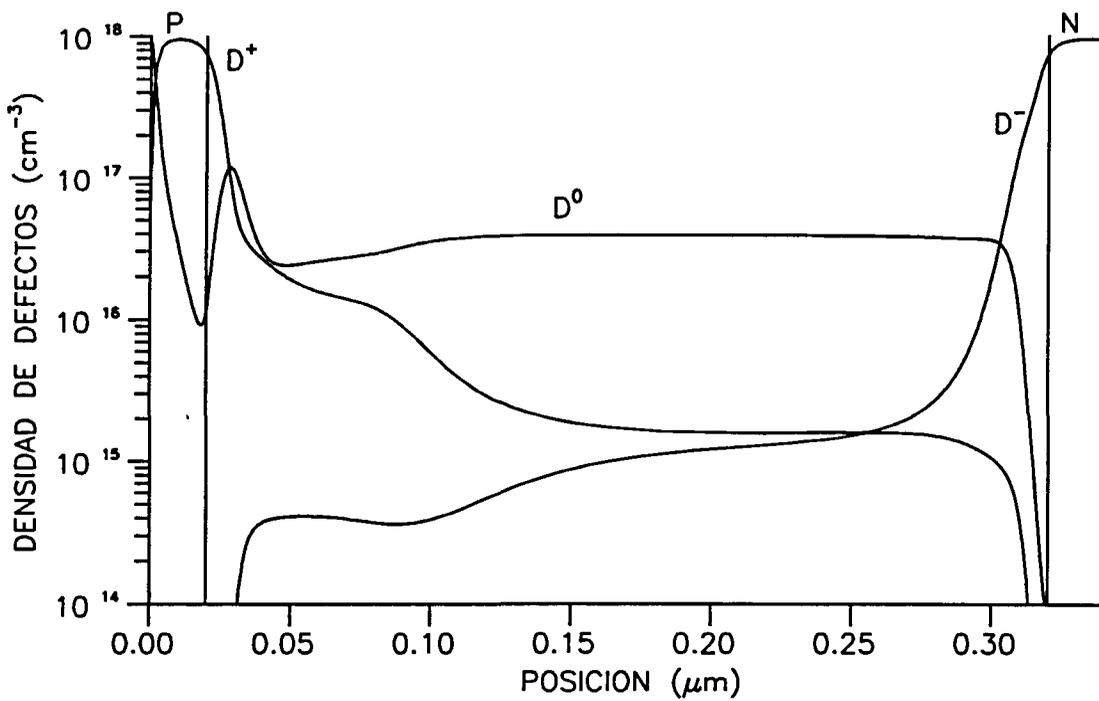


Fig. 7.12. Perfiles de densidad de defectos según su estado de carga para la estructura p-i-n de la fig. 7.10, en la condición de cortocircuito bajo iluminación AM1.

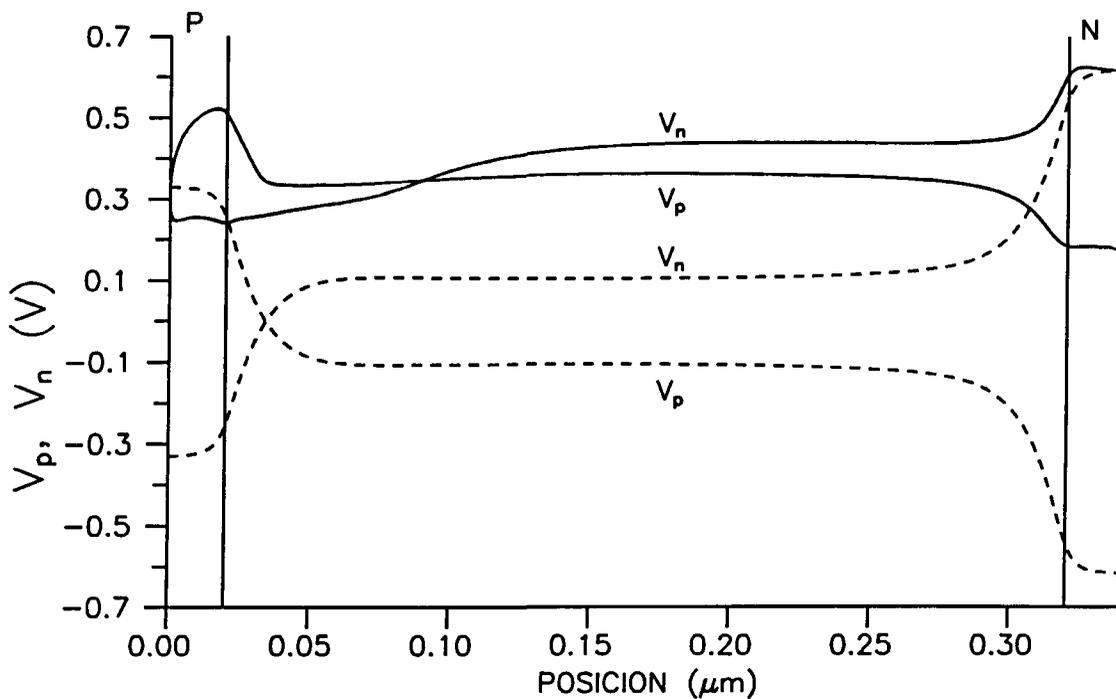


Fig. 7.13. Perfiles de los pseudo-potenciales para huecos ( $v_p$ ) y electrones ( $v_n$ ) para la estructura p-i-n de la fig. 7.10, en la condición de cortocircuito bajo iluminación AM1 (línea continua) y en el caso de equilibrio (línea discontinua).

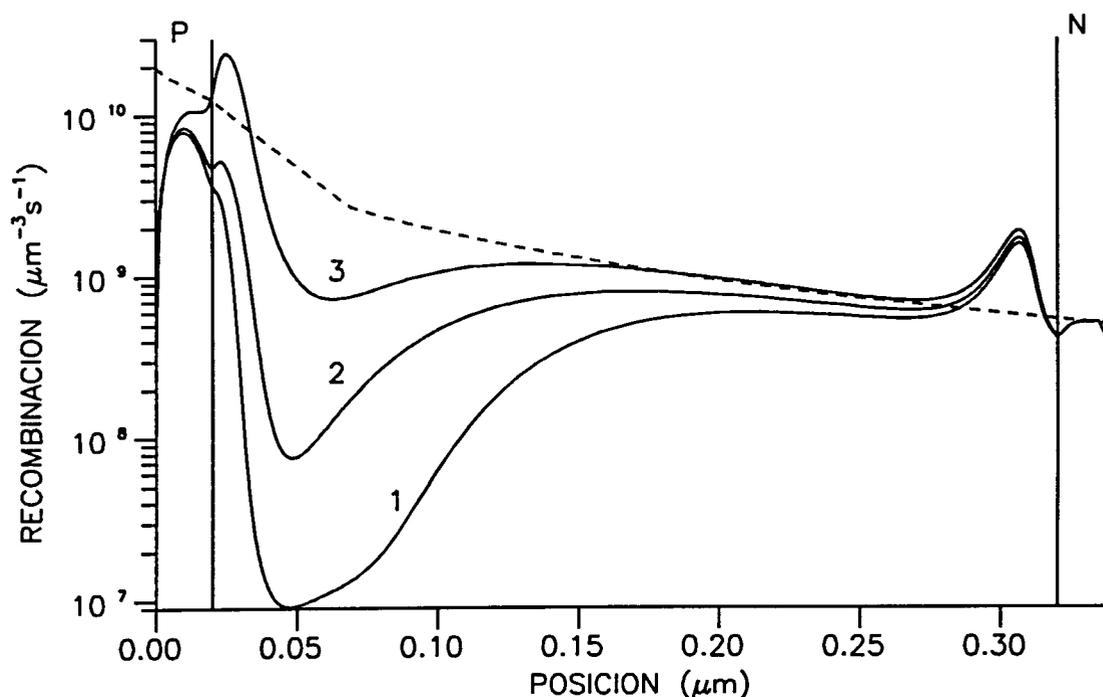


Fig. 7.14. Perfiles de velocidad de recombinación bajo iluminación AM1 en las tres condiciones de operación de la célula solar (1, cortocircuito, 2, máxima potencia y 3, circuito abierto) para la estructura p-i-n de la fig. 6.10. La línea discontinua representa la velocidad de generación de pares  $e-h$ .

cambiaba de signo en la región próxima a la unión  $p-i$  y aumentaba (se hacía más negativo) en la región próxima a la unión  $i-n$ . En cualquier caso, debe destacarse que, en equilibrio y a cualquier temperatura, el *modelo termodinámico* predice un perfil de campo eléctrico claramente no uniforme, con un valor del campo eléctrico muy pequeño para el interior de la zona  $i$  en comparación con los máximos encontrados en las uniones  $p-i$  e  $i-n$ .

En la figura 7.11 se muestra el efecto de la iluminación AM1 y la polarización eléctrica en el perfil de campo eléctrico. Puede observarse como la iluminación modifica drásticamente el aspecto del perfil de campo en la célula. En la zonas dopadas, y muy especialmente en la zona  $p$ , el campo eléctrico cambia de signo. En la región de la zona  $i$  próxima a la unión  $p-i$  el campo se hace más intenso (la barrera de potencial en unión  $p-i$  aumenta: se *autopolariza* en inverso) y en la región próxima a la unión  $i-n$  menos intenso (la barrera de potencial en la unión  $i-n$  disminuye). Por otra parte, la aplicación del potencial eléctrico exterior en directo se traduce básicamente en la disminución del campo en la unión  $p-i$ , mientras que el perfil de campo en la región  $i-n$  no varía.

Entender los cambios provocados por la iluminación y el potencial aplicado no es una tarea sencilla: existen demasiados y complejos procesos físicos involucrados que, además, no actúan de forma independiente. A pesar de todo, la simulación numérica permite explorar la evolución de los perfiles de las diferentes magnitudes físicas que intervienen en el funcionamiento de la célula solar, y pueden investigarse las causas de un determinado comportamiento. Por ejemplo, el *comportamiento anómalo* del campo eléctrico en la zona

$p$  ya se encontró cuando, al describir la célula según el *modelo convencional* del DOS, se incluía la *hipótesis termodinámica*  $DK=1$  y se utilizaba un valor elevado para la sección eficaz de captura de los defectos con carga eléctrica. En aquella ocasión se comprobó que dicho efecto se debía al cambio del estado de ocupación de los defectos  $D^+$  de la zona  $p$  provocado por la inyección de electrones desde la zona  $n$ . Ahora la explicación debería ser la misma: nótese que la hipótesis  $DK=1$  para el material dopado es una consecuencia natural del *modelo termodinámico* del DOS. En la figura 7.11 se muestran los perfiles de carga eléctrica en las uniones  $p-i$  e  $i-n$  en oscuridad y bajo iluminación AM1 sin un potencial exterior aplicado. El perfil de carga en la unión  $p-i$  se modifica sustancialmente con la iluminación: puede observarse como aparece un exceso de carga negativa en el contacto  $p$  (para  $x=0$ ). Puede comprobarse como esta carga negativa se debe al cambio en el estado de ocupación de los defectos  $D^+$  del contacto  $p$  que eran neutralizados por las impurezas aceptadoras ionizadas. En la figura 7.12, donde se muestran los perfiles de la densidad de defectos, se observa como, en estas condiciones de iluminación AM1, la mayor parte de los defectos en el contacto  $p$  se encuentran en estado neutro.

Puede demostrarse que el comportamiento *anómalo* del campo eléctrico en la zona  $p$  no depende del sentido de la iluminación. Así, en la fig 7.15 se muestran los perfiles de campo eléctrico en las tres condiciones de operación de la célula solar cuando la luz incide a través del contacto  $n$ ; puede comprobarse como estos perfiles son prácticamente idénticos a los obtenidos para el caso de iluminación a través del contacto  $p$ . Sin embargo, la característica V-I es ahora muy diferente: el rendimiento de la célula apenas alcanza el 1.8%, lo que se debe a la disminución tanto del factor de forma (0.56), la tensión en circuito abierto (0.80 V) y, sobre todo, la intensidad en cortocircuito (3.7 mA/cm<sup>2</sup>). En la figura 7.16 se muestran los perfiles de recombinación para el caso de la iluminación a través de la zona  $n$ .

### 7.3.2. Influencia del espesor de la zona intrínseca.

En este apartado se analiza el efecto de variar el espesor de la zona  $i$  en el comportamiento de la célula solar descrita según el *modelo termodinámico* del DOS. En el cálculo se mantienen los parámetros de definición del dispositivo mostrados en la Tabla I salvo el espesor de la zona intrínseca que se varía desde 0.15  $\mu\text{m}$  hasta 2.4  $\mu\text{m}$ . El valor del potencial químico del hidrógeno es de 0.22 eV con el fin de obtener una densidad de defectos neutros del orden  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en el material intrínseco.

En la figura 7.17 se muestra la evolución de los distintos parámetros fotoeléctricos, deducidos de la curva V-I bajo iluminación AM1, con el espesor de la zona  $i$  ( $d_i$ ). El comportamiento es similar al que se obtuvo cuando se consideraba el *modelo convencional* del DOS. El rendimiento óptimo, encontrado para  $d_i \sim 0.5 \mu\text{m}$ , decrece de forma significativa al aumentar el espesor de la zona  $i$  debido a la disminución de la  $I_{sc}$  y, sobre todo, a la disminución del factor de forma. El valor de  $V_{oc}$  apenas depende del espesor de la zona  $i$ .

En comparación con los resultados obtenidos aplicando el *modelo convencional*, la dependencia del  $I_{sc}$  con  $d_i$  resulta menos crítica. En aquel caso se comprobó como era posible aumentar de forma importante el valor de  $I_{sc}$  al aumentar  $d_i$  hasta  $\sim 1.5 \mu\text{m}$  (ver fig. 6.45 y 6.46 en el capítulo anterior). A partir de dicho espesor  $I_{sc}$  comenzaba a decrecer *lentamente*

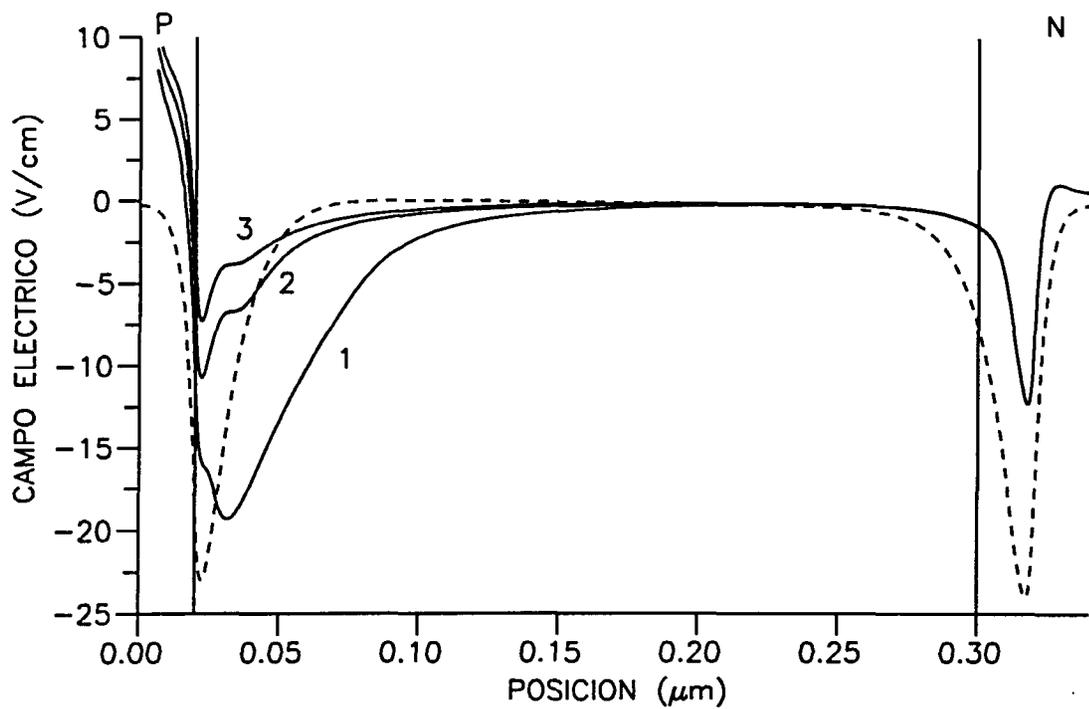


Fig. 7.15. Perfiles de campo eléctrico bajo iluminación AM1 para una estructura n-i-p (con la luz incidente a través de la zona  $n$ ) con  $\mu_H = 0.22$  eV, en las tres condiciones de operación de la célula solar: 1, cortocircuito; 2, máxima potencia y 3, circuito abierto. La línea discontinua representa el caso de equilibrio.

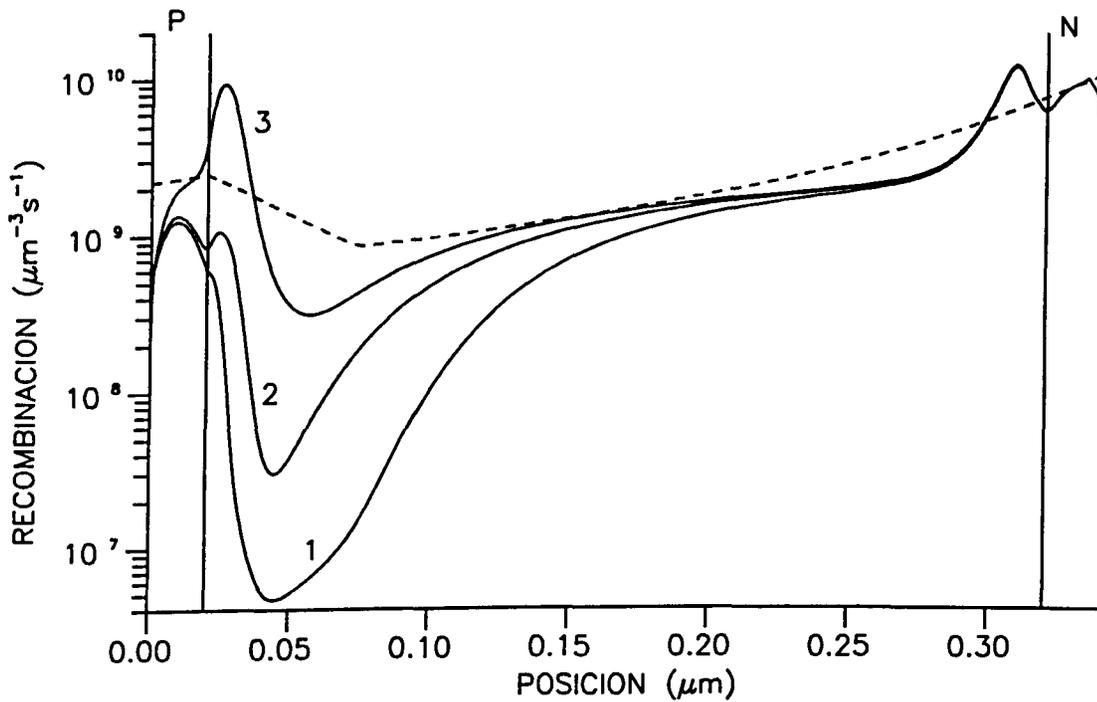


Fig. 7.16. Perfiles de velocidad de recombinación para el dispositivo de la fig. 7.15 en las tres condiciones de operación. La línea discontinua representa el perfil de generación de pares  $e-h$  (la luz incide a través de la zona  $n$ ).

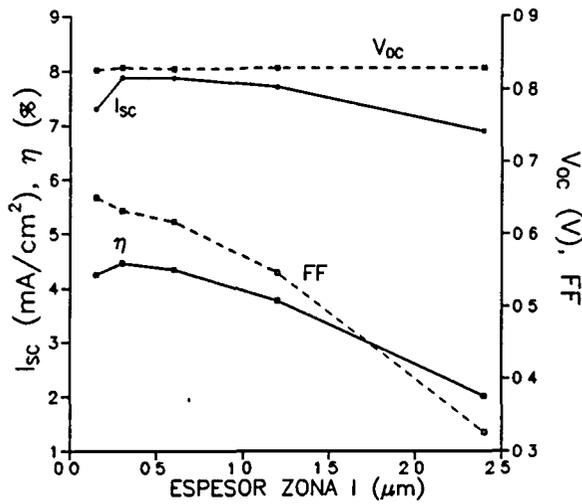


Fig. 7.17.

Parámetros fotoeléctricos calculados para la estructura p-i-n bajo iluminación AM1 en función del espesor de la zona intrínseca, según la descripción basada en el *modelo termodinámico* con  $\mu_H = 0.22$  eV.

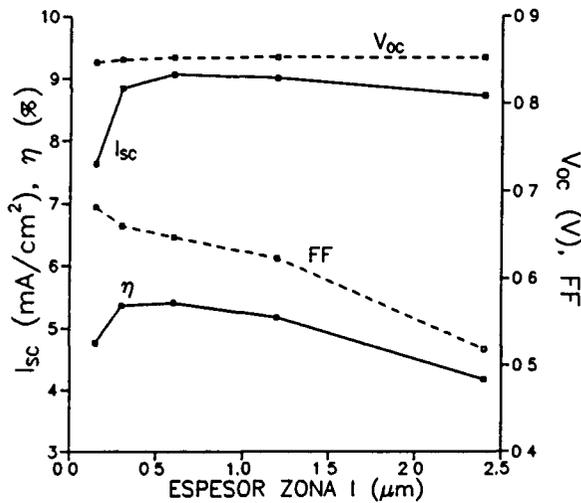


Fig. 7.18.

*Idem* que en la fig. 7.17, para la estructura p-i-n con  $\mu_H = 0.29$  eV.

Ahora, se observa como  $I_{sc}$  sólo aumenta con  $d_i$  para espesores relativamente pequeños ( $d_i < 0.5 \mu\text{m}$ ) y se mantiene prácticamente constante en un rango importante de espesores de zona  $i$  ( $0.5\text{-}1.5 \mu\text{m}$ ). Si se disminuye la concentración de centros de recombinación ( $D^0$ ) en la zona  $i$ , lo que puede conseguirse aumentando el valor del potencial químico del hidrógeno, se encuentra este mismo comportamiento, aunque el aumento de  $I_{sc}$  en el rango  $d_i < 0.5$  es más importante y el valor de *saturación* de  $I_{sc}$  obtenido para mayores espesores es superior al obtenido en el caso anterior (ver fig. 7.18, donde el valor de  $\mu_H$  se ha supuesto igual a 0.29 eV, lo que implica  $D^0 \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$  en el material intrínseco).

La débil dependencia de la intensidad en cortocircuito al aumentar el espesor de la zona  $i$  por encima de cierto valor crítico, presumiblemente podría atribuirse al carácter no uniforme del campo eléctrico en la célula p-i-n de a-Si:H, que se acentúa cuando se considera

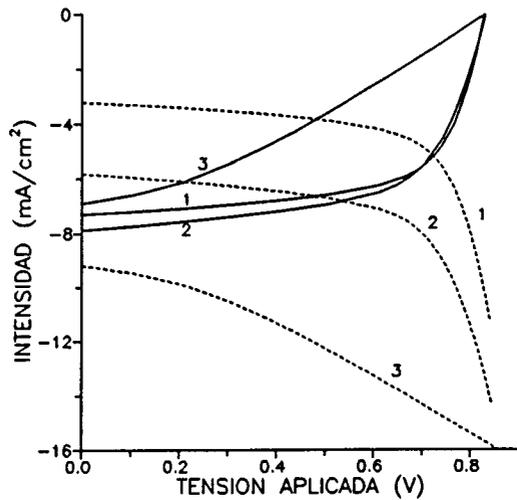


Fig. 7.19.

Característica V-I bajo iluminación AM1 de la estructura p-i-n descrita según el *modelo termodinámico* del DOS con  $\mu_H=0.22$  eV, para tres espesores de la zona *i*:

- 1: 0.15  $\mu\text{m}$
- 2: 0.60  $\mu\text{m}$
- 3: 2.40  $\mu\text{m}$

La línea discontinua representa la intensidad de recombinación.

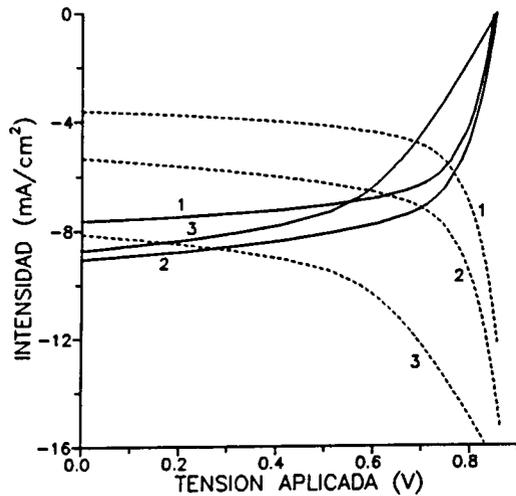


Fig. 7.20.

*Idem* que en la fig. 7.19, para la estructura p-i-n con  $\mu_H=0.29$  eV.

el *modelo termodinámico* del DOS (ver fig. 7.10). Las zonas realmente *activas* en la estructura p-i-n son las uniones *p-i* e *i-n* o, más concretamente, la región de la zona intrínseca próxima a la interfase *p-i* y la región próxima a la interfase *i-n*. En estas zonas el campo eléctrico es muy importante en comparación con el interior de la zona *i*, donde el campo es prácticamente nulo cuando se utiliza la descripción según el *modelo termodinámico*. (esto es tanto más cierto cuanto mayor es el espesor de la zona *i*). El aumento del espesor de la zona *i* sólo implica el aumento de las pérdidas por recombinación en el interior de dicha zona.

En las figuras 7.19 y 7.20 se muestran las características V-I y la *intensidad de recombinación* para los dos casos,  $\mu_H=0.22$  eV y  $\mu_H=0.29$  eV respectivamente, y para varios espesores de zona *i*. Obsérvese como la *intensidad de recombinación* en la condición

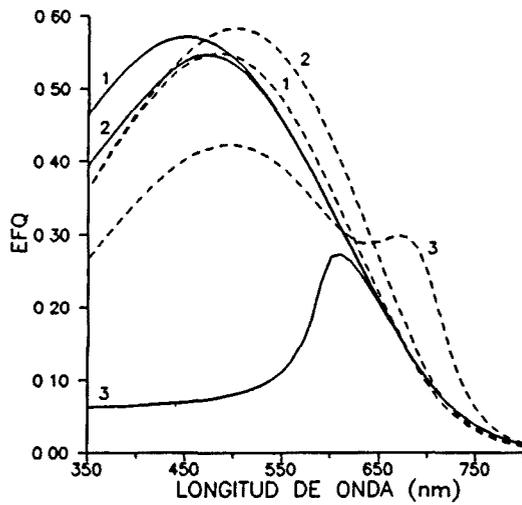


Fig. 7.21.

Eficiencia cuántica *externa* en oscuridad (línea continua) y bajo una iluminación AM1 de fondo (línea discontinua) de la estructura p-i-n con  $\mu_H=0.22$  eV, para tres espesores de la zona *i*:

- 1: 0.15  $\mu\text{m}$
- 2: 0.60  $\mu\text{m}$
- 3: 2.40  $\mu\text{m}$

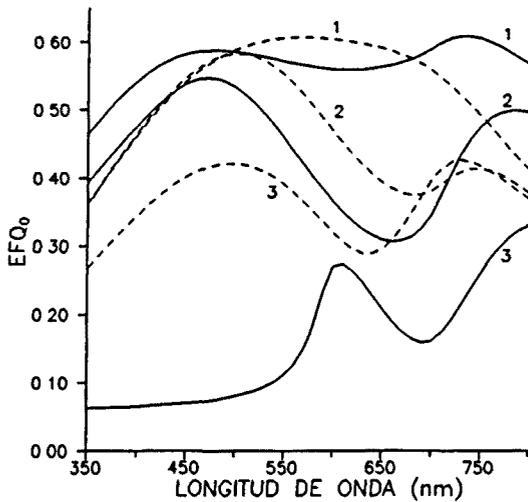


Fig. 7.22.

Eficiencia cuántica *interna* (normalizando por el flujo total de fotones absorbidos) correspondientes a las curvas de la figura 7.21.

$V=0V$  aumenta drásticamente con el espesor de la zona *i*. Podría comprobarse como dicho aumento está provocado exclusivamente por el aumento de la recombinación en el interior de la zona *i*. La recombinación en la zona *p* y en la interfase *p-i* (ver fig 7.9) no dependen del espesor de la zona *i*. También puede demostrarse como la evolución de la *intensidad de recombinación* con el potencial aplicado, que provoca la disminución del factor de forma de la célula solar al aumentar el espesor de zona *i*, está determinada básicamente por el aumento, con el potencial aplicado, de la recombinación en el interior de la zona *i*.

**Respuesta espectral:** En la figura 7.21 se han representado las curvas de eficiencia cuántica, con la iluminación AM1 de fondo y en oscuridad, para tres espesores de la zona *i* (0.15  $\mu\text{m}$ , 0.60  $\mu\text{m}$  y 2.40  $\mu\text{m}$ ). El cálculo se ha realizado para la célula definida con el valor más bajo del potencial químico del hidrógeno ( $\mu_H=0.22$  eV); podría comprobarse que

con  $\mu_H=0.29$  eV no aparecen diferencias significativas. En la figura 7.22 se muestran las curvas de eficiencia cuántica *interna*, obtenidas normalizando por el flujo total de fotones absorbidos y no el incidente.

Se observa la influencia importante de la iluminación de fondo en la respuesta de la célula. Cuando se analizó el funcionamiento de la célula solar según el *modelo convencional* del DOS, se comprobó que la iluminación sólo afectaba a la respuesta espectral cuando el espesor de la zona *i* era suficiente grande (superior a la micra). En aquel caso se relacionó la influencia de la iluminación con los cambios que ésta provoca en el estado de carga de los defectos y como consecuencia en los perfiles de carga y campo eléctrico. En la célula definida según el *modelo termodinámico* del DOS los efectos de la carga eléctrica asociada a los defectos en el perfil de campo eléctrico son todavía más importantes: por ejemplo, en oscuridad la carga atrapada en los defectos cerca de las interfaces *p-i* e *i-n* provoca un *apantallamiento* casi total del campo en el interior de la zona *i*; la iluminación modifica de forma sustancial el aspecto del campo eléctrico: aparece la inversión *anómala* en las zonas dopadas, el aumento del campo en la región de la zona *i* próxima a la interfase *p-i* y la disminución en la región próxima a la interfase *i-n*. Todo ello debería ayudar a comprender los complejos cambios que experimenta la respuesta espectral según se calcule en oscuridad o bajo iluminación, y la influencia que tienen los factores geométricos del dispositivo en estos cambios. Obsérvese por ejemplo, en las figuras 7.21 o 7.22, como, para espesores muy grandes de la zona *i*, la respuesta mejora en todo el rango espectral (350-800 nm) cuando el cálculo se realiza con la iluminación AM1 de fondo. Sin embargo, para pequeños espesores de zona *i* esta mejora sólo se produce para longitudes de onda larga<sup>4</sup>, es decir, para el caso de luz poco absorbente. Para longitudes de onda corta la respuesta disminuye al iluminar el dispositivo.

---

<sup>4</sup> De hecho, para longitudes de onda muy larga la eficiencia cuántica disminuye al iluminar el dispositivo. Esto sólo se aprecia claramente en la representación de la eficiencia cuántica interna (fig. 7.22); en las curvas de eficiencia cuántica *externa* el efecto queda enmascarado por la débil absorción óptica.

